

**Studentessa TRENTI ELENA**

**Matricola 145555**

**Lezione del 6/12/02**

**Ore 10.30 – 16.30**

**A. A. 2002 -2003**

**Corso di laurea in Scienze dell'architettura**

**Facoltà di Architettura**

**CORSO DI FISICA TECNICA**

**Docente Prof. Ing. Angelo Farina**

# SISTEMI CHIMICAMENTE OMOGENEI

## Gli stati di aggregazione della materia

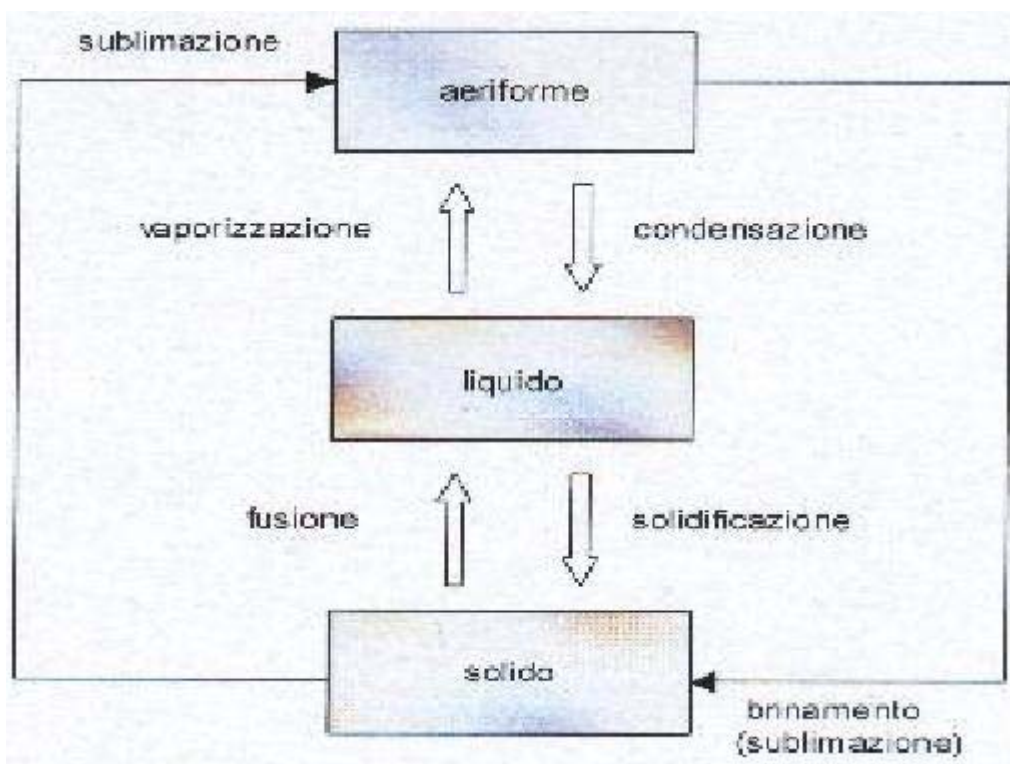
La materia che ci circonda può essere definita come tutto ciò che ha massa, che occupa spazio e che possiede energia. Essa è composta da aggregati di particelle ( atomi o molecole ).

La materia si presenta in tre diversi stati di aggregazione:

- ✓ SOLIDO
- ✓ LIQUIDO
- ✓ AERIFORME

a seconda che siano più o meno intense le forze di coesione che si esercitano tra molecola e molecola.

I passaggi da uno stato di aggregazione all'altro avvengono in maniera graduale e sono contraddistinti da nomi differenti.



*Fig. 1 Schema riassuntivo della nomenclatura utilizzata per indicare i vari cambiamenti di fase*

Infatti in determinate condizioni di temperatura e pressione la materia cambia stato di aggregazione assumendo in tal modo diverse caratteristiche chimico fisiche.

Fornendo calore ad una sostanza si accresce l'energia cinetica delle sue particelle che in tal modo riescono a vincere le forze di coesione e passano ( nella maggior parte dei casi ) a stati di aggregazione caratterizzati da una minore densità ( da solido a liquido, da liquido ad aeriforme ).

Sottraendo calore si ha una diminuzione dell'energia cinetica delle particelle che porta a stati di aggregazione caratterizzati da maggiore densità ( da aeriforme a liquido, da liquido a solido).

Passando poi da uno stato di aggregazione all'altro la materia può dare origine a stati intermedi:

- ✓ SOLIDO – LIQUIDO
- ✓ LIQUIDO – VAPORE
- ✓ SOLIDO – VAPORE

oppure può trasformarsi in energia cedendo o prelevando calore al sistema.

Bisogna sempre ricordarsi che materia ed energia non si creano e non si distruggono.

Il modo più semplice di studiare i cambiamenti di stato di aggregazione in termodinamica è considerare un sistema chimicamente omogeneo.

### **Cosa è un sistema chimicamente omogeneo**

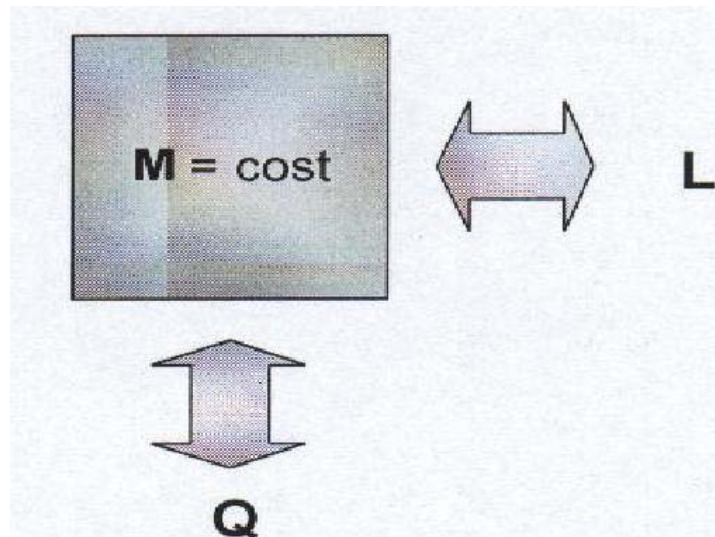
È fondamentale conoscere questi sistemi per avere una idea di come funzionano gli impianti di servizio ( come funzionano, ad esempio, tutti quegli impianti che fanno uso di fluidi per generare calore o lavoro ).

In chimica ed in fisica per sistema si intende la porzione più o meno grande di materia presa in esame e che si comporta come una unità per quanto riguarda il fenomeno considerato.

Ogni sistema chimico fisico è distinto da un altro che lo circonda e che si definisce ambiente. È proprio basandosi sui rapporti che il sistema stabilisce con l'ambiente che si può fare la seguente classificazione:

- SISTEMA APERTO: scambia con l'ambiente circostante sia energia ( chiaramente sotto forma di calore e lavoro ) sia materia;
- SISTEMA CHIUSO: scambia con l'ambiente che lo circonda solo energia ma non materia, ciò significa che la massa al suo interno si mantiene costante;
- SISTEMA ISOLATO: non scambia né materia né energia con l'ambiente. Si tratta di un sistema molto difficile da realizzarsi.

Un sistema chimicamente omogeneo è un sistema chiuso, al cui interno sono presenti sostanze chimicamente pure ( sostanze che hanno una composizione chimica costante ).



*Fig. 2 Sistema chiuso*

Un sistema chimicamente omogeneo può essere costituito da un liquido come acqua o alcool o da una sostanza allo stato aeriforme come ossigeno o azoto.

Vi sono casi in cui questi sistemi possono essere formati anche da miscele ( come l'aria, che può essere considerata omogenea con una certa approssimazione in quanto le proprietà dei gas che la compongono sono abbastanza simili).

Le sostanze pure pur mantenendo la stessa composizione chimica si presentano nelle diverse fasi.

Il sistema chimicamente omogeneo più studiato e che verrà analizzato in seguito è quello in cui la sostanza pura è costituita dall'acqua ( con l'avvertenza che quanto verrà detto per l'acqua vale

anche per tutte quelle sostanze pure che come lei crescono di volume nel passare dallo stato liquido a quello solido ).

Che l'acqua sia la sostanza pura più studiata è dovuto al fatto che essa è abbondantemente presente in natura, che il suo costo è praticamente irrisorio e che sono molto facili da ottenere le temperature che la portano allo stato solido o allo stato aeriforme ( generalmente a temperatura ambiente si trova allo stato liquido ). Essa come è ben noto può assumere ognuno dei tre stati fisici della materia:

- ✓ SOLIDO → GHIACCIO
- ✓ LIQUIDO → ACQUA
- ✓ GASSOSO → VAPORE O GAS D'ACQUA

Gli stati di aggregazione della materia sono comunemente chiamati anche fasi ed è lecito che si presentino anche in più di uno contemporaneamente.

Per descrivere le fasi di una sostanza in un sistema chimicamente omogeneo ( una volta che si è chiarito l'elemento ) si utilizzano tre grandezze:

- **PRESSIONE ASSOLUTA** indicata con  $p$  e misurata in Pascal
- **VOLUME SPECIFICO** indicato con  $v$  e misurato in  $m^3 / kg$
- **TEMPERATURA** intesa come temperatura assoluta ed indicata con  $T$  e misurata in Kelvin

Conoscendo i valori di queste tre grandezze è possibile definire lo stato termodinamico de sistema, inoltre partendo da queste è possibile determinare altre grandezze ( grandezze secondarie ricavabili da quelle primarie cioè da  $p, v, T$  ) quali:

- **ENTROPIA** (s)
- **ENTALPIA** (h)
- **ENERGIA INTERNA** (u)

## Diagrammi termodinamici

Considerato un sistema chimicamente omogeneo, definito un sistema tridimensionale di assi cartesiani ortogonali, è possibile riportare i valori di pressione, temperatura e volume specifico del sistema nella terna cartesiana XYZ.

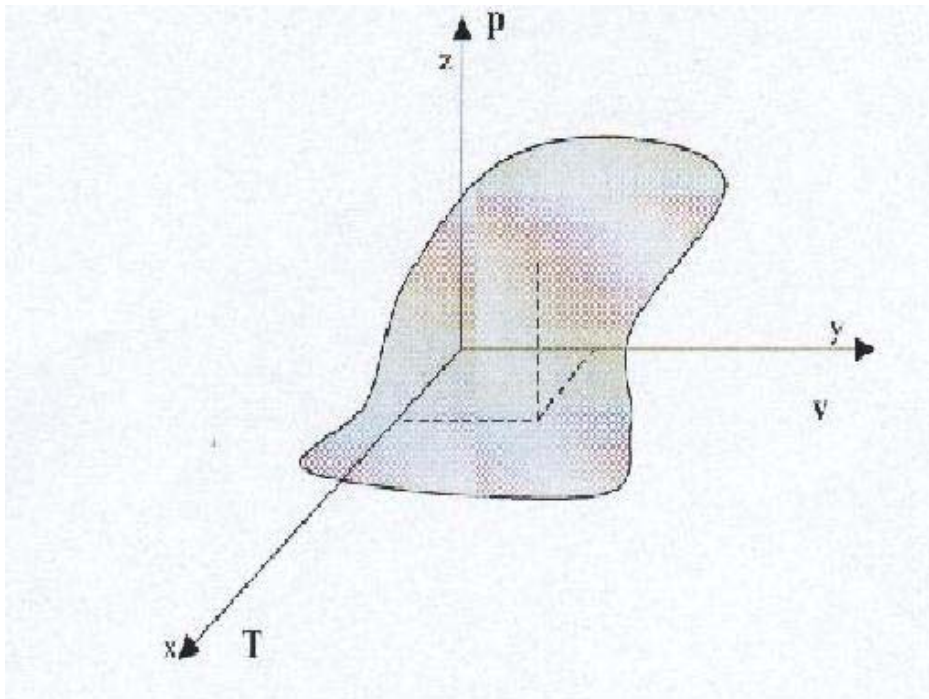
Sull'asse X riportiamo i valori del volume specifico;

Sull'asse Y riportiamo i valori della temperatura;

Sull'asse Z riportiamo i valori della pressione.

Ad ogni terna di valori  $p, v, T$  corrisponde un punto nella rappresentazione grafica.

Si ha in questo modo il diagramma termodinamico del sistema che è rappresentato da una superficie di complessità variabile i cui punti rappresentano ognuno un certo stato termodinamico.



*Fig. 3 Diagramma p-T-v*

In un sistema chimicamente omogeneo le grandezze  $p, v, T$  sono legate da una relazione chiamata FUNZIONE DI STATO che ne limita l'indipendenza. Conoscendo il numero delle grandezze indipendenti ed il loro valore è possibile ricavare tramite questa relazione il numero delle grandezze dipendenti.

Ciò che è interessante sapere è il numero minimo di grandezze indipendenti che mi occorrono per riuscire a descrivere compiutamente il sistema che si sta analizzando.

## Legge di GIBBS

La risposta a questo quesito è data dalla regola delle fasi nota anche come legge di Gibbs. Con questa regola si afferma che:

$$P = M + 2 - F$$

Con varianza  $P$  si intende il numero delle grandezze indipendenti ( che può assumere un valore qualsiasi ).

Con  $M$  si intende il numero di componenti chimici del sistema.

Con  $F$  si intende il numero delle fasi presenti nel sistema.

Sfruttando questa legge in un sistema chimicamente omogeneo si può verificare uno dei seguenti casi:

- **2 GRANDEZZE INDIPENDENTI:** il sistema formato da una sostanza pura si trova in un solo stato di aggregazione, sia esso solido, liquido o aeriforme.  
$$P = 1 + 2 - 1 = 2$$
Due grandezze come pressione e temperatura sono fra loro indipendenti e permettono di determinare la terza, il volume ( in funzione delle altre due ).
- **1 GRANDEZZA INDIPENDENTE:** nel sistema coesistono due fasi e sono in equilibrio, cioè  $P = 1$ . Pressione e temperatura non sono più indipendenti fra loro. Una volta che si abbia fissata la prima la seconda è univocamente determinata.
- **0 GRANDEZZE INDIPENDENTI:** è il caso limite, le tre fasi coesistono, si ha che  $P = 0$ . Non ho più gradi di libertà ed il punto è univocamente determinato sul diagramma termodinamico rappresentato dal punto triplo. Quando ci si trova in una situazione di questo tipo i valori di pressione, temperatura e volume sono noti. È da ricordare

che questi valori differiscono in base alla sostanza che si analizza.

È quindi possibile sintetizzare il legame esistente tra il numero di fasi ed il numero di variabili nel seguente modo:

Numero di variabili per descrivere il sistema	Numero di fasi presenti nel sistema	Presentazione nel diagramma (vedi Fig. 4)
2	UNA FASE	Parti di piano
1	DUE FASI	Tratti di linee
0	TREFASI	Un solo punto

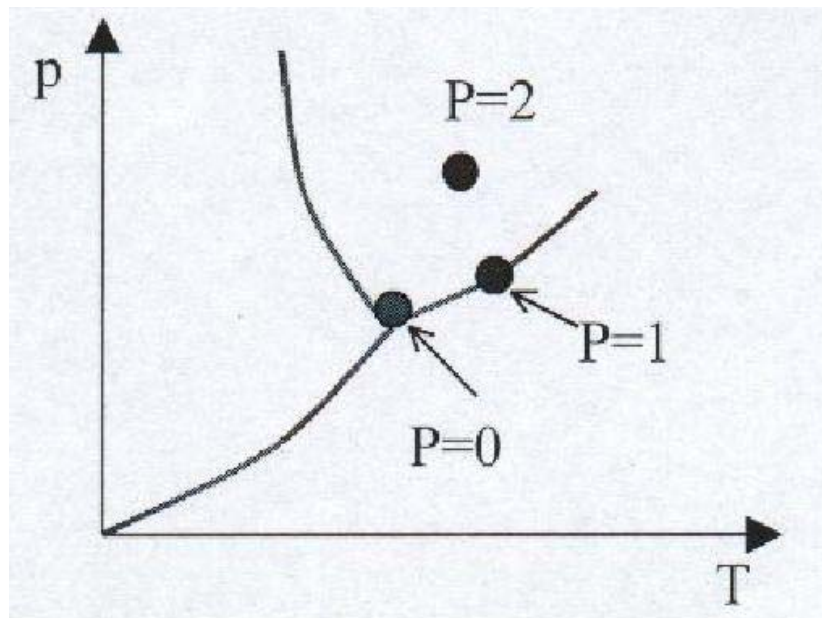


Fig. 4: diagramma  $(p,T)$  rappresentante il numero di fasi

Si può quindi affermare che per un sistema ad una componente ed a una fase che si trova in una condizione di equilibrio esiste sicuramente una equazione che lega tra loro le coordinate termodinamiche pressione, volume specifico e temperatura.

## Il diagramma termodinamico dell'acqua

Dato che il cambiamento fisico di una sostanza può essere descritto da un diagramma termodinamico. Prendiamo ora in considerazione quello dell'acqua. Risulta evidente che, contrariamente a quanto accade per la maggior parte delle sostanze, questa aumenta di volume nel passaggio dalla fase liquida a quella solida e che la fusione avviene a temperature tanto più basse quanto maggiori sono le pressioni.

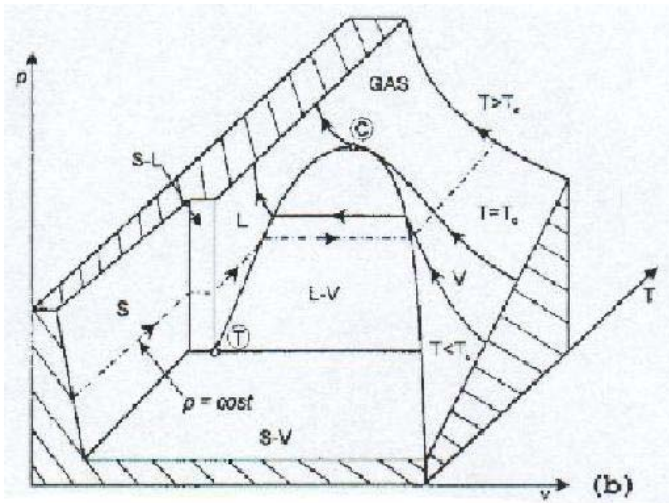


Fig. 5

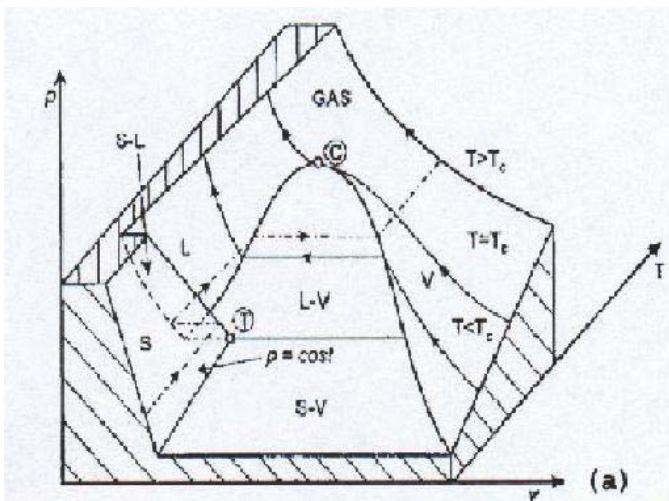


Fig. 6

La Fig. 5 rappresenta il comportamento dell'acqua.

La Fig. 6 descrive il comportamento della maggior parte delle sostanze ( come ad esempio l'olio ).

Si ricorda che per motivi di rappresentazione il diagramma risulta abbastanza modificato ( non in scala lineare ).

Come si può osservare dalla Fig. 5 la superficie del diagramma dell'acqua è molto complessa. Per ricavare informazioni utili si ricorre alla proiezione nella direzione degli assi su dei piani ausiliari.

### Proiezione sul piano p-v

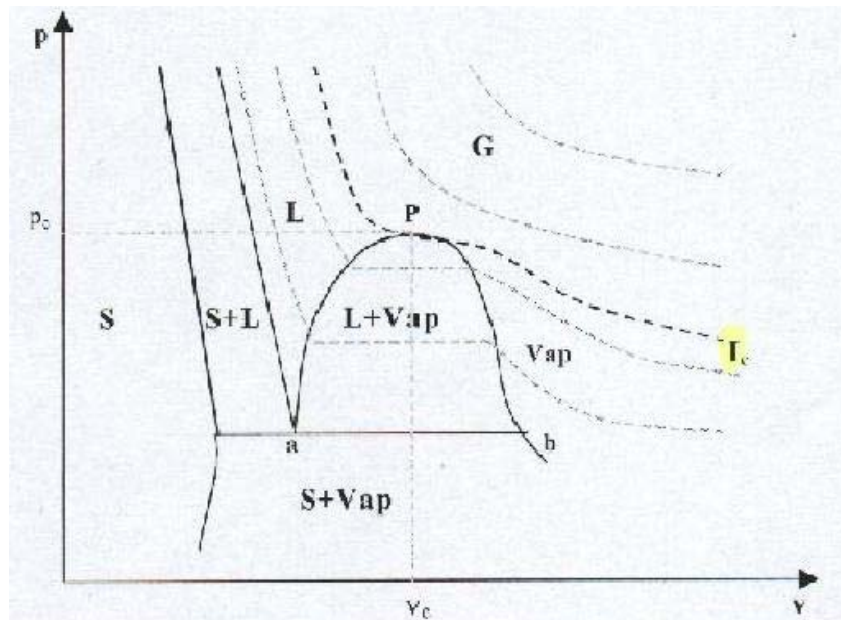


Fig. 7 Diagramma p-v dell'acqua

Anche in questo caso come pure nei successivi, le proiezioni del diagramma tridimensionale sui diversi piani non hanno una scala lineare ma vengono deformate al fine di rendere più facile ed immediatamente comprensibile la lettura dell'andamento delle varie curve.

Proiettando il diagramma in direzione delle temperature otteniamo grafici dalla caratteristica forma a campana che avranno in ascissa il volume specifico ed in ordinata la pressione.

Se si analizza il diagramma p-v si possono individuare:

- le zone contrassegnate con S, L, G e Vap che rappresentano le superfici del diagramma che indicano lo stato solido, liquido ed aeriforme dell'acqua;
- zone in cui coesistono due fasi in equilibrio. Queste regioni sono:
  - S + L = solido – liquido

- $S + \text{Vap}$  = solido - vapore
  - $L + \text{Vap}$  = liquido - vapore
- La linea che lega i punti a e b costituisce la linea di intersezione di due regioni bifase, si tratta dunque di una linea bifase lungo la quale le fasi solido, liquido e aeriforme coesistono.

Avendo riassunto un diagramma tridimensionale in due dimensioni abbiamo perso una informazione, quella della temperatura. Tale parametro viene rappresentato graficamente attraverso una serie di curve con tendenza parabolica dette isoterme, sulle quali la temperatura è costante. Osservando tali curve da sinistra verso destra notiamo nella fase liquida un andamento quasi verticale. Nella zona liquido vapore le isoterme sono caratterizzate anche da pressione costante e pertanto sono rappresentate da segmento paralleli all'asse delle ascisse. Nella fase gassosa presentano nuovamente un andamento parabolico.

In particolare osserviamo l'isoterma  $I_c$  chiamata isoterma critica sulla quale la temperatura 647 K, detta temperatura critica  $t_c$  il punto P dell'isoterma critica prende il nome di PUNTO CRITICO in cui lo stato dell'acqua è definito dai tre valori critici  $t_c$ ,  $v_c$  ( volume critico ),  $p_c$  ( pressione critica ).

Il punto P divide la campana di Andrews, che descrive gli stati fisici in cui coesistono liquido e vapore, in due parti:

- Quella di sinistra detta CURVA LIMITE INFERIORE rappresenta la fase di solo liquido o vapor saturo;
- L'altra, detta CURVA LIMITE SUPERIORE, definisce lo stato di vapore o vapor saturo secco

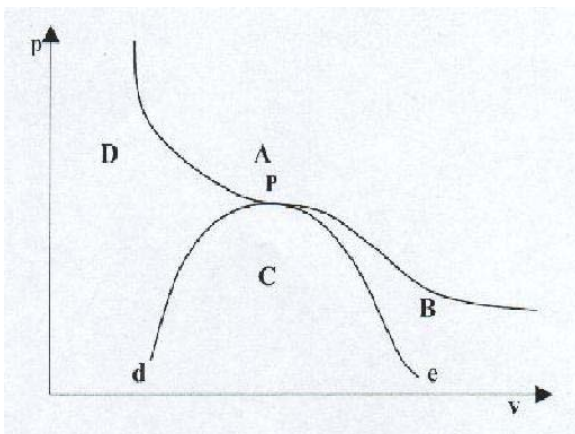


Fig. 8

L'isoterma critica e la curva di Andrews dividono il piano p-v in diverse regioni, a ciascuna delle quali corrisponde uno stato fisico differente ( Fig. 8 ).

- ✓ La parte A, situata al di sopra dell'isoterma critica è la regione dei gas: nessuna pressione, per quanto elevata, può provocare la liquefazione dell'aeriforme ( in questo caso dell'acqua ) che si trovi in tale stato. L'isoterma critica separa la zona dei vapori dalla zona dei gas. Inoltre man mano che ci si allontana da essa si va verso la curva dei GAS PERFETTI.
- ✓ La parte B situata al di sotto dell'isoterma critica e alla destra della curva di Andrews è la regione de VAPORI NON SATURI: la temperatura del vapore dell'acqua può essere diminuita, entro certi limiti, senza che si verifichi la liquefazione.
- ✓ La zona C al di sotto della curva di Andrews è la regione dei VAPORI SATURI: ogni diminuzione di temperatura provoca la liquefazione.
- ✓ La zona D sotto l'isoterma critica e alla sinistra della curva di Andrews è la regione dei liquidi sottoraffreddati

## Diagramma p-t

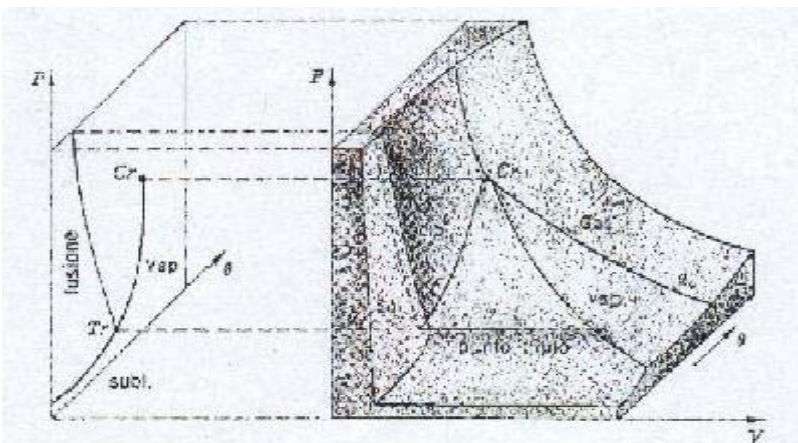
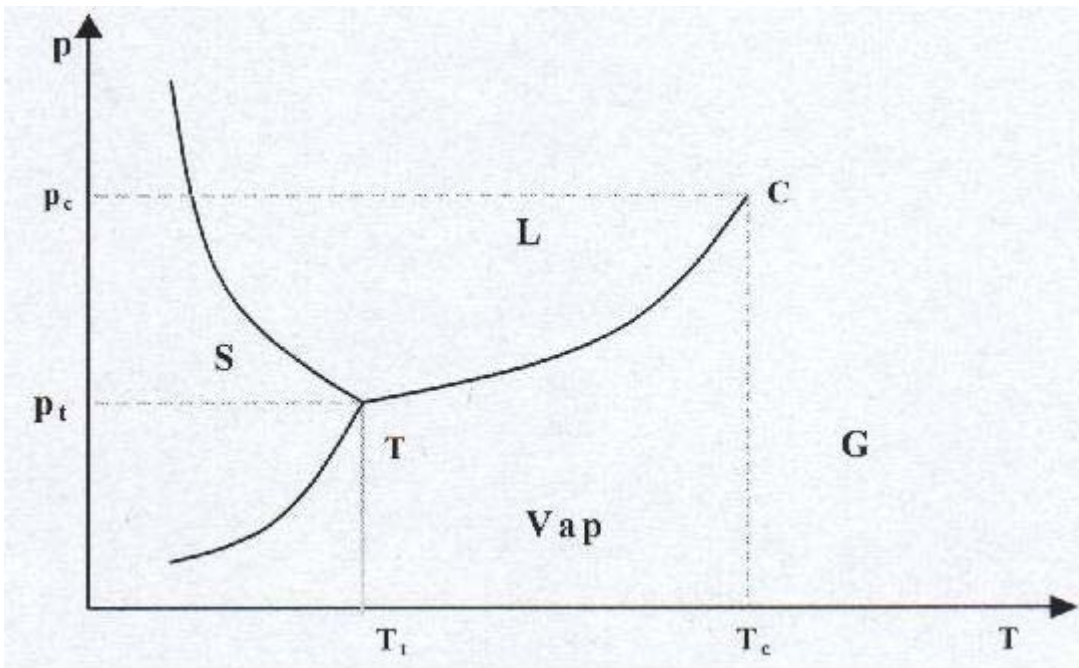


Fig. 9 passaggio da un grafico tridimensionale ad uno bidimensionale

Proiettiamo il nostro diagramma lungo l'altra dimensione, quella del volume specifico.



*Fig. 10 Grafico p-T dell'acqua*

Le tre curve sono chiamate CURVE D'EQUILIBRIO e rappresentano i passaggi tra i vari stati di aggregazione dell'acqua. Inoltre si incontrano in un punto chiamato PUNTO TRIPLO nel quale coesistono tutti e tre gli stati:

- ✓ Solido
- ✓ Liquido
- ✓ Aeriforme.

Del punto triplo per convenzione si conosce la temperatura:

- $T_t = 0,01 \text{ } ^\circ\text{C}$
- $P_t = 611 \text{ Pa}$

Volendo calcolare il numero delle grandezze indipendenti nel caso del punto triplo si ha che

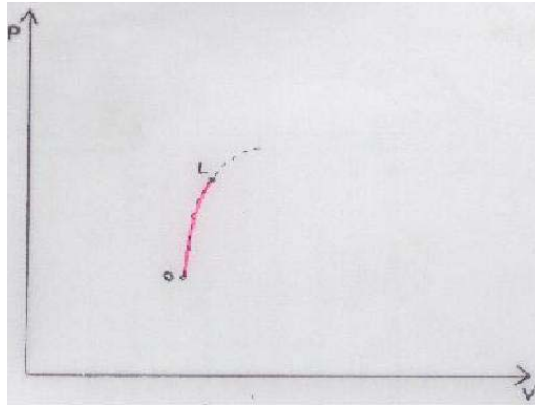
$$P = 1 + 2 - 3 = 0$$

Il punto C invece è il punto di temperatura critica oltre il quale l'acqua ha un comportamento molto simile a quello dei gas ideali.

Vediamo ora le espressioni di:

- $u$  = energia interna specifica della miscela;
- $h$  = entalpia specifica della miscela;
- $s$  = entropia specifica della miscela;

lungo la **curva limite inferiore**.



In questo caso ci sposteremo sempre dal punto 0 al punto  $l$ .

## L'ENERGIA INTERNA

La variazione dell'energia interna è

$$u_l - u_0 = \int_0^l du = \int_0^l dq - \int_0^l p dv = \quad (1)$$

Poichè  $ds = \frac{dq}{T}$  allora  $dq = Tds$

Sostituendo nella (1) si ottiene:

$$\int_0^l dq - \int_0^l p dv = \int_0^l T ds - \int_0^l p dv \quad (2)$$

Definiamo ora un'altra grandezza: il CALORE SPECIFICO lungo la curva limite inferiore

$$C_l = \frac{dQ}{dT} = \frac{Tds}{dT}$$

Da cui  $Tds = C_v \cdot dT$

Sostituendo in (2) si ha:

$$\int_0^{\ell} Tds - \int_0^{\ell} p dv = \int_0^{\ell} C_v dT - \int_0^{\ell} p dv \quad (3)$$

→N.B.  $C_v$  dipende ovviamente dalla temperatura  
Lungo tale curva (come ben visibile dal grafico) abbiamo però temperature differenti. Occorre allora definire un calore specifico intermedio.

$$\bar{C}_v = \frac{1}{T_1 - T_0} \int_0^{\ell} C_v dT$$

Ma allora

$$\int_0^{\ell} C_v dT = \bar{C}_v (T_{\ell} - T_0)$$

Eseguendo l'ultima sostituzione da (3) applicando i risultati ottenuti si consegue che:

$$\int_0^{\ell} C_v dt - \int_0^{\ell} p dv = \bar{C}_v (T_{\ell} - T_0) - \int_0^{\ell} p dv = \bar{C}_v (T_{\ell} - T_0) - p \int_0^{\ell} dv \quad (4)$$

Poiché la curva limite inferiore si presenta molto ripida potremmo dire quasi verticale ne risulta che il termine:

$$\int_0^{\ell} dv$$

si può considerare trascurabile.

Si può allora concludere che:

$$u_{\ell} - u_0 = \bar{C}_v (T_{\ell} - T_0) \quad (5)$$

Se si sceglie poi 0 in modo tale che  $u_0 = 0$  si ottiene la seguente:

$$u_{\ell} = \overline{C_{\ell}} (T_{\ell} - T_0) \quad (6)$$

**ATTENZIONE!!!:**

$T_{\ell} - T_0$  è una differenza perciò è possibile lasciare le temperature anche in gradi centigradi. In altre formule che si incontreranno successivamente si potranno però incontrare anche dei rapporti fra temperature, caso in cui è assolutamente necessario passare tutte le temperature in gradi Kelvin.

A tal proposito si ricorda che per ottenere i gradi Kelvin si utilizza la formula:

$$k = 273,15 + ^{\circ}\text{C}$$

## L'ENTALPIA

L'entalpia e l'energia interna presentano 2 formule analoghe (anche per quanto riguarda l'entalpia come per l'energia interna è possibile utilizzare i gradi centigradi).

$$h_{\ell} - h_0 = \overline{C_{\ell}} (T_{\ell} - T_0) \quad (7)$$

## L'ENTROPIA

La variazione dell'entropia è

$$s_{\ell} - s_0 = \int_0^{\ell} ds \quad (8)$$

conoscendo che

$$Tds = c_{\ell} dT$$

si può ricavare che

$$ds = C_{\ell} \frac{dT}{T}$$

Sostituendo così in (8):

$$\int_0^{\ell} ds = \int_0^{\ell} C_{\ell} \frac{dT}{T} = C_{\ell} \int_0^{\ell} \frac{1}{T} dT$$

risolvendo l'integrale

$$\begin{aligned} C_{\ell} \int_0^{\ell} \frac{1}{T} dt &= C_{\ell} \left[ \ln T \right]_{T_0}^{T_{\ell}} = C_{\ell} \left[ \ln T_{\ell} - \ln T_0 \right] = \\ &= C_{\ell} \ln \frac{T_{\ell}}{T_0} \end{aligned}$$

allora si conclude che:

$$s_{\ell} - s_0 = C_{\ell} \ln \frac{T_{\ell}}{T_0} \quad (9)$$

**ATTENZIONE!!!:**

ci troviamo ora davanti ad un caso in cui di presenta un rapporto tra temperature e non più una differenza. In questo caso è assolutamente necessario utilizzare i gradi Kelvin.

RIASSUMENDO:

$$u_l - u_0 = \bar{C}_l (T_l - T_0)$$

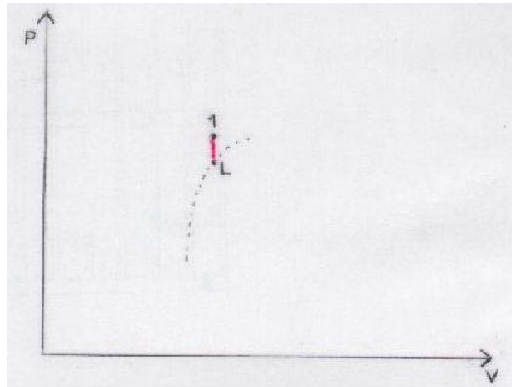
$$h_l - h_0 = \bar{C}_l (T_l - T_0)$$

$$s_l - s_0 = \bar{C}_l \ln \frac{T_l}{T_0}$$

Vediamo ora le espressioni di:

- $v$  = volume specifico della miscela;
- $u$  = energia interna specifica della miscela;
- $h$  = entalpia specifica della miscela;
- $s$  = entropia specifica della miscela;

nella **zona dei liquidi sottoraffreddati**.



In questo caso ci sposteremo sempre dal punto  $l$  al punto 1.

Se il punto di partenza è  $l$  ed il punto di arrivo è 1 significa che ci si sta muovendo su di una **retta verticale**. Tale fatto ci indica che il **volume è costante**.

## **L'ENERGIA INTERNA**

La variazione dell'energia interna è

$$u_1 - u_l = \int_l^1 du = \int_l^1 dq - \int_l^1 p dv = \quad (10)$$

Ma

$$\int_{\ell}^1 p dv$$

**è nullo** in quanto (come sopra segnalato in rosso) NON VI E' VARIAZIONE DI VOLUME. (Nel caso precedente invece il termine

$$\int_0^{\ell} dv$$

era stato considerato trascurabile in quanto la curva era molto ripida e poteva essere considerata quasi verticale).

Inoltre poiché

$$ds = \frac{dq}{T}$$

allora  $dq = dsT$

sostituendo in (10) si ottiene:

$$\int_{\ell}^1 dq = \int_{\ell}^1 T ds \quad (11)$$

in quanto

$$ds = C_v \frac{dT}{T}$$

si ricava che

$$T ds = C_v dT$$

è allora possibile sostituire in (11)

$$\int_{\ell}^1 T ds = \int_{\ell}^1 C_v dT = C_v \int_{\ell}^1 dT$$

Ma l'integrale

$$\int_{\ell}^1 dT$$

è nullo (considerare la temperatura costante è esattamente la stessa cosa che considerare il volume costante).

Nello spostarci da  $\ell$  a 1 ci stiamo praticamente muovendo su una isoterma e visto che la isoterma è molto ripida la variazione di temperatura è nulla o praticamente nulla.

Possiamo allora concludere che:

$$u_1 - u_\ell = 0 \quad (12)$$

## L'ENTALPIA

La variazione di entalpia è

$$h_1 - h_0 = \int_{\ell}^1 dh = \int_{\ell}^1 dq + \int_{\ell}^1 v dp \quad (13)$$

poiché per il Primo Principio della Termodinamica

$$dh = dq + p dv$$

e si sa

$$dq = T ds$$

si ottiene sostituendo in (13)

$$\int_{\ell}^1 dq + \int_{\ell}^1 v dp = \int_{\ell}^1 T ds + \int_{\ell}^1 v dp$$

utilizzando l'espressione

$$T ds = C_v dT$$

si ha che

$$\int_{\ell}^1 T ds + \int_{\ell}^1 v dp = \int_{\ell}^1 C_v dT + \int_{\ell}^1 v dp = \bar{C}_v \int_{\ell}^1 dT + \int_{\ell}^1 v dp$$

Ma poiché ci stiamo muovendo su una retta che è quasi verticale, l'integrale

$$\int_{\ell}^1 dT$$

è nullo. Ma poiché anche il valore del volume specifico è piccolissimo, è possibile trascurarlo. Si ha così che anche l'integrale

$$\int_{\ell}^1 v dp$$

è nullo.

Infatti

$v$  = volume specifico

$$v = \frac{V}{m}$$

se  $1 \text{ kg} = 1 \ell = 1 \text{ dm}^3 = 10^{-3} \text{ m}^3$

$$v = \frac{10^{-3} \text{ m}^3}{1 \text{ kg}} = 10^{-3} = 0,001$$

In conclusione tornando all'entalpia:

$$h_{\ell} - h_0 = 0$$

## L'ENTROPIA

La variazione di entropia è

$$s_1 - s_{\ell} = \int_{\ell}^1 ds = \int_{\ell}^1 C_v \frac{dT}{T} = C_v \int_{\ell}^1 \frac{dT}{T}$$

Poichè come spiegato sopra la variazione di velocità è nulla allora l'integrale

$$\int_{1}^{\prime} \frac{dT}{T} = 0$$

Allora anche

$$s_1 - s_{\prime} = 0$$

RIASSUMENDO:

$$h_{\prime} - h_0 = 0$$

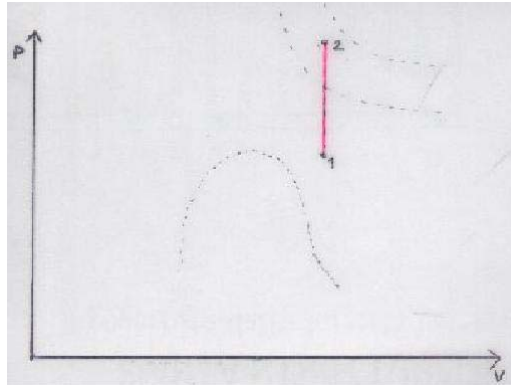
$$s_1 - s_{\prime} = 0$$

$$u_1 - u_{\prime} = 0$$

Vediamo ora le espressioni di:

- $v$  = volume specifico della miscela;
- $u$  = energia interna specifica della miscela;
- $h$  = entalpia specifica della miscela;
- $s$  = entropia specifica della miscela;

nella **zona dei gas perfetti**.



Caratteristica dell'andamento delle curve della zona dei gas perfetti è che

$$p \cdot V = \text{costante}$$

Inoltre l'andamento delle curve nella zona dei gas perfetti è quello dell'iperbole equilatera.

Perciò le curve sono date dall'espressione:

$$p \cdot V = \text{costante}$$

da cui

$$p = C \frac{1}{V}$$

Possiamo sicuramente dire che tali iperboli si trovano al di sopra della temperatura critica, anzi

$$T > 2T_c$$

I GAS PERFETTI seguono la regola:

$$V_m = R_0 T$$

$V_m$  è il volume molare ( il volume di una mole )

$T$  è la temperatura e va assolutamente espressa in kelvin

$$R_0 = 8314 \text{ J} / \text{kgmol}$$

Vediamo allora come portare la formula in una forma più corretta per l'impiego che ora ci interessa.

Se moltiplichiamo ambo i membri per una stessa quantità l'espressione non cambia. Moltiplichiamo per n.

$n$  = numero delle moli

$$n p V_m = R_o T n$$

Tale espressione è equivalente a

$$P V = n R_o T$$

A sua volta equivalente a

$$P V = R T$$

Con R costante specifica del gas utilizzato.

Da tale espressione ricavo che

$$\frac{p}{T} = \frac{R}{v} \quad (14)$$

## **L' ENERGIA INTERNA ed ENTALPIA**

Nel caso dei gas perfetti l'energia interna è una funzione che dipende dalla temperatura

$$u = u (T)$$

Recuperiamo ora il Primo Principio della Termodinamica scritto in forma entalpica

$$h = u + v p = u (T) + R T$$

da ciò deduciamo che non solo l'energia interna ma anche l'entalpia è una funzione che dipende dalla temperatura.

Dalle lezioni precedenti ricordiamo due formule generali:

$$C_v = \frac{\partial u}{\partial T} \quad \Bigg|_{v_{\text{cost}}}$$

$$C_p = \left. \frac{\partial h}{\partial T} \right|_{p_{\text{cost}}}$$

Poiché l'energia interna e l'entalpia dipendono solo da T si può scrivere:

$$C_v = \left. \frac{du}{dT} \right|_{v_{\text{cost}}}$$

$$C_p = \left. \frac{dh}{dT} \right|_{p_{\text{cost}}}$$

Da cui

$$du = C_v dT = u_2 - u_1$$

$$dh = C_p dT = h_2 - h_1$$

da cui si ottiene che

$$du = C_v dT \rightarrow u_2 - u_1 = \overline{C_v} (T_2 - T_1)$$

$$dh = C_p dT \rightarrow h_2 - h_1 = \overline{C_p} (T_2 - T_1)$$

Perciò

$$u_2 - u_1 = \int_1^2 du = \int_1^2 C_v dT = \overline{C_v} \int_1^2 dT = \overline{C_v} [T_2 - T_1]$$

$$h_2 - h_1 = \int_1^2 dh = \int_1^2 C_p dT = \overline{C_p} \int_1^2 dT = \overline{C_p} [T_2 - T_1]$$

## L' ENTROPIA

Sappiamo ormai bene che

$$ds = \frac{dq}{T}$$

allora  $dq = dsT$

poichè  $du = dq - pdv$

si ottiene  $du = Tds - pdv$

volendo recuperare ds  $Tds = du + pdv$

da cui  $ds = \frac{du}{T} + \frac{p}{T} dv$

L'espressione (14) propria dei gas perfetti

$$\frac{p}{T} = \frac{R}{v}$$

permette di ottenere

$$ds = \frac{du}{T} + \frac{R}{v} dv$$

ricordando che  $du = C_v dT$

si ha che

$$ds = C_v \frac{dT}{T} + \frac{R}{v} dv$$

Risolvendo l'integrale

$$\begin{aligned}
 s_2 - s_1 &= \int_1^2 ds = \int_1^2 C_v \frac{1}{T} dT + \int_1^2 R \frac{1}{v} dv = \\
 &= C_v \int_1^2 \frac{1}{T} dT + R \int_1^2 \frac{1}{v} dv = \\
 &= C_v \left[ \ln T \right]_{T_1}^{T_2} + R \left[ \ln v \right]_{v_1}^{v_2} =
 \end{aligned}$$

$$s_2 - s_1 = C_v \left[ \ln T_2 - \ln T_1 \right] + R \left[ \ln v_2 - \ln v_1 \right] =$$

$$\mathbf{s_2 - s_1 = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{v_2}{v_1}}$$

L'entropia può essere ricavata non solo a partire dall'energia interna ma anche dall'entalpia. Vediamo ora come:

$$dh = dq + v dp$$

ma l'entalpia può venire anche espressa da

$$dh = T ds + v dp$$

dividendo ambo i membri per T si ha:

$$\frac{dh}{T} = \frac{T ds}{T} + \frac{v dp}{T}$$

Sempre ricordando l'espressione (14)

$$ds = \frac{dh}{T} + \frac{R}{T} dp$$

Poiché  $dh = C_p dT$

$$ds = \frac{C_p dT}{T} + \frac{R}{T} dp$$

Risolvendo l'integrale

$$s_2 - s_1 = \int_1^2 ds = \int_1^2 C_p \frac{1}{T} dT - \int_1^2 R \frac{1}{p} dp =$$

$$= C_p \int_1^2 \frac{1}{T} dT - R \int_1^2 \frac{1}{p} dp =$$

$$= C_p \left[ \ln T \right]_{T_2}^{T_1} - R \left[ \ln p \right]_{p_2}^{p_1} =$$

$$s_2 - s_1 = C_p \left[ \ln T_2 - \ln T_1 \right] - R \left[ \ln p_2 - \ln p_1 \right] =$$

$$s_2 - s_1 = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{p_2}{p_1}$$

RIASSUMENDO:

$$u_2 - u_1 = \int_1^2 du = \int_1^2 C_v dT = C_v \int_1^2 dT = C_v [T_2 - T_1]$$

$$h_2 - h_1 = \int_1^2 dh = \int_1^2 C_p dT = C_p \int_1^2 dT = C_p [T_2 - T_1]$$

$$s_2 - s_1 = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{v_2}{v_1}$$

$$s_2 - s_1 = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{p_2}{p_1}$$