

Trasformazioni isoterme dei fluidi reali

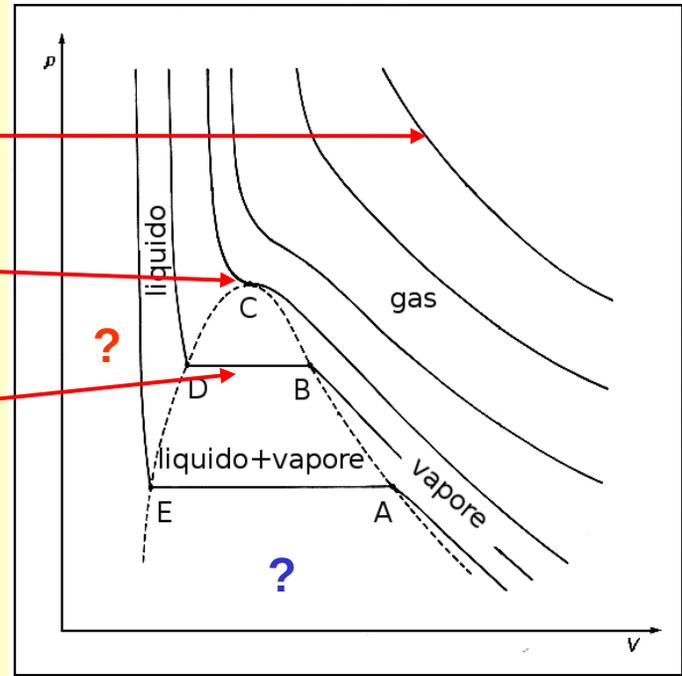
Per un **gas perfetto**: trasformazioni isoterme -> rami di iperbole nel diagramma di Clapeyron

Per un **fluido reale**:

-iperboli solo per alte temperature

-flesso orizzontale:
punto critico, isoterma critica

-tratto orizzontale:
coesistenza liquido-vapore saturo,
pressione di vapor saturo
(dipende solo da t)



Si individuano quindi 4 zone

- zona del gas (isoterme al di sopra di quella critica)
- zona del vapore non saturo tra isoterma critica e curva ABC
- zona del liquido e vapore saturo in equilibrio: sotto la linea ABCDE
- zona del liquido delimitata da isoterma critica e tratto CDE

Valori tipici dei parametri critici

	Θ_c (K)	p_c (bar)	v_c (dm ³ /kg)
H ₂	33.3	13	32
O ₂	155	51	2.3
CO ₂	304	74	2.1
H ₂ O	647	221	3.1

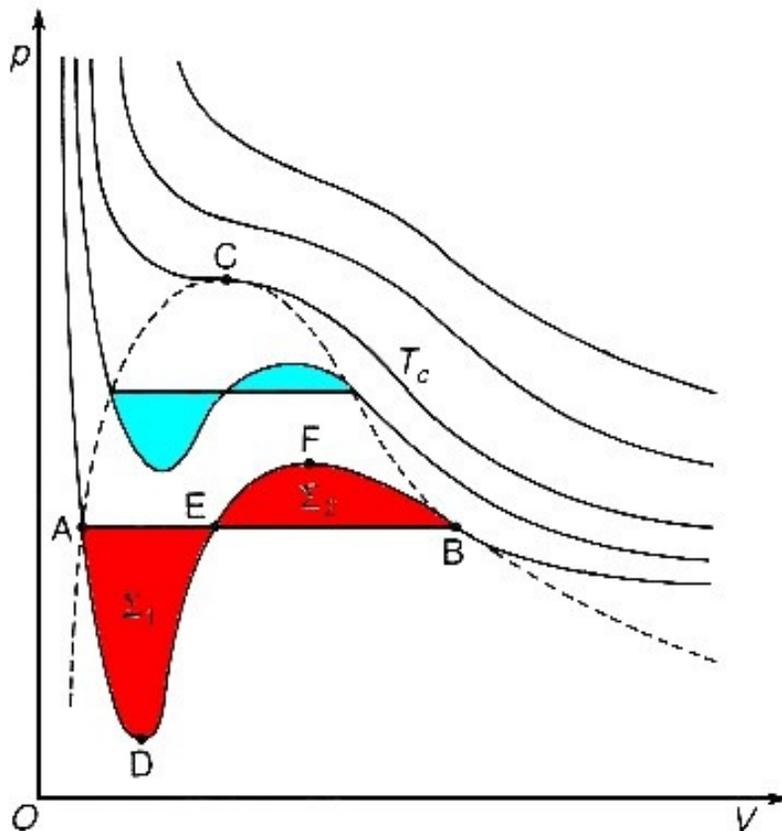
Trasformazioni isoterme dei fluidi reali

L'equazione di stato del **gas perfetto** fallisce nel riprodurre l'andamento ottenuto per i gas reali.

Un risultato migliore si ha con l'equazione di Van der Waals

$$(p + a/v^2)(v-b) = R' \Theta$$

con v volume molare e R' nuovo valore della costante, ora dipendente dal singolo gas reale (a/v^2 dovuto ad attrazione molecolare che produce sovra-pressione, b a volume molecolare)



Equazione di terzo grado in v con 1 soluzione reale se $\Theta > \Theta_c$ e 3 soluzioni reali se $\Theta < \Theta_c$ (con aree $\Sigma_1 = \Sigma_2$)

a , b e R' sono correlati ai parametri critici dalle relazioni (ottenibili imponendo $\partial p/\partial v=0$, $\partial^2 p/\partial v^2=0$ per $p = p_c$, $v = v_c$ e $\Theta = \Theta_c$)

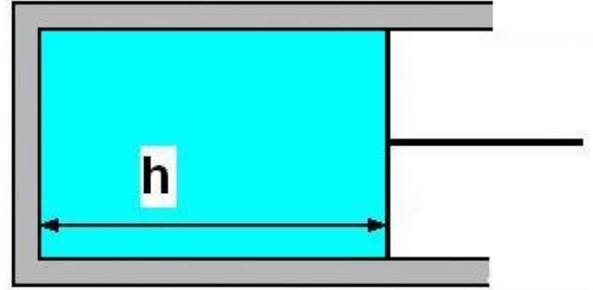
$$a = 3 p_c v_c^2$$

$$b = v_c / 3$$

$$R' = 8 p_c v_c / 3 \Theta_c$$

Lavoro nelle trasformazioni quasi statiche

Consideriamo un fluido contenuto in cilindro chiuso da un pistone scorrevole, di area A e distante h dalla base:
in uno spostamento infinitesimo quasi statico del pistone dh il lavoro compiuto dalle forze di pressione del fluido agenti sul pistone è dato da:



$$\delta L = pA dh = p dV \quad (1)$$

$\delta L > 0$ espansione

$\delta L < 0$ compressione

La (1) ha validità generale per le trasformazioni quasi statiche

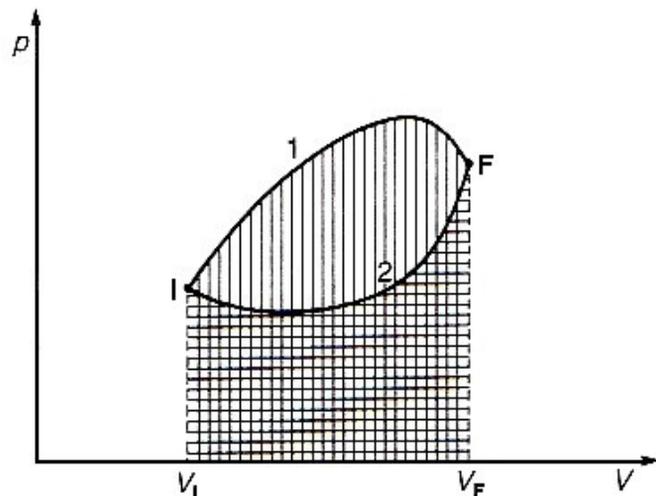
Per una trasformazione finita da stato iniziale I a stato finale F

$$L = \int_{V_I}^{V_F} p dV \quad \text{essendo } p > 0 \quad \rightarrow \quad \begin{array}{l} \text{se } V_F > V_I, L > 0 \\ \text{se } V_F < V_I, L < 0 \end{array}$$

Diagramma di Clapeyron

L = area del trapezoide delimitato dalla curva che descrive la trasformazione e l'asse delle ascisse V .

Per una trasformazione ciclica:
 L = area racchiusa dalla curva che rappresenta il ciclo



L dipende quindi in generale dalla particolare trasformazione effettuata (e quindi non è una funzione di stato!)

Forze conservative e dissipative

Per un Sistema meccanico

Teorema delle forze vive

$$d(K + V^{(i)}) - \delta L^{(i,nc)} = \delta L^{(e)}$$

Se le forze interne sono **SOLO** conservative $\rightarrow \delta L^{(i,nc)} = 0$

Se anche

$\delta L^{(e)} = 0$ (sistema isolato) $\rightarrow K + V^{(i)}$ si conserva

$K + V^{(i)} = U$ energia meccanica interna del sistema

Se invece

$\delta L^{(e)} \neq 0$ ma forze esterne conservative
conservazione energia meccanica

Lavoro ambiente \rightarrow sistema $L^{(e)} = U(F) - U(I)$

Si definisce:

Lavoro sistema \rightarrow ambiente $L = U(I) - U(F)$

In questo caso le variazioni dell'energia meccanica interna dipendono solo dagli stati I e F e non dal percorso effettuato

Se invece

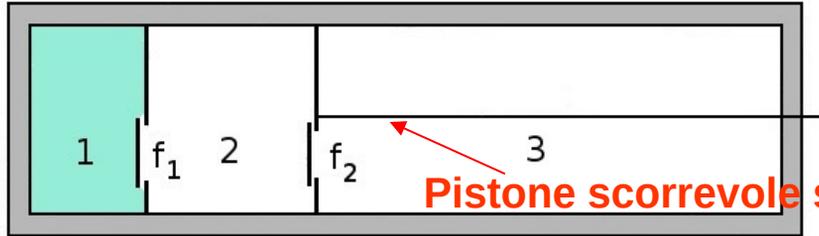
$\delta L^{(e)} \neq 0$ ma ci sono anche forze esterne non conservative: energia meccanica non si conserva, **diminuisce** \rightarrow dissipazione correlata a variazioni di temperatura \rightarrow necessità di indagine dal punto di vista termodinamico

In genere il lavoro L compiuto da o su un sistema termodinamico che passa da stato I a stato F dipende dalla trasformazione che collega i due stati. Non sarebbe quindi possibile determinare L come $U(I) - U(F)$ ma

Lavoro nelle trasformazioni adiabatiche

Sistema termodinamico (gas) contenuto entro pareti adiabatiche
in tal caso vale $L = U(I) - U(F)$

Verifica sperimentale:



Pistone scorrevole senza attrito

Inizialmente gas in V_1

1) **apertura f_1** :

espansione libera (tratteggio IA):
 $L=0, \Delta T \approx 0$ (= 0 se gas perfetto)

2) **pistone da V_A a V_B** :

espansione adiabatica quasi
statica AB- \rightarrow

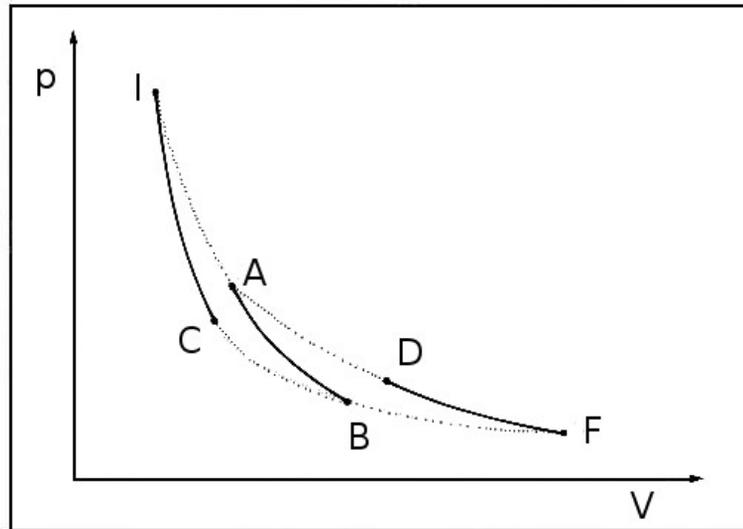
V aumenta, T diminuisce,

$$L_{AB}^{(ad)} = \int_{V_A}^{V_B} p \, dV$$

3) **apertura f_2**

espansione libera (tratteggio BF):
 $L = 0, \Delta T \approx 0$ (= 0 se gas perfetto)

Concludendo $L = L_{AB}^{(ad)}$



Altrimenti ICF oppure IDF per le
quali

$$L = L_{IC}^{(ad)} \quad \text{o} \quad L = L_{DF}^{(ad)}$$

Sperimentalmente $L_{AB}^{(ad)} = L_{IC}^{(ad)} = L_{DF}^{(ad)} = L$

“Il lavoro adiabatico, compiuto da un sistema termodinamico in qualsiasi trasformazione che collega due determinati stati, dipende solo dagli stati iniziali e finali considerati e non dalla particolare trasformazione adiabatica seguita”

Nell'esempio mostrato esistono infinite trasformazioni adiabatiche da I a F ma nessuna che vada da F a I (invertibilità delle espansioni adiabatiche e NON invertibilità della espansione libera)

Sperimentalmente: se non esiste trasformazione adiabatica da A a B ne esiste almeno una che va da B ad A