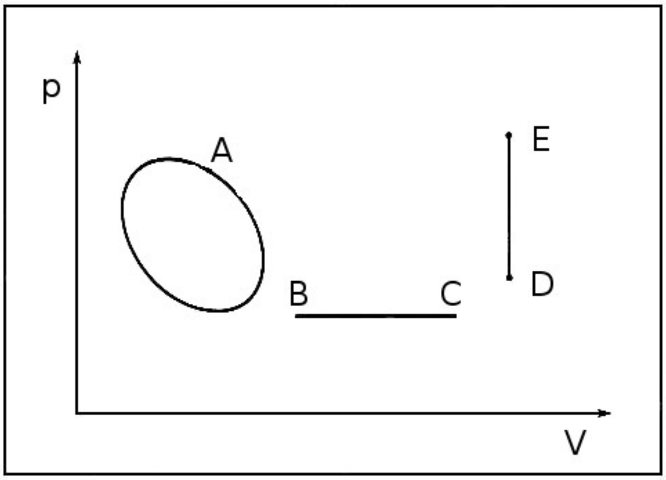
Trasformazioni termodinamiche

Evoluzione di un sistema termodinamico ->
trasformazione termodinamica

Trasformazione "quasi statica": gli stati successivi assunti dal sistema sono stati di equilibrio (parametri di stato differisco-no di quantità infinitesime da quelli di uno stato di equilibrio)

Rappresentazione cartesiana di una trasformazione ->
assi: parametri di stato
punto: stato di equilibrio
linea: trasformazione quasi statica

Esempio: **Diagramma di Clapeyron**



A -> trasf. ciclica

BC -> trasf. isobara

DE -> trasf. isocora

Ma quando possiamo considerare **quasi statica** una trasformazione?
-**Espansione adiabatica**: fluido in contenitore adiabatico con una parete mobile -> regolando opportunamente la forza agente su tale parete, il volume del fluido aumenta, la pressione diminuisce, la tem-peratura diminuisce -> quasi statica se velocità parete << velocità suono nel fluido (p=1 Atm, T = 0°C, v≈330 m/s)
-**Riscaldamento isocoro**: trasf. quasi statica se fluido è messo in contatto (attraverso parete diatermica) con una serie di termostati a temperature che differiscono di ΔT sufficientemente piccoli

Leggi dei gas ed equazione del gas perfetto

Legge di Boyle e Mariotte

pV = **costante** **(per trasf. isoterme)**

Leggi di Volta e Gay-Lussac

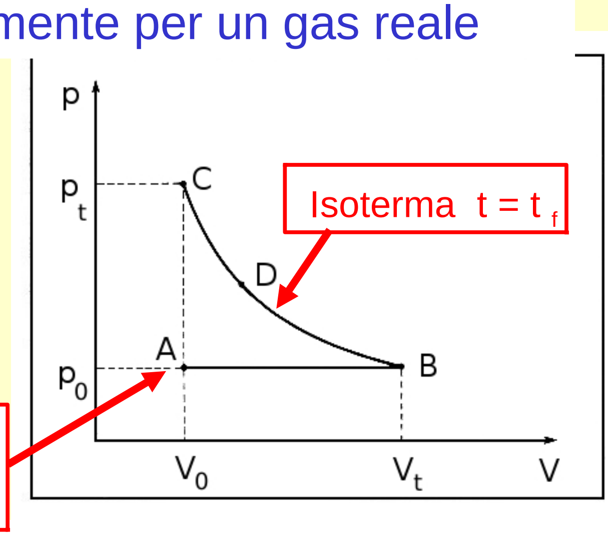
$V_t = V_0\,(1 + \alpha_0\, t_C)$ **(per trasf. isobare)**

$p_t = p_0\,(1 + \beta_0\, t_C)$ **(per trasf. isocore)**

con $\mathbf{t_C}$ temperatura centigrada, $\mathbf{p_0}$ e $\mathbf{V_0}$ valori a t_C =0°C
$\mathbf{p_t}$ e $\mathbf{V_t}$ valori a temperatura generica t_C

I valori α_0 e β_0 sono circa uguali tra loro sia per un dato gas che per gas diversi [uguali e pari a 1/(273.15 °C) nel limite del gas perfetto]. Anche le leggi valgono esattamente per un gas perfetto e approssimativamente per un gas reale

Le due leggi di Volta e Gay-Lussac non sono indipendenti tra loro se si suppone valida la legge di Boyle e Mariotte



Per generico stato D: $\mathbf{pV = p_0 V_t = p_0 V_0 (1+\alpha_0 t) = p_0 n v_0 \alpha_0 (t+1/\alpha_0)}$
con $\mathbf{v_0}$=22.414 l/mol (Legge di Avogadro), volume molare a t_0=0°C e p_0= 1 Atm, e **n** quantità di sostanza, espressa dal numero di moli.

Posto $\mathbf{R = p_0 \nu_0 \alpha_0 = 8.314}$ **J/(mol K)** **costante dei gas**
si ottiene

$\mathbf{pV = nR\Theta}$ **equazione di stato dei gas perfetti**

Trasformazioni isoterme dei fluidi reali

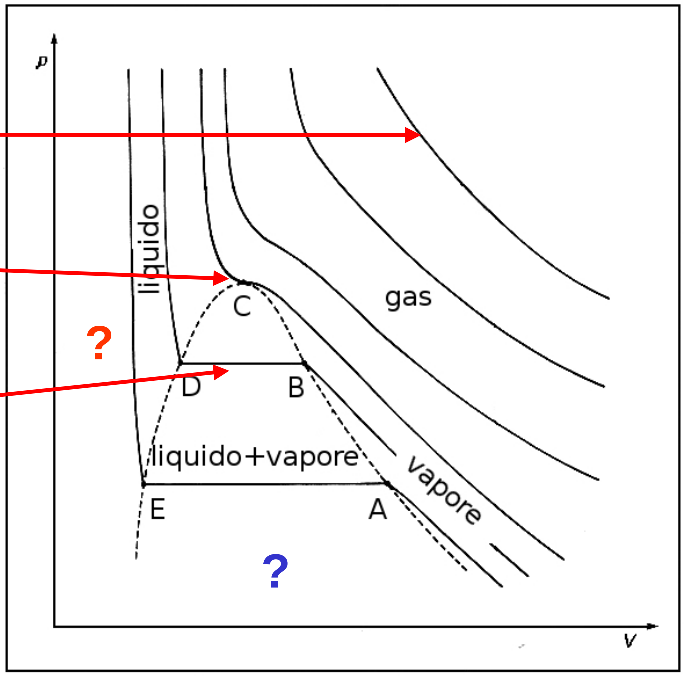
Per un gas perfetto: trasformazioni isoterme -> rami di iperbole nel diagramma di Clapeyron

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_2O	647	221	3.1

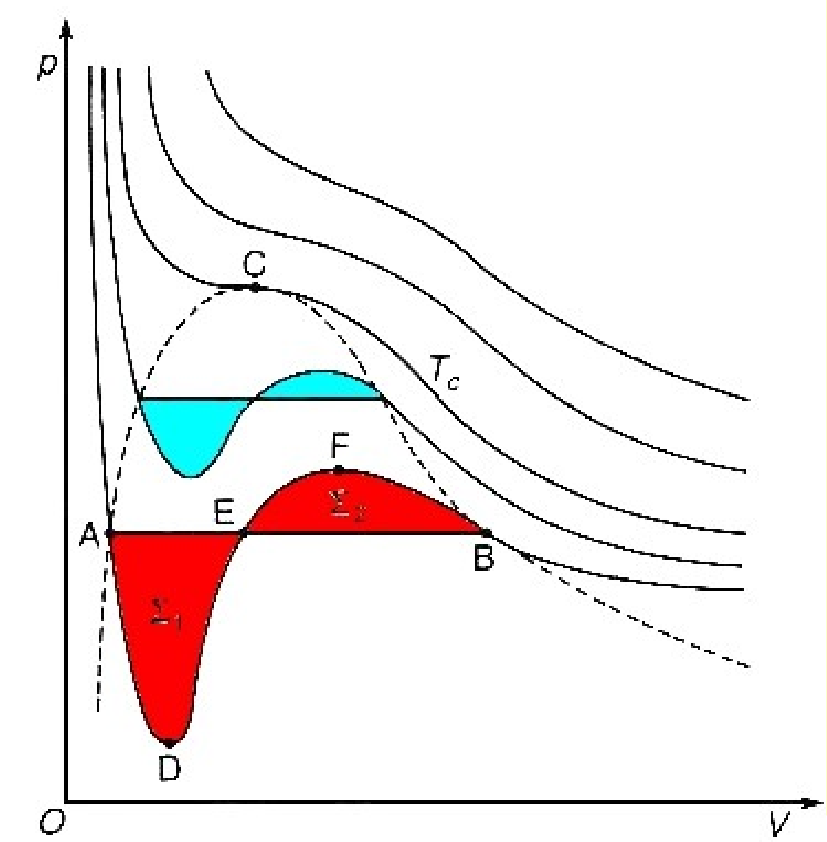
Trasformazioni isoterme dei fluidi reali

L'equazione di stato del gas perfetto $pV = nR\Theta \rightarrow pV/n = R\Theta$ 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 $\Theta = \Theta_C$)

$$a = 3\,p_C v_C^{\,2} \qquad b = v_C / 3 \qquad R' = 8\,p_C v_C / 3\Theta_C$$