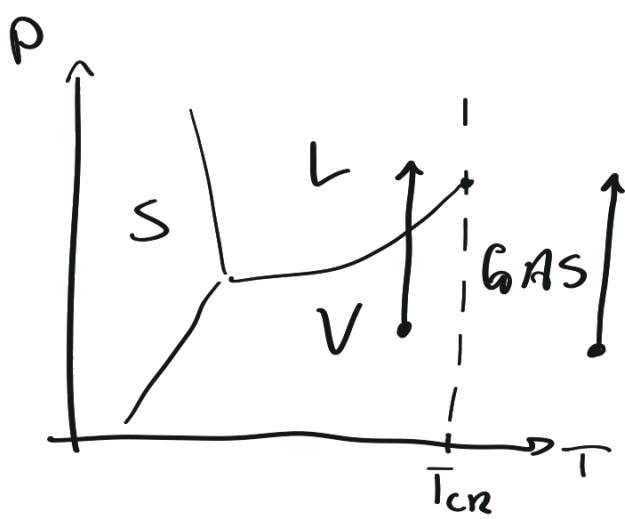
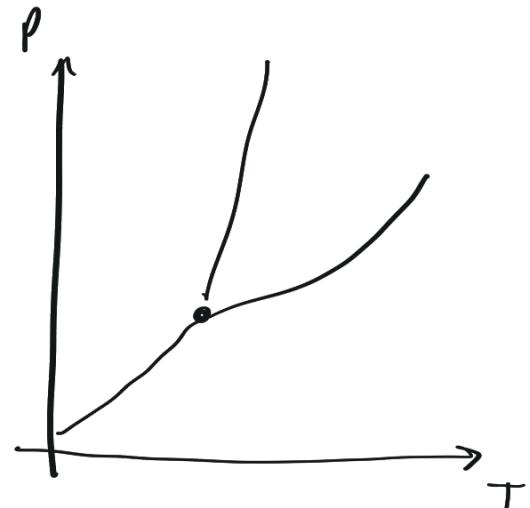
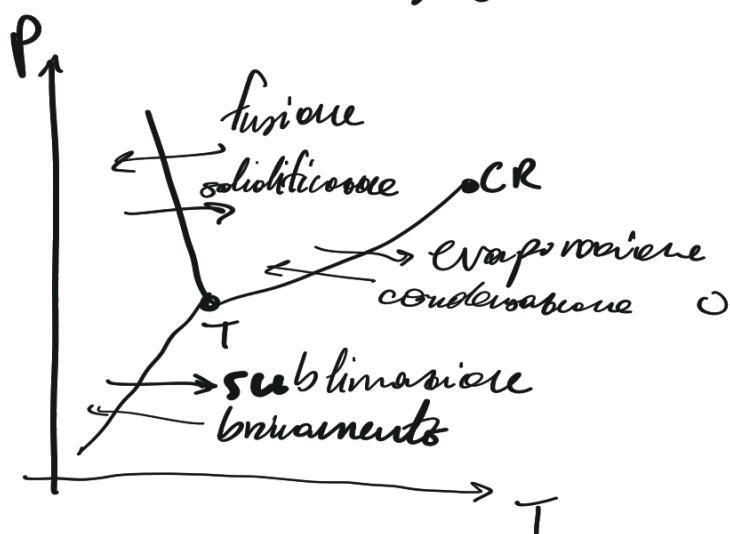
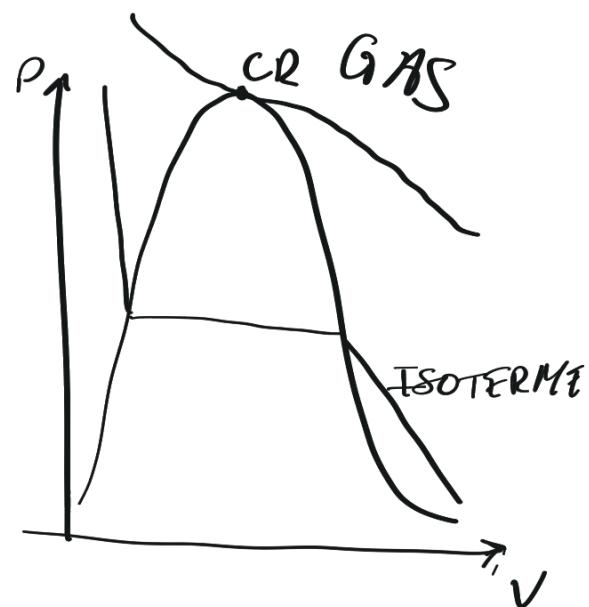
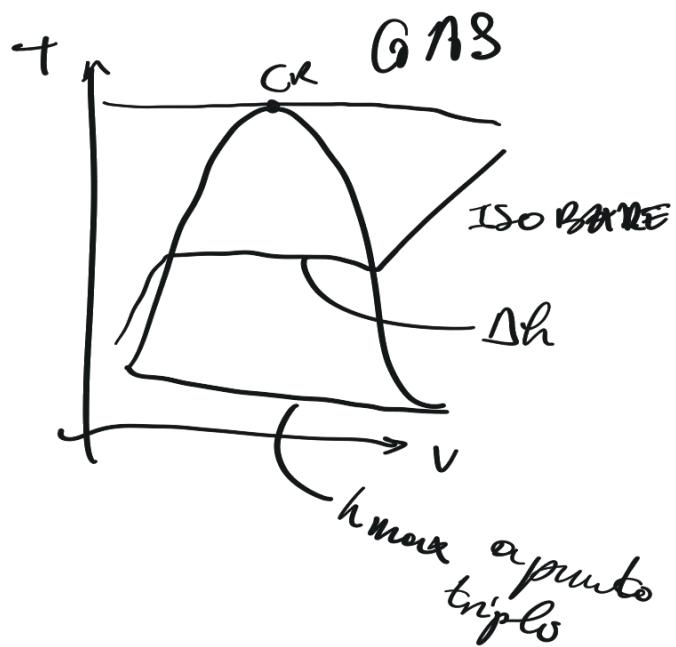
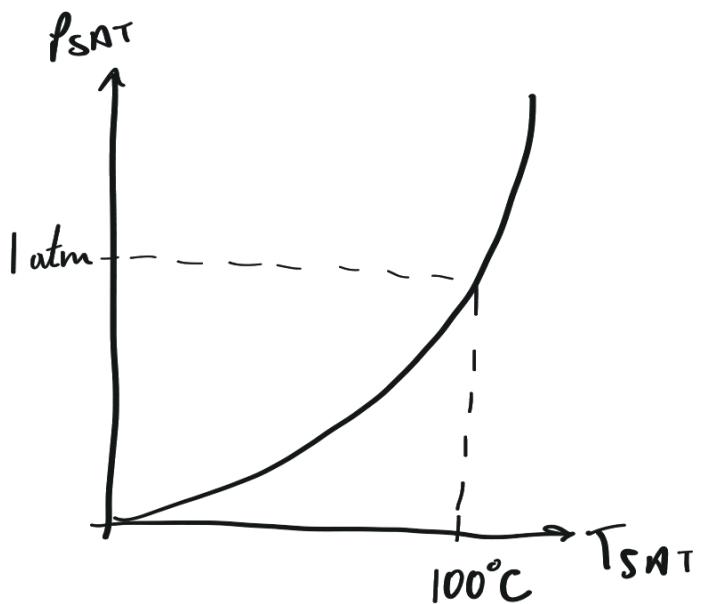
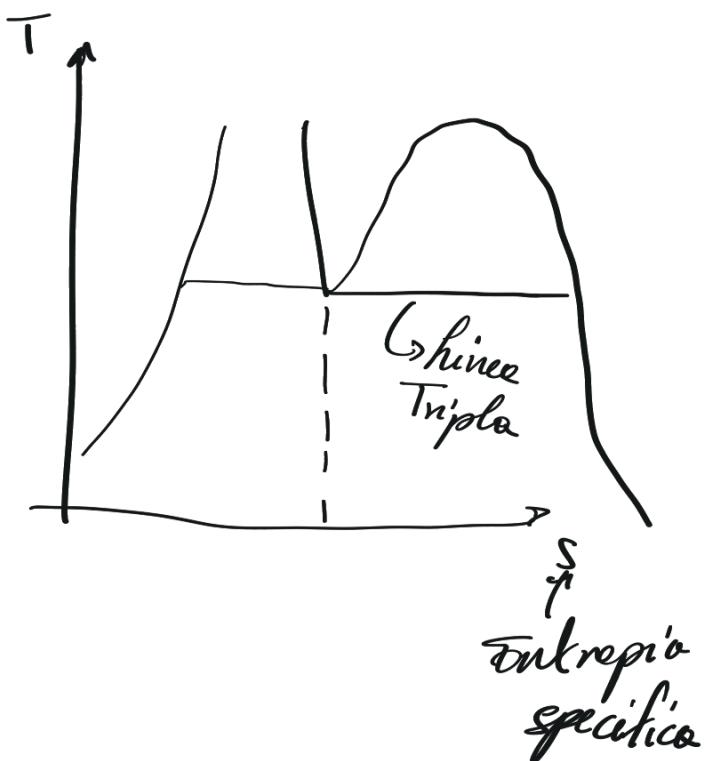


Periodo 10

Ultima volta abbrano visto



differenza:
per compressione isoterma, un
vapore si può portare
a stato liquido



ZONA MISCELE saline

↳ regola delle leva per grandezze estensive
(V, V, h, S)

$$h^* = (1-X) h_{ls}^* + X h_{vs}^*$$

$$X = \frac{M_{vs}}{M_{tot}} \quad h_m = h_{ls}^* + X \lambda$$

$$\lambda = h_{VS}^* - h_{LS}^*$$

$$X = \frac{h_m^* - h_{VS}^*}{h_{VS}^* - h_{LS}^*}$$

Per liquido sotto e vapore sottrarre freddato
ci servono tabelle a due entrate

Per i liquidi soffri affreddati
dipendono maggiormente
da T che P

quindi $y \approx y_f @ T$ per $y = V, u, h$

Ragione Aritmetica

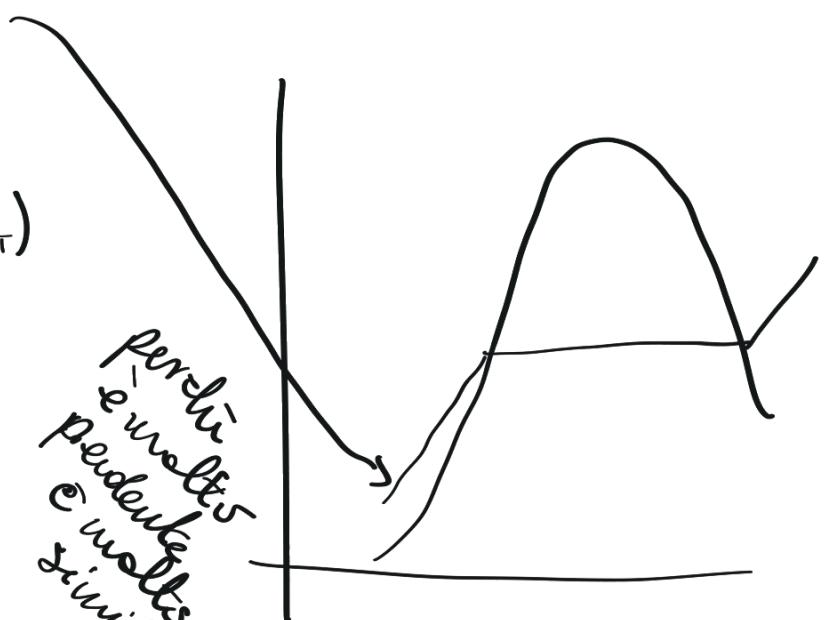
$$h_{LSAT}^* = h_{LS}^* + V_{LS} (P - P_{SAT})$$

$\frac{1}{\rho}$ per H_2O

$$\approx 1 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

> molto
piccolo

Per di più
e' molto
pendente
e' molto
simile



Trattando liquidi solforaffreddato come liquidi saturo, si fanno errori molto piccoli.

Regole di Gibbs delle fasi

$$f = r + 2 - M$$

r componenti fasi

fasi indipendenti che possono esser variate e stare in equilibrio

Dimostrazione

sistema con r componenti ed M fasi in eq. termodinamico

Equilibrio Termico

$$T^I = T^{II} = T^{III} = T^{(M)} \quad \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} M-1 \text{ equazioni}$$

(\hookrightarrow T di fase 1 \rightarrow T di fase 2) M variabili

eq. termico,
meccanico
e chimico

Equilibrio Meccanico

$$P^I = P^{II} = P^{III} = \dots = P^{(M)} \quad M-1 \text{ equazioni}$$

di M variabili

Equilibrio Chimico

$$\mu_1^I = \mu_1^{II} = \mu_1^{III} = \dots = \mu_1^{(M)}$$

$(M-1)$ equazioni in M

$$\mu_r' = \mu_r'' = \mu_r''' = \dots = \mu_r^{(M)}$$

variabili

$r+2$ componenti

$(M-1)(r+2)$ equazioni

soddisfatte da
M(r+2) variabili

Gibbs-Duhem

$$M(r+1)$$

possiamo
scelgere gli L
e variabili

$$(M-1)(r+2) \leq M(r+1)$$

se = si determinano le soluzioni

$$M_{r+2} M - r - 2 \leq M_{r+1} M$$

$$2M - M \geq r + 2 \rightarrow M \geq r + 2$$

fasi di equilibrio deve essermiore
dalle $r+2$ fasi

$$f = r+2 - M$$

↪ Numero di parametri che si possono
determinare arbitrariamente senza perturbare
l'equilibrio del sistema.

per $H_2O \quad r=1$

$$f = 3 - M$$

$M=1 \Rightarrow p \text{ e } T \text{ indipendenti}$
 $M=2 \Rightarrow p \text{ e } T \text{ dipendenti } P_{SAT} \leftrightarrow T_{SAT}$
 $M=3 \Rightarrow p = 0,611 \text{ kPa e } T = 0,01^\circ C$
punto triplo

Durante la trasizione di fase $\partial p / \partial T = 0$

quindi $C_p \rightarrow \infty$ $\alpha_p \rightarrow \infty$ e $k_T \rightarrow \infty$

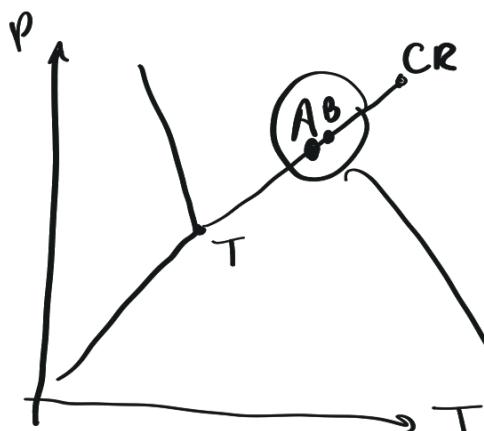
$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \infty \quad dS \neq 0 \quad \alpha_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \infty \quad dV \neq 0$$

\sim
0

$$h_T = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \infty \quad dV \neq 0$$

Equazione di Clapeyron - Clausius

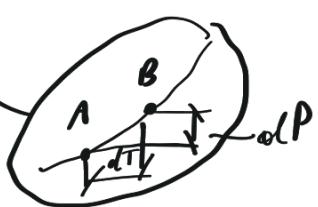
Ricavato da $P \text{ e } T$



Si può collegare le pendenze

$$\frac{dP}{dT} = f(\lambda, r, \theta)$$

al calore latente



Prendiamo un punto per semplicità tra LeV
dato che è in equilibrio

$$\mu' (T, P) = \mu'' (T, P)$$

$$dP = P_A - P_B \xrightarrow{\text{signe}} dT = T_A - T_B$$

$$d\mu' = \mu'_A - \mu'_B = d\mu'' = \mu''_B - \mu''_A$$

Gibbs - Duhem

$$d\mu' = v' dP - s' dT \quad d\mu'' = v'' dP - s'' dT$$

$$v' dP - s' dT = v'' dP - s'' dT$$

$$(v'' - v') dP = (s'' - s') dT \quad \frac{dP}{dT} = \frac{(s'' - s')}{(v'' - v')} \cdot \frac{T}{T}$$

$$\text{se } s'' = s_{vs} \quad s' = s_{ls} \quad T = T_{SAT} \\ V'' = V_{vs} \quad V' = V_{ls}$$

per evaporazione

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda}{(V_{vs}^* - V_{ls}^*)} \cdot \frac{1}{T_{SAT}}$$

per sublimazione

$$S \xrightarrow{\text{subl}} V \xrightarrow{\text{apre}} \frac{dP}{dT} = \frac{\theta}{(V_{LS}^* - V_S^*)} \cdot \frac{1}{T_{SAT}} > 0$$

calore latente

per fusione



$$\frac{dP}{dT} = \frac{r}{(V_{LS}^* - V_S^*)} \cdot \frac{1}{T_{FUS}} \leq 0$$

$\left. \begin{matrix} r = 335 \frac{\text{J}}{\text{kg}} \\ T_{FUS} = 273,15 \text{ K} (0^\circ\text{C}) \end{matrix} \right\}$

\rightarrow per H_2O $V_S^* > V_{LS}^*$

< 0 se $V_S^* > V_{LS}^*$ come H_2O

> 0 se $V_{LS}^* < V_S^*$ come CO_2

GAS IDEALI

\hookrightarrow se $P_{baro} \ll T_{alt}$

Anche il vapore può esser trattato come gas ideale

[GRAFICO
TROPPO
COMPLICATO]

] punti sono le percentuali
se si trattasse come gas ideale
Peggiorano vicino a T_{cr}

A $P_c 10 \text{ hPa}$ $\text{H}_2\text{O(g)}$ può esser trattato come
gas ideale

Nell'atmosfera $P_{\text{H}_2\text{O}} < 10 \text{ hPa}$ quindi può esser

trattato come gas ideali

Come tutti i gas nell'atmosfera quindi l'atmosfera è gas ideale

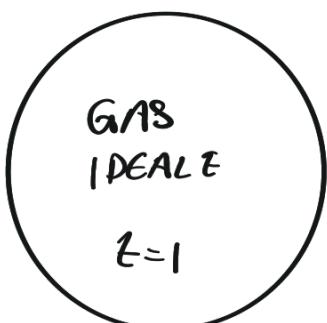
Per processi industriali l'acqua può essere trattata come gas ideale

Come determiniamo se gas ideale

Z = fattore di comprenibilità

per 1 mole di gas ideale $PV = RT$

$$Z = \frac{PV}{RT} = \frac{V_{attuale}}{V_{ideale}}$$



↪ sferico



↪ subiscono forze attrattive

Pressione ridotta $P_r = \frac{P}{P_{cr}}$

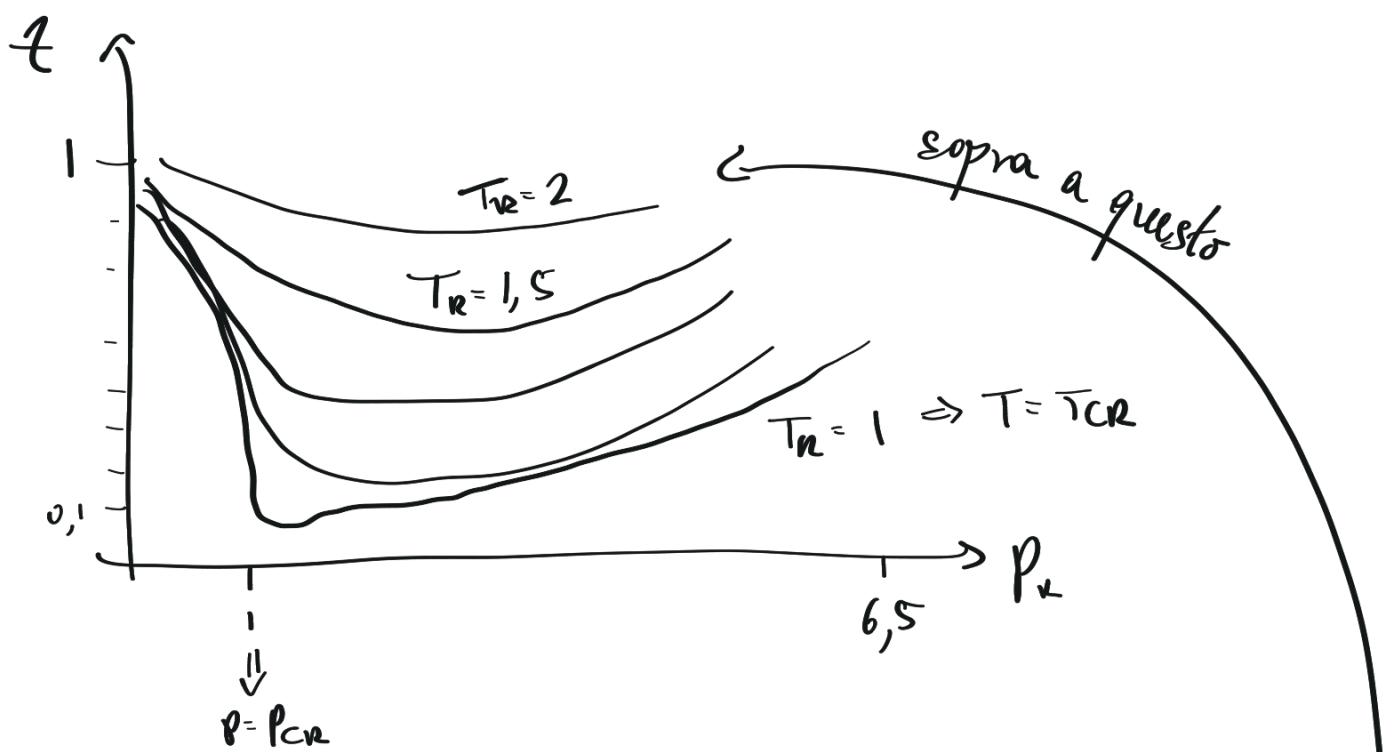
$$\text{Temperatura Ridotta } T_R = \frac{T}{T_{CR}}$$

$$\text{Volume Specifico} \quad V_R = \frac{V_{NATURALE}}{R T_{CR} / P_{CR}}$$

Pseudo - Rivolto

Stati Corrispondenti

Tutti gli aeroforni hanno lo stesso comportamento
a pari T_R e P_R



Tutti i gas seguono le isoterme rivelate

Per esser gas ideale deve esser più vicino a $T=1$

Il massimo scorrimento del gas ideale è
al punto critico

Tutti gli aerofumi dove $P_{re} = \frac{P}{P_{crit}} \leq 0,2$
 i valori pendenti da T può esser considerate come gas ideali

Tutti aerofumi dove $T_R = T/T_{crit} \geq 2$
 indipendenti da P può esser considerate come gas ideale

Equazione di Van der Waals

$$(P + \frac{a}{V^2})(V - b) = RT \quad \text{per interazioni e riconfini}$$



$$T_{in} = 298,5 \text{ K} \quad T_{fin} = 353,15 \text{ K}$$

$$\frac{dP}{dT}$$

$$V = V(T, P)$$

IMPIANTO
CHIUSO
CON VOLUME
COSTANTE

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP$$

$$= V \alpha_p dT - V k_T dP = 0 \rightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{\alpha_p}{k_T}$$

$$dP = \frac{\alpha_p}{k_T} dT$$

$$\Delta P = P_F - P_I = \frac{\alpha_p}{k_T} (T_F - T_I) \quad T_F - T_I = 80 - 25$$

Dai tabellini: $= 55^\circ C$

$$k_T = 44,7 \cdot 10^{-6} \text{ bar}^{-1} \quad \alpha_p = 290 \cdot 10^6 \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta P = \frac{290 \cdot 10^6}{44,7 \cdot 10^6} \cdot 55 = 356,82 \text{ bar}$$

↳ se lavorasse da sigillato
 ↳ sarebbe molto olivoso
 se non fosse stato
 considerato come reale

Solidi e Legnioli Ideali
 ↳ inelastici e incompressibili

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = 0 \quad k_T = \frac{-1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = 0$$

$$C_p = C_V + \frac{\alpha_p^2 V T}{k_T} \Rightarrow C_p = C_V \text{ per solidi e gas ideali}$$

$$C_p = C_V = C = 4186,8 \frac{\text{J}}{\text{ug} \cdot \text{K}} = 1 \frac{\text{kcal}}{\text{ug} \cdot \text{K}} \times \text{H}_2\text{O LIQUIDA}$$

$$\text{per ghiaccio } C = 0,5 \frac{\text{kcal}}{\text{ug} \cdot \text{K}}$$

Per solidi e liquidi ideali

$$du = c dT \quad \text{e} \quad ds = c \cdot \frac{dT}{T}$$
$$\Rightarrow u = u(T) \quad \text{e} \quad s = s(T)$$

$$h = u + Pv \quad dh = du + Pdv + v dP = Tds - Pdv + Pdv + v dP$$

$$= Tds + v dP = \boxed{c dT + v dP} = dh$$

per
solidi
e liquidi

$$4 \cdot 10^3 dT + 1 \cdot 10^{-3} dP$$

$$dh = c dT + \cancel{v dP}$$

se c'è dT

invece per isoterma $dh = v dP$

Relazioni Approssimate per Sostanze Pure

↪ solo per solidi e liquidi, se no tabelle

Usiamo il liquido al punto critico

$$dh = \delta Q \quad dS = \frac{\delta Q}{T}$$

$$\text{Isoterme} = v dP$$

in
fase liquida o
solida

Guarda slide
42
erano

Stato 4

Acqua

$$c = 1 \frac{\text{Kcal}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \approx 4,186 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$$

Calore latente di Solidificazione

$$r \approx 80 \frac{\text{Kcal}}{\text{kg}} \quad c_{pv} = 338 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

Tutti questo per dire:

Usiamo il punto d'apice come riferimento
per liquido diverso da liquido saturo

Liquido a 20°C

$$\boxed{h_L^* = c_L(T_2 - T_0)} \quad 4,1868 \times 20 \quad (\text{c. temperatura})$$

$\hookrightarrow 0,01^\circ\text{C} \approx 0^\circ\text{C}$

$$\boxed{s^* = c \ln \frac{T_2}{T_0}} = 4,1868 \ln \left(\frac{293,15}{273,15} \right)$$

\hookrightarrow temperatura
assolute perché
è un rapporto

Per il vapore usiamo le tabelle

per Ghiaccio H_2O a $T = -40^\circ C$

per acqua $r = 335$

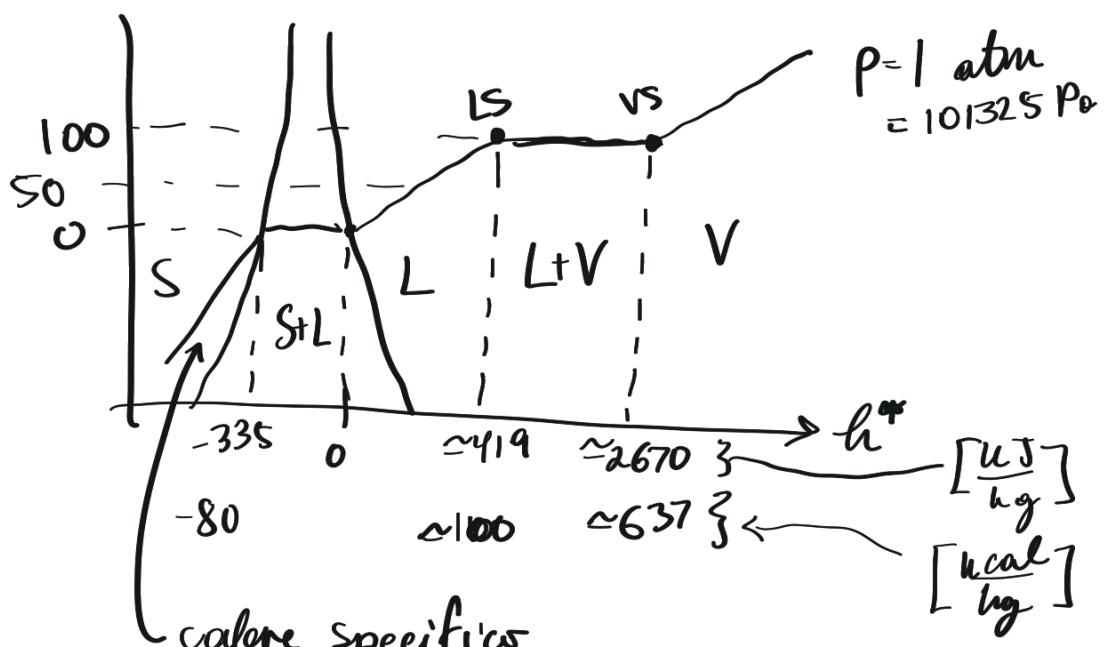
$$h^* = -r + c_s \left(\frac{T_s}{T_0} - 1 \right) = -335 + \frac{4,1868}{2} (-40 - 0) \\ = -418,736 \frac{kJ}{kg}$$

$$s_s^* = \frac{-r}{T_0} + c_s \ln \left(\frac{T_s}{T_0} \right) = \frac{-335}{273,15} + \frac{4,1868}{2} \ln \left(\frac{233,15}{273,15} \right)$$

Per liquido non saturo e solido sono utili

Diagramma $T-h$ ($a P = \text{cost}$)

x per acqua



è messo dunque
per acqua

$$\frac{\partial h}{\partial T} \propto c$$



Dato che i sovani e adiabatico

$$\Delta H = 0 \Rightarrow H_i = H_f$$

$$H_i = M_{is} h_s^* + M_{ir} h_v^* - H_f$$

$$\rightarrow \underline{h_f} = \frac{H_f}{M_{tot}}$$