

CAPITOLO 5

POTENZIALI ENERGETICI

Dalla relazione dell'energia interna:

$$d\mu = Tds - pdv$$

si nota che possiamo scrivere $\mu(s, v)$, ciò significa che se definiamo uno stato di riferimento (s_0, v_0) al quale assegnamo $U_0(s_0, v_0)$, variando s e v e misurando T e P possiamo determinare $U(v, s)$:

$$\mu(s, v) = \mu(s_0, v_0) + \int_{s_0}^s T(s, v_0) ds - \int_{v_0}^v P(s, v) dv$$

I potenziali TD sono:

① ENERGIA INTERNA

$$\mu = \mu(s, v)$$

$$\mu = Tds - pdv$$

② ENALPIA

$$h = \mu + pv \rightarrow \text{definizione}$$

$$dh = d\mu + pdv + vdp$$

$$dh = Tds - pdv + pdv + vdp$$

$$dh = Tds - vdp \quad h = h(s, p)$$

③ ENERGIA LIBERA DI HELMOLZ

$$a = \mu - Ts$$

$$da = d\mu - Tds - sdt$$

$$= Tds - pdv - Tds - sdt$$

$$da = -sdt - pdv \quad a = a(T, v)$$

④ ENERGIA LIBERA DI GIBBS

$$g = \mu + pv - Ts$$

$$dg = du + pdv + vdp - Tds - dT \cdot s$$

$$= Tds - pdv + pdv + vdp - Tds - sdT$$

$$dg = -sdT + vdp \quad g = g(T, P)$$

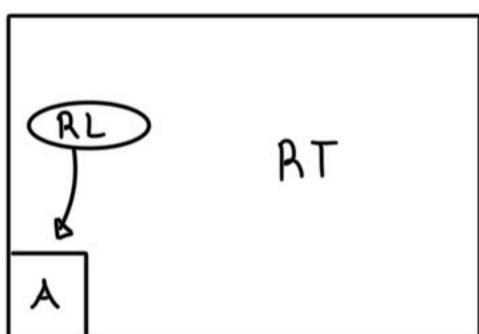
Da queste espressioni si ottiene che:

$$T = \left. \frac{\partial u}{\partial s} \right|_{V,N} = \left. \frac{\partial h}{\partial s} \right|_{P,N} \quad P = - \left. \frac{\partial u}{\partial v} \right|_{S,N} = - \left. \frac{\partial a}{\partial v} \right|_{S,N}$$

$$s = - \left. \frac{\partial a}{\partial T} \right|_{V,N} = - \left. \frac{\partial g}{\partial T} \right|_{P,N} \quad v = \left. \frac{\partial h}{\partial P} \right|_{S,N} = \left. \frac{\partial g}{\partial P} \right|_{T,N}$$

CRITERI DI EVOLUZIONE VINCOLATA

Come sappiamo la funzione entropia si massimizza; consideriamo un sistema isolato:



RT = Riserva termica (mantiene T costante)

RL = Riserva di lavoro (mantiene p costante)

Una qualsiasi trasformazione di A massimerà la funzione entropia: $\text{! } A \text{ è chiuso (non isolato)}$

$$\textcircled{1} \quad \delta S_{\text{ISOLATO}} = \delta S_A + \delta S_{RL} + \delta S_{RT} > 0$$

con:

$$\delta S_{RL} = 0 \quad \text{per definizione}$$

$$\delta S_{RT} = \frac{\delta Q_{RT}}{T_{RT}}$$

$$\delta Q_A = -\delta Q_{RT} \quad (\text{sistema isolato})$$

$$T_A = T_{RT}$$

$$\delta w_{AL} = -\delta w_A = -P_A dv_A$$

$$\delta Q_A = \delta u_A - P_A dv_A$$

Si ottiene di conseguenza:

$$\delta S_{\text{isolato}} = \delta S_A - \frac{1}{T_A} (\delta u_A + P_A \delta v_A) > 0$$

$$= \underbrace{T \delta S_A - \delta u_A - P_A \delta v_A}_{-\Delta g} > 0$$

$$-\Delta g_A > 0$$

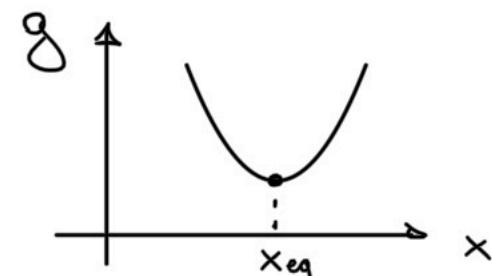
$$\boxed{\Delta g_A < 0}$$

Si ottiene che in un sistema la Δg deve essere negativa in un equilibrio stabile.

CONDIZIONE EVOLUTIVA: "Sotto P,T costante sono possibili quelle trasformazioni, cui compete una diminuzione monotona di energia $\Delta g_A < 0$, in ogni punto della trasformazione"

Osserviamo che in un sistema a una variabile: $g = g(x)$
 $\frac{\partial g}{\partial x} = 0$ (equilibrio)

$$\frac{\partial^2 g}{\partial x^2} > 0$$



per cui g e' una funzione convessa, con un minimo nello stato di equilibrio

② Poniamo adesso $T = \text{COSTANTE}$ e $N = \text{COSTANTE}$, osserviamo la funzione da (Helmholz): $a = u - Ts$
 $dw = 0$

$$du = dq = Tds$$

$$\frac{a}{du - Tds} < 0$$

$$\boxed{\Delta a < 0}$$

CONDIZIONE EVOLUTIVA: "Sotto T, v costante sono possibili quelle trasformazioni, cui compete una diminuzione monotona d'energia da > 0 , in ogni punto della trasformazione"

③ $S = \text{COSTANTE}$, $P = \text{COSTANTE}$

$$dh = dq$$

$$dh < 0$$

CONDIZIONE EVOLUTIVA: "Sotto S, P costante sono possibili quelle trasformazioni, cui compete una diminuzione monotona d'entalpia $dh < 0$, in ogni punto della trasformazione"

④ $S = \text{COSTANTE}$ $V = \text{COSTANTE}$

CONDIZIONE EVOLUTIVA: "Sotto S, V costante sono possibili quelle trasformazioni, cui compete una diminuzione monotona d'energia int. du < 0 , in ogni punto della trasformazione"

EQUAZIONI DI MAXWELL

Prendiamo l'energia di Helmholtz:

$$da(T, v) = \left. \frac{\partial a}{\partial T} \right|_v dT + \left. \frac{\partial a}{\partial v} \right|_T dv$$

sappiamo che:

$$da(T, v) = -SdT - pdv$$

Confrontando le due espressioni si ottiene:

$$S = - \left. \frac{\partial a}{\partial T} \right|_v \quad P = - \left. \frac{\partial a}{\partial v} \right|_T$$

⚠ Sappiamo che in una funzione continua nel suo dominio vale che la derivata seconda:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial}{\partial y} f(x, y) \right) = \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial}{\partial x} f(x, y) \right)$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\underbrace{\frac{\partial a}{\partial v} \Big|_T}_{-S} \right) \Big|_v = \frac{\partial}{\partial v} \left(\underbrace{\frac{\partial a}{\partial T} \Big|_v}_{-P} \right) \Big|_T$$

$$\boxed{\frac{\partial S}{\partial T} \Big|_v = \frac{\partial P}{\partial v} \Big|_T}$$

La stessa dimostrazione si puo' fare anche con u, h, g
ottenendo le equazioni di Maxwell:

EQUAZIONI DI MAXWELL

$$u(v, s) \longrightarrow \frac{\partial T}{\partial v} \Big|_s = - \frac{\partial P}{\partial s} \Big|_v$$

$$a(T, v) \longrightarrow \frac{\partial s}{\partial T} \Big|_v = \frac{\partial P}{\partial v} \Big|_T$$

$$h(P, s) \longrightarrow \frac{\partial T}{\partial P} \Big|_s = \frac{\partial v}{\partial s} \Big|_P$$

$$g(T, P) \longrightarrow \frac{\partial s}{\partial P} \Big|_T = - \frac{\partial v}{\partial T} \Big|_P$$

EQUILIBRIO TERMICO

Consideriamo il sistema adiabatico ($\mu, v = \text{costanti}$), diviso in due parti L e R da una parete rigida che permette scambi di calore.

Poniamo che avvenga uno scambio δq , il sistema cercherà di riequilibrarsi.

Le variazioni di entropia si scrivono con Taylor:

$$S_L = S_{L,\text{eq}} + \frac{\partial S_L}{\partial \mu_L} \Big|_v \cdot \delta \mu_L + \dots$$

$$S_R = S_{R,\text{eq}} + \frac{\partial S_R}{\partial \mu_R} \Big|_v \cdot \delta \mu_R + \dots$$

Essendo il valore S_{eq} uguale per entrambe le parti ed essendo $\delta \mu_R = -\delta \mu_L$,

sommando le due espressioni si ottiene:

$S_{1/2}$	$S_{1/2}$
$\mu_{1/2}$	$\mu_{1/2}$
$v_{1/2}$	$v_{1/2}$
$n_{1/2}$	$n_{1/2}$

$$S_{\text{eq}} = S_{\text{max}}$$

S_L	S_R
$\mu_L = \mu_{1/2} + \delta q$	$\mu_R = \mu_{1/2} - \delta q$
$v_{1/2}$	$v_{1/2}$
$n_{1/2}$	$n_{1/2}$

$$S = S_R + S_L$$

$$S_L + S_R = \frac{S_{\text{eq}}}{2} + \frac{S_{\text{eq}}}{2} + \frac{\partial S}{\partial \mu} \Big|_v d\mu - \cancel{\frac{\partial S}{\partial \mu} \Big|_v d\mu} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 S}{\partial \mu^2} \Big|_v (d\mu)^2$$

$$\frac{1}{2} \frac{\partial^2 S}{\partial \mu^2} \Big|_v (d\mu)^2$$

$$= S_{\text{eq}} + \frac{\partial^2 S}{\partial \mu^2} \Big|_v (d\mu)^2$$

Ora, dato che in un sistema isolato l'entropia si massimizza, S_{eq} è un massimo e dunque si deve avere:

$$S_{\text{eq}} = \frac{S_{L,\text{eq}}}{2} + \frac{S_{R,\text{eq}}}{2} \quad \frac{\partial S_L}{\partial \mu_L} = \frac{\partial S_R}{\partial \mu_R}, \quad \frac{\partial^2 S_L}{\partial \mu_L^2} = \frac{\partial^2 S_R}{\partial \mu_R^2}, \dots$$

$$\frac{\partial^2 S}{\partial \mu^2} \Big|_v < 0 \quad (\text{perche' } S_{\text{eq}} \text{ e' massimo})$$

$$d\mu = T dS - \frac{\partial}{\partial v} p dv$$

$$\frac{\partial \mu}{\partial S} = T \quad \longrightarrow \quad \frac{\partial S}{\partial \mu} = \frac{1}{T}$$

$$\frac{\partial^2 S}{\partial \mu^2} = \frac{\partial}{\partial \mu} \left(\frac{1}{T} \right) \Big|_V = -\frac{1}{T^2} \left(\frac{C_V}{\frac{\partial T}{\partial \mu}} \right) < 0$$

$$-\frac{1}{T^2 C_V} < 0$$

Si ottiene infine che il calore specifico a $V = \text{costante}$ deve essere positivo:

$$C_V > 0$$

EQUILIBRIO MECCANICO

Consideriamo ora lo stesso sistema ma imponiamo che la parete sia mobile e adiabatica.

$$a_L = a_{L,\text{eq}} + \frac{\partial a_L}{\partial V_L} \Big|_T dV_L + \dots$$

$$a_R = a_{R,\text{eq}} + \frac{\partial a_R}{\partial V_R} \Big|_T dV_R + \dots$$

ma ovviamente $a_{R,\text{eq}} = a_{L,\text{eq}}$, sommo le equazioni e ottengo:

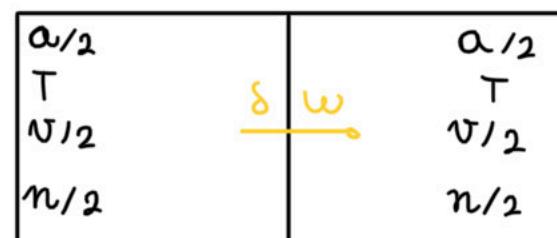
$$a = a_{\text{eq}} + \frac{\partial^2 a}{\partial V^2} \Big|_V (dV)^2$$

dato che l'energia a si deve minimizzare, allora:

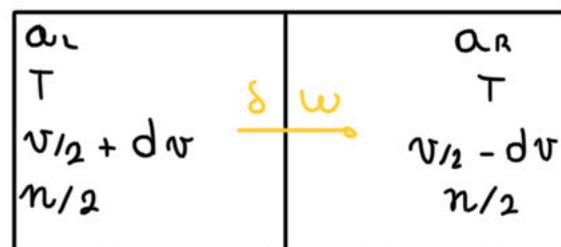
$$\frac{\partial^2 a}{\partial V^2} \Big|_V > 0 \quad \text{ma } da = -SdT - pdV$$

$$-p = \frac{da}{dV}$$

$$\frac{\partial}{\partial V} (-p) > 0$$



$$a_{\text{eq}} = a_{\min}$$



$$-\frac{\partial p}{\partial v} > 0 \quad \text{ma} \quad K_T = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} \quad \text{si ottiene:}$$

$$-\frac{\partial p}{\partial v} = \frac{1}{V K_T} > 0$$

$$K_T > 0$$

EQUILIBRIO TERMODINAMICO

In un sistema isolato si aveva che a $p, T = \text{costanti}$, $\delta g < 0$, a partire dal punto di equilibrio, in cui δg è minima, si ha che una qualsiasi $\delta g > 0$

$$dg = d(H - TS) = d(u + Pv - Ts)$$

$$= du + pdv - Tds > 0$$

Sviluppiamo du :

$$\begin{aligned} du(s, v) &= \left. \frac{\partial u}{\partial s} \right|_v ds + \left. \frac{\partial u}{\partial v} \right|_s dv + \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 u}{\partial s^2} \cdot (ds)^2 + \right. \\ &\quad \left. + 2 \frac{\partial^2 u}{\partial s \partial v} ds dv + \left. \frac{\partial^2 u}{\partial v^2} \right|_s (dv)^2 \right] \end{aligned}$$

Considerando ora che $\frac{\partial u}{\partial s} = T$ e $\frac{\partial u}{\partial v} = -P$ (da Maxwell)

$$dg = du + pdv - Tds > 0$$

$$= du - \frac{\partial u}{\partial v} \cdot dv - \frac{\partial u}{\partial s} ds$$

$$\begin{aligned} dg &= d^2 u = \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 u}{\partial s^2} \cdot (ds)^2 + 2 \frac{\partial^2 u}{\partial s \partial v} ds dv + \right. \\ &\quad \left. + \left. \frac{\partial^2 u}{\partial v^2} \right|_s (dv)^2 \right] > 0 \end{aligned}$$

ora osserviamo che i termini quadrati si semplificano, mentre quello misto si elimina.

$$\frac{\partial^2 u}{\partial s^2}(ds) + \frac{\partial^2 u}{\partial s \partial v}(dv) = \frac{\partial T}{\partial s}(ds) + \frac{\partial T}{\partial v}(dv) = dT(s, v)$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial v^2}(dv) + \frac{\partial^2 u}{\partial s \partial v}(ds) = -\frac{\partial P}{\partial v} dv - \frac{\partial P}{\partial s}(ds) = -dP(s, v)$$

$$dg = d^2 u = ds(dT) - dv(dP) > 0$$

$$ds(T, v) = \frac{\partial s}{\partial T} dT + \frac{\partial s}{\partial v} dv$$

$$dP(T, v) = \frac{\partial P}{\partial T} dT + \frac{\partial P}{\partial v} dv$$

$$\text{considerando da maxwell: } \left. \frac{\partial s}{\partial v} \right|_T = \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_v$$

$$\frac{\partial s}{\partial T}(dT)^2 - \frac{\partial P}{\partial v}(dv)^2 > 0$$

$$\left. \frac{\partial s}{\partial T} \right|_v > 0 \longrightarrow C_v > 0$$

$$\left. \frac{\partial P}{\partial v} \right|_T < 0 \longrightarrow K_T > 0$$

Dimostrazione che $C_p > C_v$

$$s(T, P) \rightarrow ds = \left. \frac{\partial s}{\partial T} \right|_P dT + \left. \frac{\partial s}{\partial P} \right|_T dP$$

Moltiplico e divido per T

$$\left. \frac{\partial s}{\partial T} \right|_P = \frac{T \frac{\partial s}{\partial T}}{T \frac{\partial T}{\partial T}} \Big|_P = \left. \frac{\partial Q}{T \partial T} \right|_P = \frac{C_p}{T}$$

Da maxwell sapevamo che:

$$\left. \frac{\partial s}{\partial P} \right|_T = -\left. \frac{\partial v}{\partial T} \right|_P \longrightarrow ds = \frac{C_p}{T} dT - \left. \frac{\partial v}{\partial T} \right|_P dP$$

ricordiamo ora che:

$$\beta = \frac{1}{v} \left. \frac{\partial v}{\partial T} \right|_p$$

$$dS = C_p/T dT - \beta v dp$$

Analogamente usando K_T e C_v :

$$dS = \frac{C_v}{T} dT - \beta / K_T dv$$

Sottraggo le 2 espressioni di dS :

$$\frac{(C_p - C_v)}{T} dT - \beta v dp - \beta / K_T dv = 0$$

$$\text{ma } K_T = - \frac{1}{v} \left. \frac{\partial v}{\partial p} \right|_T \longrightarrow K_T v = \left. \frac{\partial v}{\partial p} \right|_T = \beta \cdot v$$

$$V = V(T, P) \rightarrow dv = \left. \frac{\partial v}{\partial T} \right|_P dT + \left. \frac{\partial v}{\partial p} \right|_T dp$$

$$dV = \beta v dT - v K_T dp$$

La sostituisco nell'equazione:

$$\frac{(C_p - C_v)}{T} dT - \beta v dp - \beta / K_T (\beta v dT - v K_T dp) = 0$$

$$\frac{C_p - C_v}{T} dT = \frac{\beta^2 v}{K_T} dT$$

$$C_p - C_v = \frac{\beta^2 v T}{K_T} \text{ e tutto positivo:}$$

$$C_p > C_v$$

ENTALPIA IN UN PUNTO

$$h(T, P) = \frac{\partial h}{\partial P} \Big|_T dP + \frac{\partial h}{\partial T} \Big|_P dT$$

$$dh = TdS + vdP$$

$$ds = C_{p,T} dT - \beta v dP$$

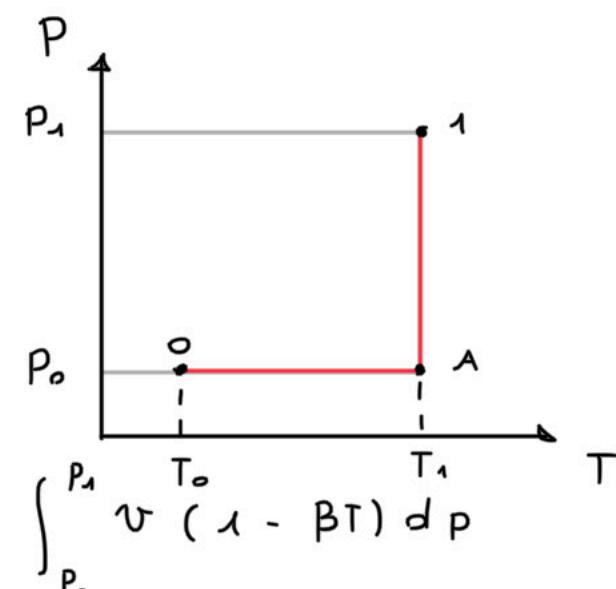
$$\begin{aligned} dh &= C_p dT - \beta v dP + vdP \\ &= C_p dT + v dP (1 - \beta T) \end{aligned}$$

Consideriamo ora una trasformazione da una pressione di riferimento (ossia nota):

$$\Delta h_{OA} = C_p \Delta T = C_p (T_1 - T_0)$$

$$\Delta h_{AA'} = \int_{P_0}^{P_1} v (1 - \beta T) dP$$

$$= h_A(T_1, P) - h_A(T_0, P_0)$$



$$h(T, P) = h_0 + C_p (T_1 - T_0) + \int_{P_0}^{P_1} v (1 - \beta T) dP$$

Considero ora 2 in 2 variabili:

$$v = \frac{2RT}{P} \longrightarrow v(1 - \beta T) dP = (v - v\beta T) dP$$

$$\beta = \frac{1}{v} \frac{dv}{dT} \Big|_P$$

$$= (v - T \frac{\partial v}{\partial T} \Big|_P) dP$$

$$\frac{\partial v}{\partial T} \Big|_P = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{2RT}{P} \right) \xrightarrow[\text{costante}]{\text{TUONO}}$$

$$\frac{\partial v}{\partial T} \Big|_P = \frac{RT}{P} \frac{\partial 2}{\partial T} \Big|_P + \frac{2R}{P}$$

$$= \frac{R}{P} \left(\frac{\partial 2}{\partial T} T + 2 \right)$$

! $\frac{\partial 2}{\partial T}$ e' un valore tabulato

$$\int_{P_0}^{P_1} v - \frac{RT}{P} \left(\frac{\partial 2}{\partial T} T + 2 \right) dP$$

$$\int_{P_0}^{P_1} \left(v - \frac{RT}{P} \left(\frac{\partial 2}{\partial T} \right) T - \frac{RT/2}{P} \right) dP$$

$$h_A = h_0 + C_p \Delta T - RT^2 \int_{P_0}^{P_1} \frac{\partial 2}{\partial T} \Big|_P \cdot \frac{1}{P} dP$$

ENERGIA DI GIBBS IN UN PUNTO

$$d(\frac{g}{RT}) = \frac{1}{RT} dg + g d\left(\frac{1}{RT}\right) = \frac{1}{RT} dg - g \frac{1}{RT^2} dT$$

$$\text{Ma } dg = vdp - sdT$$

$$d(\frac{g}{RT}) = \frac{1}{RT} (vdp - sdT) - g \frac{1}{RT^2} dT$$

$$= -\frac{s}{RT} dT + \frac{vdp}{RT} - g \frac{1}{RT^2} dT$$

$$= \frac{v}{RT} dp + \left(\frac{st - g}{RT^2} \right) dT$$

Ricordiamo che $g = h - TS$

$$= \frac{v}{RT} dp + -\frac{h}{RT^2} dT$$

Faccio le derivate:

$$\frac{\partial}{\partial p} (\frac{g}{RT}) = \frac{v}{RT}$$

$$T \cdot \frac{\partial}{\partial T} (\frac{g}{RT}) = -\frac{h}{RT}$$

▼ Dunque nota la funzione generatrice (g/RT) in funzione di p, T , possiamo ricavare v e h .

PROPRIETÀ RESIDUE

Abbiamo osservato come l'energia di Gibbs sia una funzione generatrice, ossia conoscendo il valore suo e delle sue derivate è possibile determinare tutte le proprietà TD di un sistema.

Cioè è particolarmente utile quando confrontiamo una qualsiasi funzione TD F con quella del gas ideale nelle stesse condizioni.

Ottieniamo così le proprietà residue:

$$F^R = F - F^{ID}$$

ad esempio il volume residuo è dato da:

$$V^R = V - \frac{RT}{P} = \frac{RT}{P} (z-1)$$

Considerando le espressioni precedenti:

$$\frac{v^R}{RT} = \left(\frac{\partial g^R / RT}{\partial P} \Big|_T \right) ; \quad \frac{h^R}{RT} = \left(-T \frac{\partial g^R / RT}{\partial T} \Big|_P \right)$$

Integrando la prima si ottiene:

$$g^R / RT = \int_0^P \frac{(z-1)}{P} dP \Big|_T$$

GENERATRICE RESIDUA

FUGACITA'

Se prendiamo la definizione $dg = v dP$ (a T fissata), si puo' scrivere:

$$g(T, P) = g(T, P_0) + \int_{P_0}^P v(T, P) dP$$

consideriamo una situazione ideale $v = RT/P$

$$dg^{\text{id}} = RT d \ln P$$

$$g^{\text{id}} = g^{\text{id}}(T, P_0) + RT \ln P / P_0$$

se poniamo che il gas e' ideale per P molto piccole:

$$\lim_{P \rightarrow 0} g(T, P) = -\infty$$

Cio' fa sì che per i gas ideali l'energia libera molare non sia conveniente.

Si definisce perciò una funzione ausiliaria:

FUGACITA': "Trasformata esponenziale isotermica dell'energia libera molare"

$$f = A(T) \exp(g / RT)$$

con $A(T) = \text{costante di riferimento}$ (come ad esempio P_0)

$$\frac{dg}{T} = RT d \ln f \implies \lim_{P \rightarrow 0} f(T, P) = P$$

$$\frac{dg}{T} = RT d \ln f$$

Integro fra P_0 e P

$$\begin{aligned} \frac{f(T_1, P_1)}{f(T_0, P_0)} &= \exp \left(\frac{g(T_1, P_1) - g(T_0, P_0)}{RT} \right) \\ &= \exp \left(\frac{1}{RT} \int_{P_0}^P v(T, P) dP \right) \end{aligned}$$

Scegliendo ora una $P_0 \rightarrow 0$ si ha che:

$$f(T_0, P_0) = P_0 \exp(g/RT)$$

$$\lim_{P_0 \rightarrow 0} f(T_0, P_0) = P_0$$

per cui si ha

$$\frac{f(T_1, P_1)}{P_0} = \exp \left(\frac{1}{RT} \int_{P_0}^P v(T, P) dP \right)$$

$$f(T_1, P_1) = P_0 \exp \left(\frac{1}{RT} \int_{P_0}^P v(T, P) dP \right)$$

In base a questa definizione di fugacità, notiamo che le condizioni evolutive di una trasformazione per g e f sono le stesse.

$$g^\beta \prec g^\alpha \longrightarrow f^\beta \prec f^\alpha$$

$$g^\beta = g^\alpha \longrightarrow f^\beta = f^\alpha$$

COEFFICIENTE DI FUGACITÀ

$\varphi(T, P) = \frac{f(T, P)}{P}$

$$\longrightarrow f(T, P) = \varphi(T, P) \cdot P$$

$$\lim_{P \rightarrow 0} \varphi(T, P) = 1$$

Cerchiamo un'espressione analitica: ($P_0 \rightarrow 0$)

$$dg - dg^R = dg^R = RT d \ln \frac{f}{P} = RT d \ln \varphi$$

$$\int_0^P dg^R = RT \int_0^{P_1} d \ln f/P$$

$$g^R(P, T) - \underbrace{g^R(P_0, T_0)}_{\text{e' C.I.}} = RT \left[\ln(\varphi(P_1)) - \frac{\ln \varphi(P_0)}{\ln \varphi(P_0)} \right] \xrightarrow{\varphi \rightarrow 1 \text{ se } P \rightarrow 0}$$

$$g^R(P, T) = RT \ln \varphi$$

$$\ln \varphi = g^R(P, T) / RT$$

! $\ln \varphi$ è tabulato

Avevamo che: (porto in coordinate ridotte)

$$g^R / RT = \int_0^{P_r} (z-1) \frac{dP_r}{P_r}$$

da qui si ottiene che: (z con equazione viriale 1° ordine)

$$\ln \varphi = \frac{\tilde{B} P_r}{T_r}$$

per $P_r \ll 1$

EFFETTO JOULE - THOMSON

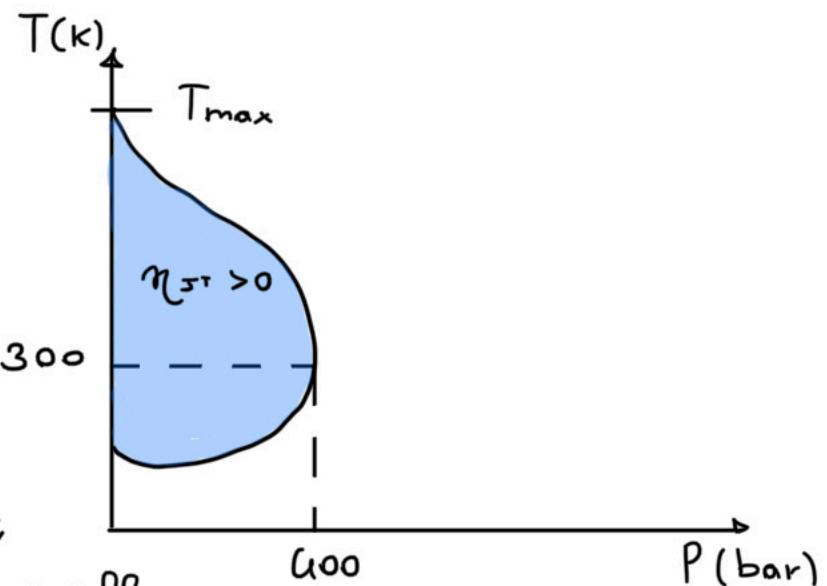
Consideriamo l'espansione stazionaria (ossia di equilibrio) di un fluido attraverso una valvola di laminazione (condotto adiabatico) $\rightarrow dh = 0$, si ha perciò:

$$dh = T ds + v dP$$

$$\frac{\partial s}{\partial P} \Big|_h = - \frac{v}{T} < 0 \rightarrow \text{l'entropia aumenta.}$$

Mentre per un gas ideale tale trasformazione e' considerata isoterma, per un gas reale si nota una variazione di T. Tale variazione e' rappresentata dal coefficiente Joule Thomson.

$$\eta_{JT} = \left. \frac{\partial T}{\partial P} \right|_h$$



CURVA DI INVERSIONE

Studiando il segno di η_{JT} si nota nel piano una curva che delimita una regione ben definita; si ha che nei punti interni il coeff. e' positivo. Il bordo e' individuato ponendo:

$$\left. \frac{\partial T}{\partial P} \right|_h = 0$$

Si ha perciò che in una espansione adiabatica in un range per cui $\eta_{JT} > 0$, si ha $\Delta T < 0$.

Il processo di **laminazione** e' basato sull'effetto J.T. e consiste nel raffreddare i gas fino a liquefarli.

Co' richiede che $\eta > 0$ e quindi $T_i < T_{max}$.
(principio usato nei frigoriferi ad azoto)

$$\eta_{JT} = \left(\left. \frac{\partial T}{\partial P} \right|_h \right) = - \frac{v(1-\beta T)}{C_p} = \frac{\lambda}{C_p} \left(T \left. \frac{\partial v}{\partial T} \right|_P - v \right)$$

$$\eta_{JT} = \frac{RT^2}{C_p \cdot P} \cdot \left. \frac{\partial z}{\partial T} \right|_P$$