

GAS REALI e TRANSIZIONI DI FASE

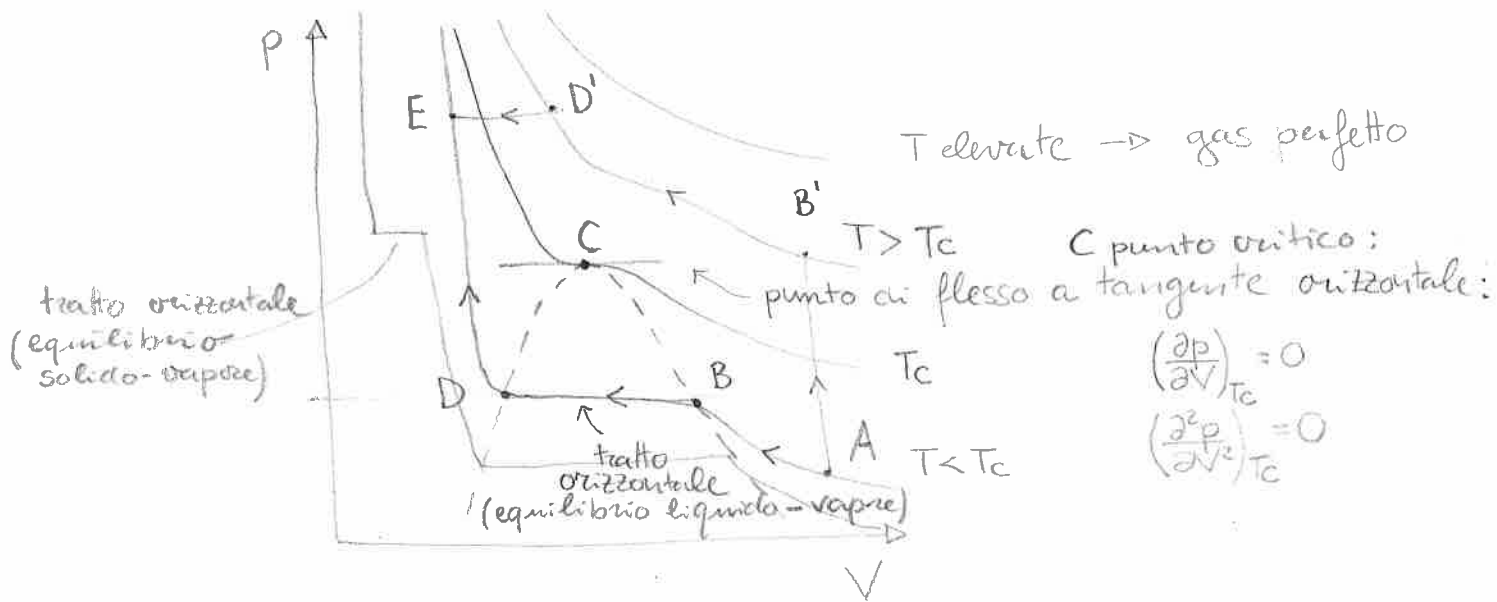
3. L'equazione di stato dei gas reali è data dalla formula di Van der Waals:

$$\left(p + a \frac{n^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$$

con $V_m = \frac{V}{n}$ volume molare

1. A T elevate i gas reali si comportano in modo simile ai gas perfetti. A T più basse però le cose cominciano a cambiare; a $T = T_c$ cambiano radicalmente (isoterma critica)



2. A $T < T_c$ si nota un tratto orizzontale \rightarrow liquido e vapore coesistono. Diminuendo V p resta costante ma c'è ulteriore passaggio alla fase liquida. In D tutto il vapore è diventato liquido: ulteriore compressione porta a rapida crescita di p a $V \sim$ costante.

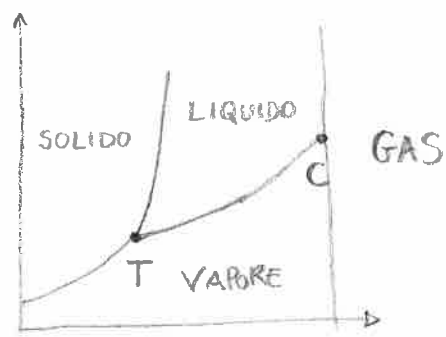
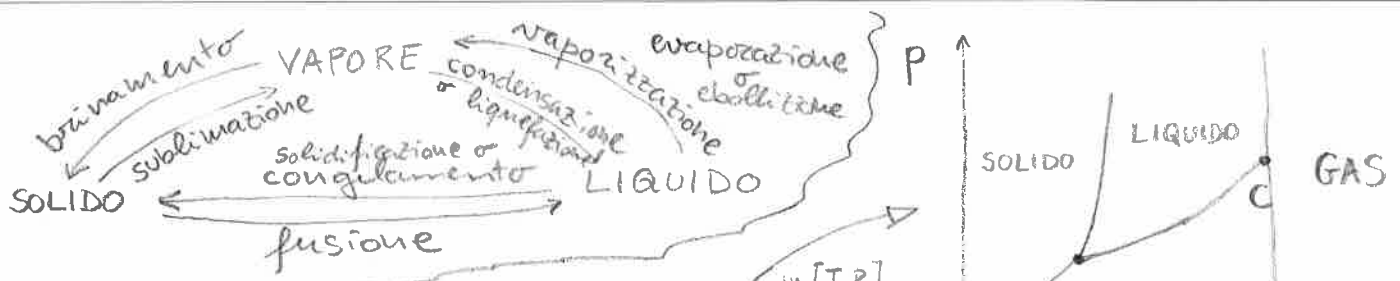
Nota: seguendo le trasformazioni $AB'D'E$ si può passare da A (vapore) ad E (liquido) senza attraversare una transizione di fase ben precisa come in BD .

5. A T ancora più basse compare anche la fase solida. (\rightarrow)

Nota: a $T > T_c$ si parla di gas

$T < T_c$ di vapore

da B a D vapore e liquido in equilibrio \rightarrow vapore saturo e la relativa p si dice pressione (o tensione) di vapore saturo ($B \rightarrow D$ liquefazione; $D \rightarrow B$ evaporazione o condensazione)

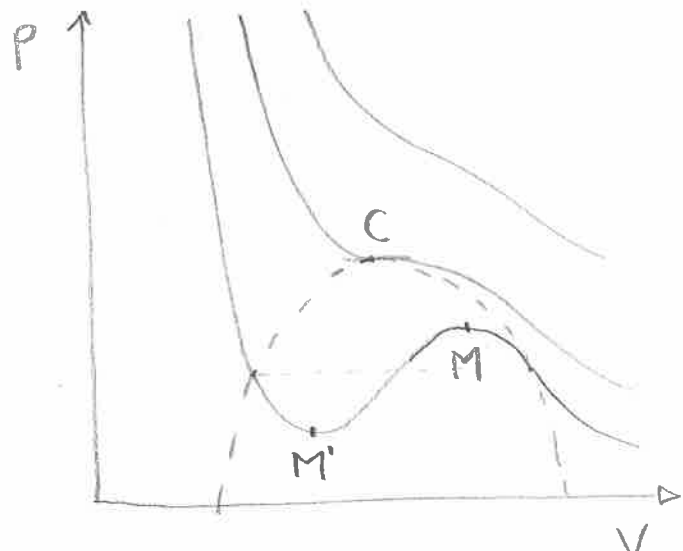


evaporazione:
 tensione vapore < p_e
 fenomeno di superficie
 ebollizione:
 tensione vapore > p_e
 fenomeno di volume



T punto triplo
 C punto critico

4. Van der Waals funziona sorprendentemente bene, tranne che nella regione del piano di coesistenza liquido-vapore:



tra M' ed M
 p cresce con V a T cost.
 \Rightarrow impossibile

Si può usare VdW per calcolare T_c , V_{mc} e p_c del punto critico:

$$p_c = \frac{RT_c}{V_{mc} - b} - \frac{a}{V_{mc}^2} \quad (0)$$

$$\left(\frac{\partial p_c}{\partial V_m}\right)_{T_c} = \frac{-RT_c}{(V_{mc} - b)^2} + \frac{2a}{V_{mc}^3} = 0 \Rightarrow \frac{RT_c}{(V_{mc} - b)^2} = \frac{2a}{V_{mc}^3} \quad (I)$$

$$\left(\frac{\partial^2 p_c}{\partial V_m^2}\right)_{T_c} = \frac{2RT_c}{(V_{mc} - b)^3} - \frac{6a}{V_{mc}^4} = 0 \Rightarrow \frac{2RT_c}{(V_{mc} - b)^3} = \frac{6a}{V_{mc}^4} \quad (II)$$

$$\frac{1}{2} (V_{mc} - b) = \frac{V_{mc}}{3} \quad (I)$$

$$3V_{mc} - 3b = 2V_{mc}$$

$$V_{mc} = 3b$$

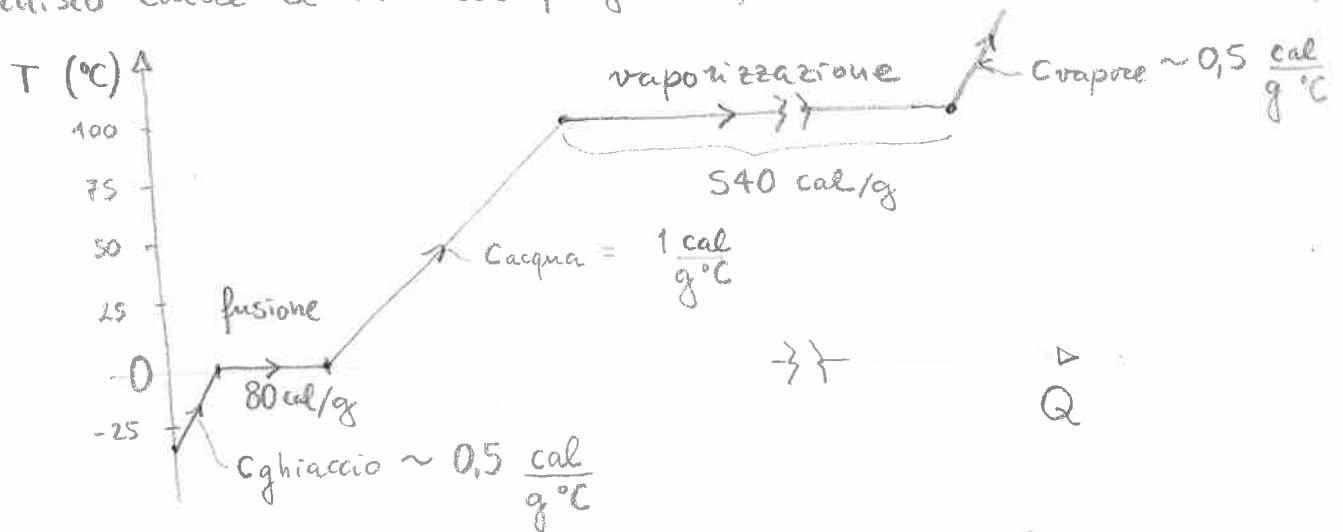
Da (I): $\frac{RT_c}{(2b)^2} = \frac{2a}{27b^3} \rightarrow T_c = \frac{8a}{27Rb}$

Infine, da (0): $P_c = \frac{8a^4}{27b(2b)} - \frac{a}{9b^2}$
 $= \frac{4a}{27b^2} - \frac{a}{9b^2} = \frac{4a-3a}{27b^2} = \frac{a}{27b^2}$

6. Per ottenere fusione e vaporizzazione devo fornire energia:

L_f	calore latente di fusione	$\xrightarrow{H_2O}$	80 cal g ⁻¹
L_v	calore latente di vaporizzazione		540 cal g ⁻¹

Quindi ad esempio se tolgo un cubetto di ghiaccio dal freezer (a -30°) e fornisco calore Q in modo progressivo, osservo:



7. Ai processi di fusione e vaporizzazione corrispondono degli aumenti di entropia; ad esempio per H₂O a pressione atmosferica:

$$\Delta S_f = \frac{Q_f}{T_f} = \frac{3,34 \cdot 10^5 \text{ J/kg}}{273 \text{ K}} \approx 1230 \frac{\text{J}}{\text{K kg}}$$

$$\Delta S_v = \frac{Q_v}{T_v} = \frac{2,26 \cdot 10^6 \text{ J/kg}}{373 \text{ K}} \approx 6060 \frac{\text{J}}{\text{K kg}}$$

Nei processi inversi di solidificazione e condensazione, le variazioni di entropia sono uguali in modulo ma negative.

TRASFORMATA DI LEGENDRE

Sia $f(x,y)$ una funzione di due variabili (x,y) . Allora

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy \equiv u dx + v dy$$

dove abbiamo definito $u \equiv \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y$ e $v \equiv \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x$.

Considero:

$$g = f - ux$$

$$dg = df - d(ux) = \cancel{u dx} + v dy - (\cancel{u dx} + x du) = -x du + v dy$$

ma questo significa $g = g(u,y)$

$$dg = \underbrace{\left(\frac{\partial g}{\partial u}\right)_y}_{-x} du + \underbrace{\left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_u}_v dy$$

La g è la trasformata di Legendre di f .

Contiene le stesse informazioni (infatti posso tornare da g ad f)
ma non dipende da (x,y) , bensì da (u,y) , con u variabile
coniugata di x .

Altre possibili trasformate di Legendre:

$$\left. \begin{aligned} h &= f - vy \Rightarrow h = h(x,v) \\ k &= h - ux \\ &= g - vy \\ &= f - ux - vy \end{aligned} \right\} \Rightarrow k = k(u,v)$$

POTENZIALI TERMODINAMICI

Abbiamo già visto (\leftarrow 3.5.2) che l'energia interna U si può
esprimere come funzione delle variabili naturali S e V :

$$U = U(S, V)$$

$$dU = T dS - p dV$$

$$\text{con } \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p$$

Abbiamo anche definito l'entalpia H come:

$$H = U + pV$$

H può essere vista come una trasformata di Legendre di U
in cui la dipendenza da V è "sostituita" con una dipendenza da p :

$$H = H(S, p)$$

$$dH = dU + d(pV) = T dS - p dV + p dV + V dp = T dS + V dp$$

(65)

$$\text{con } \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V$$

Altri potenziali termodinamici sono:

Energia libera di Helmholtz F (A in alcuni testi):

$$F = U - TS \Rightarrow F = F(T, V) \quad dF = -SdT - pdV$$

Energia libera di Gibbs G :

$$\text{con } \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S \text{ e } \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P$$

$$G = H - TS$$

$$= F + pV$$

$$= U + pV - TS$$

$$\Rightarrow G = G(T, p)$$

$$dG = -SdT + Vdp$$

$$\text{con } \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \text{ e } \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$$

Torneremo più avanti sul significato fisico di questi potenziali termodinamici.

RELAZIONI DI MAXWELL

Le relazioni (o equazioni di Maxwell) si ricavano applicando la regola di Schwartz ai potenziali di cui sopra:

$$U = U(S, V)$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V\right]_S = \left[\frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S\right]_V$$

$$** \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$$

$$H = H(S, p)$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p\right]_S = \left[\frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S\right]_p$$

$$** \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$$

$$F = F(T, V)$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V\right]_T = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T\right]_V$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^*$$

$$G = G(T, p)$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p\right]_T = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T\right]_p$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^*$$

L'importanza di queste relazioni risiede nel fatto che:

* sono facilmente misurabili

** sono misurabili per trasform. adiabatiche reversibili