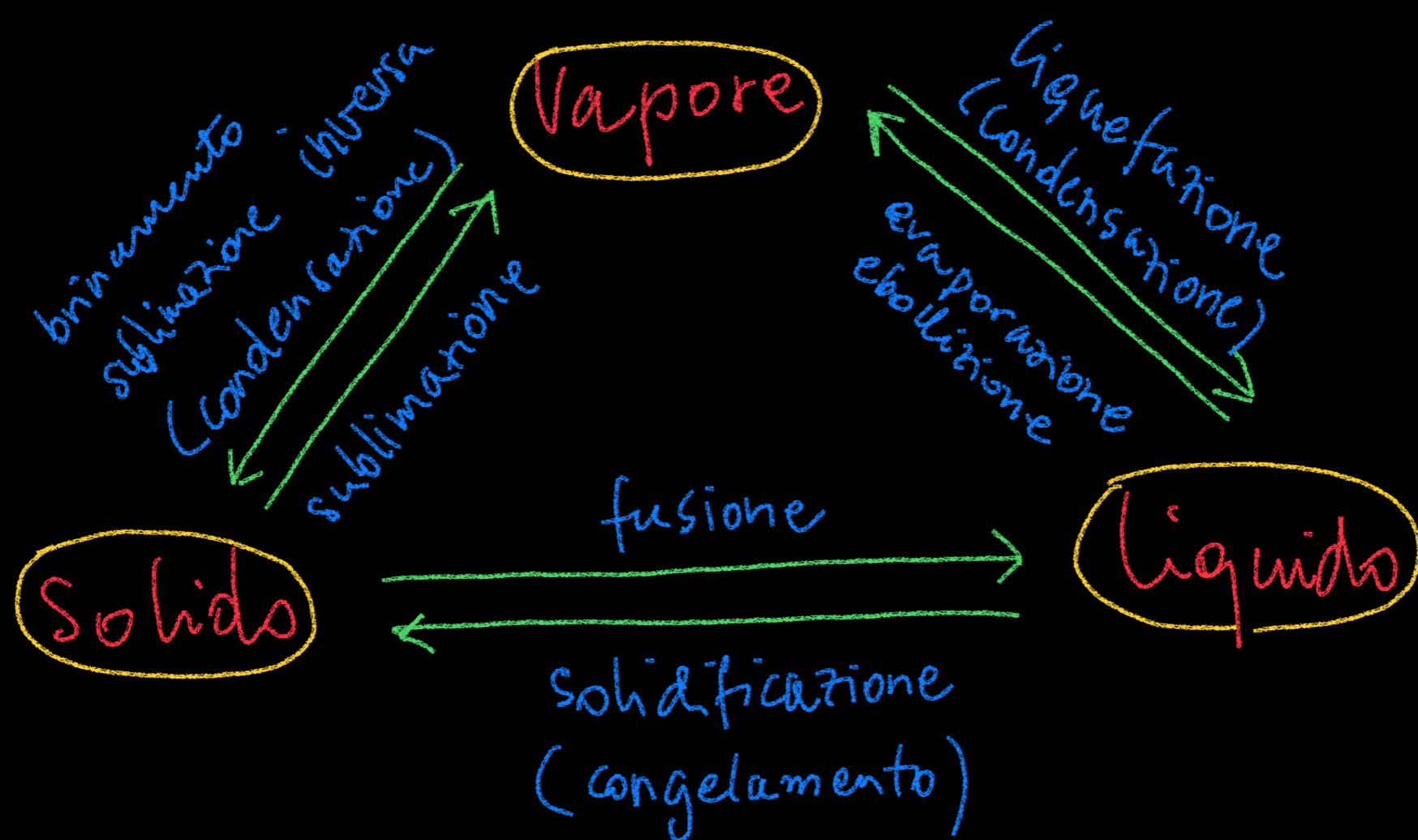


Transizioni di fase per sostanze pure



e i plasmi? e i nuclei atomici? e la BEC? e ...

Cambiamenti di fase (passaggi di stato)
per l'acqua:

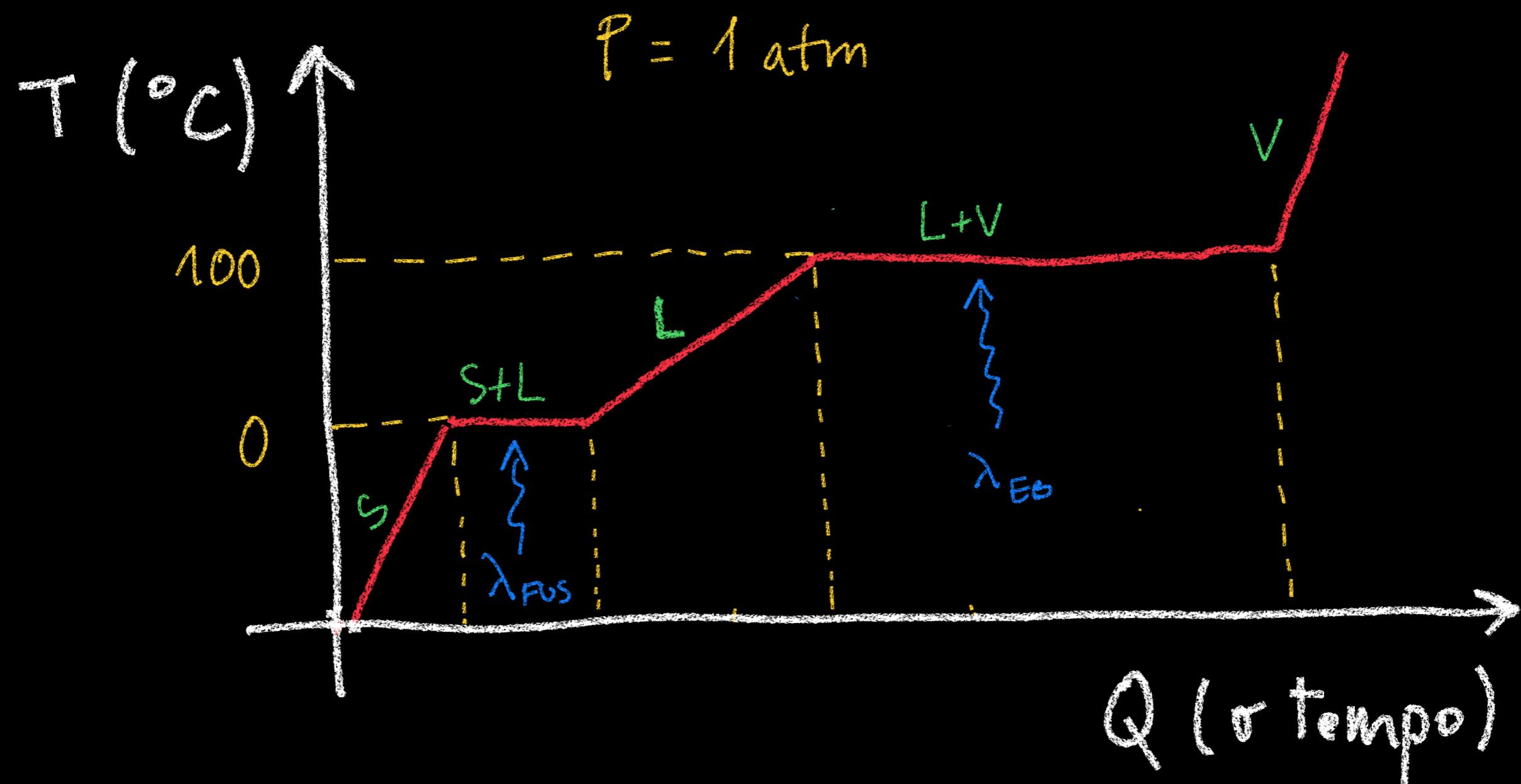
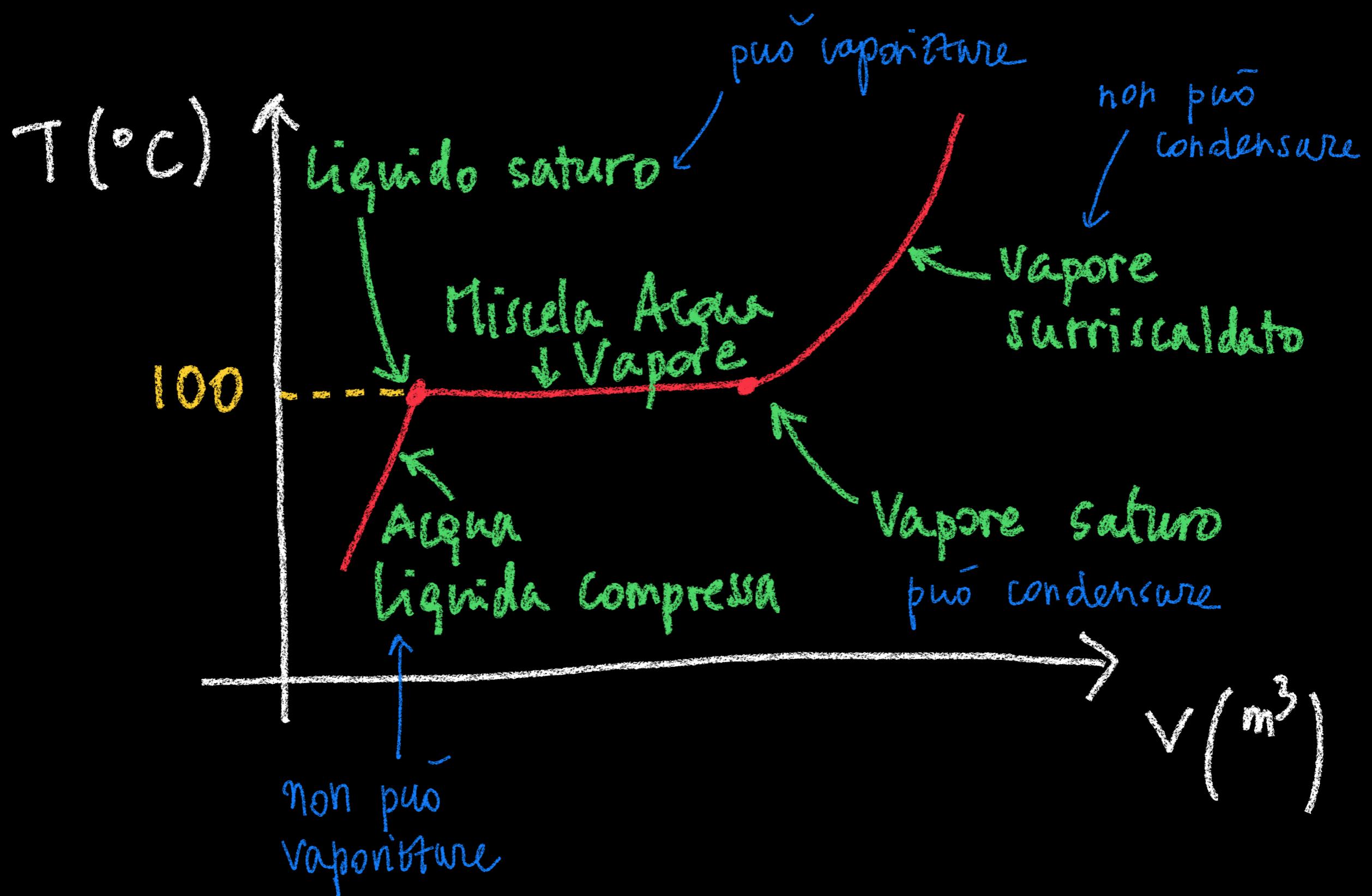
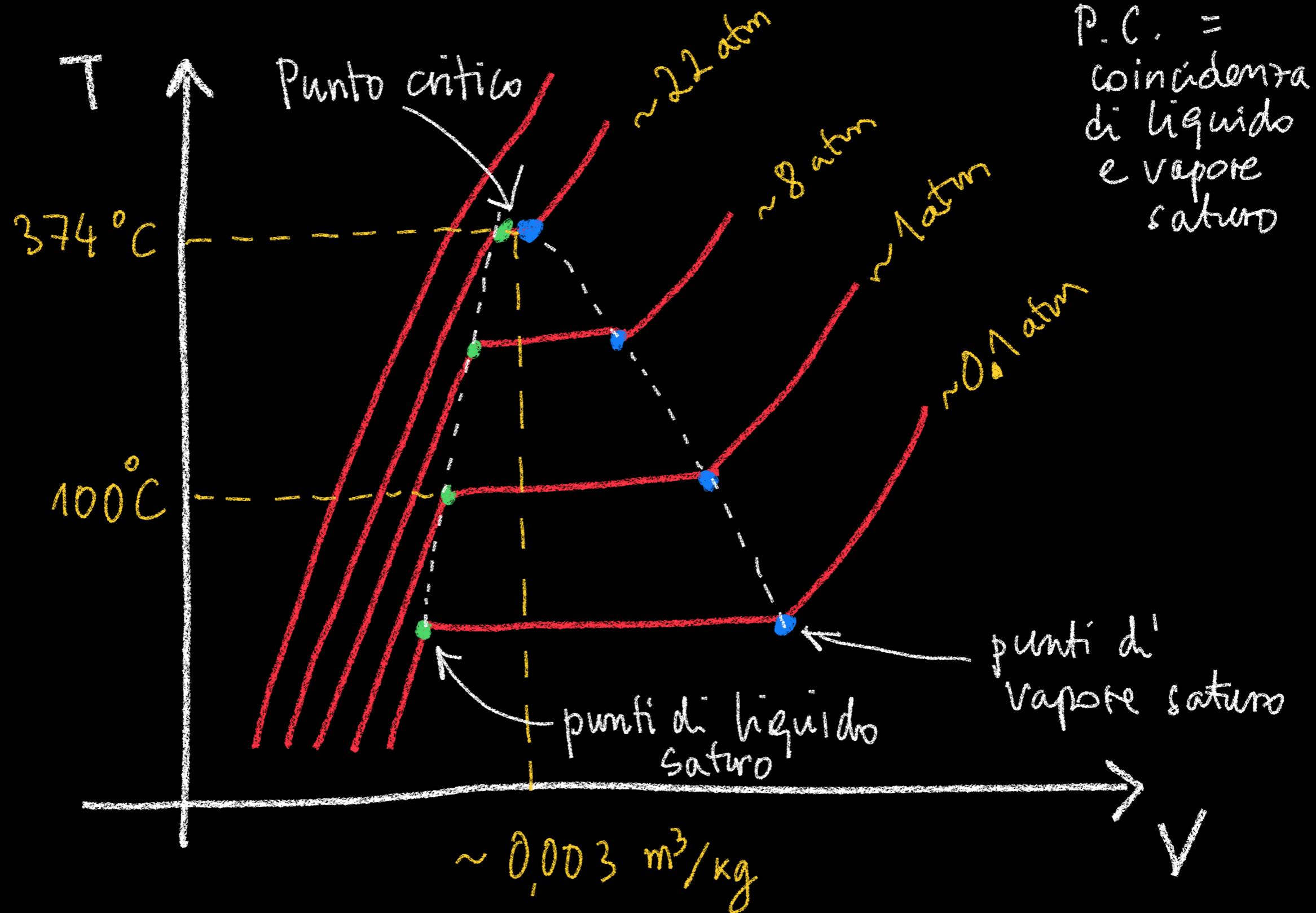


Diagramma T-V - $P = \text{costante} = 1 \text{ atm}$



Diagrammi T-V a varie pressioni



Comportamento critico

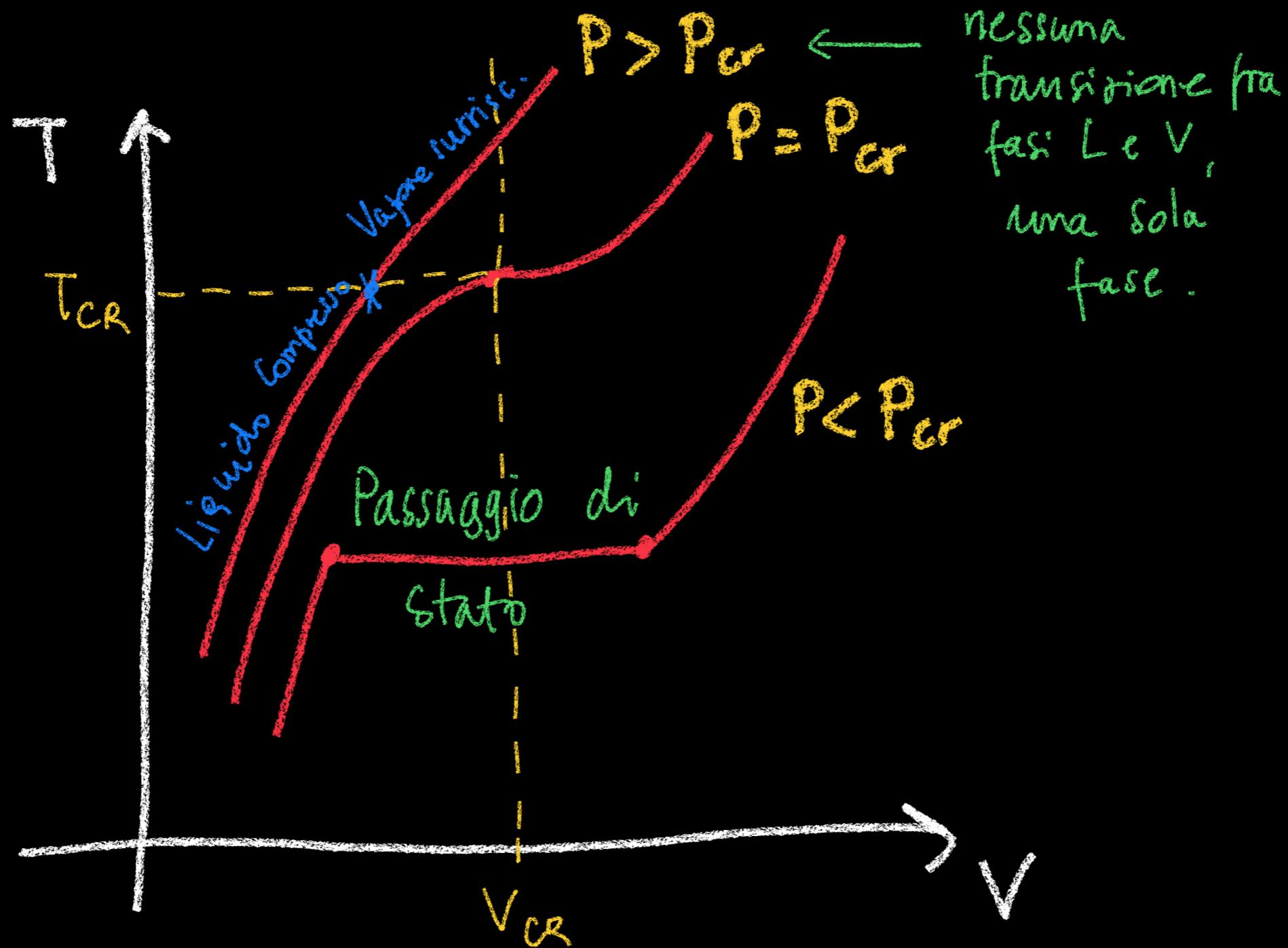
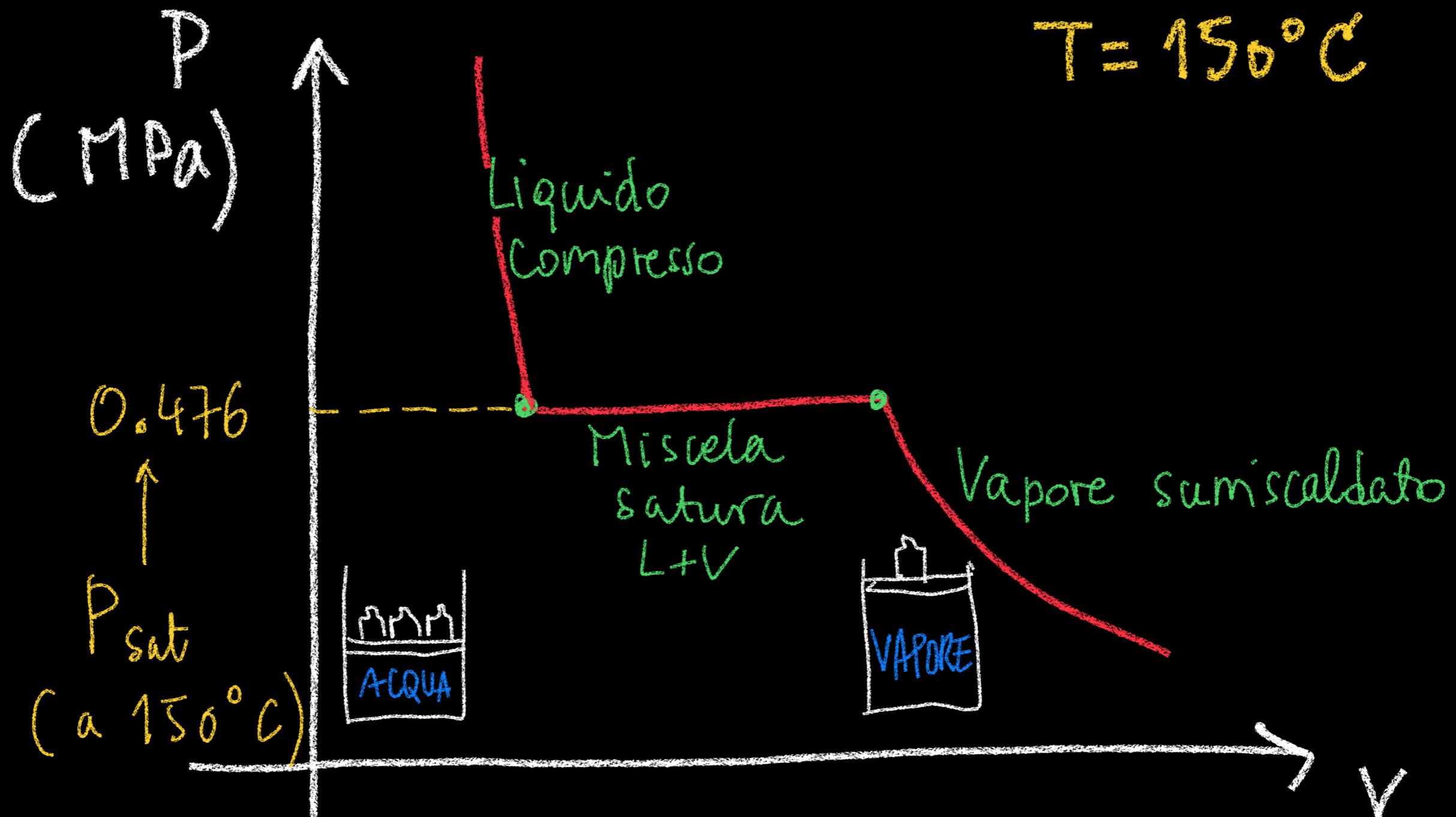


Diagramma PV ($T = \text{costante}$)



Diagrammi P-V a varie temperature

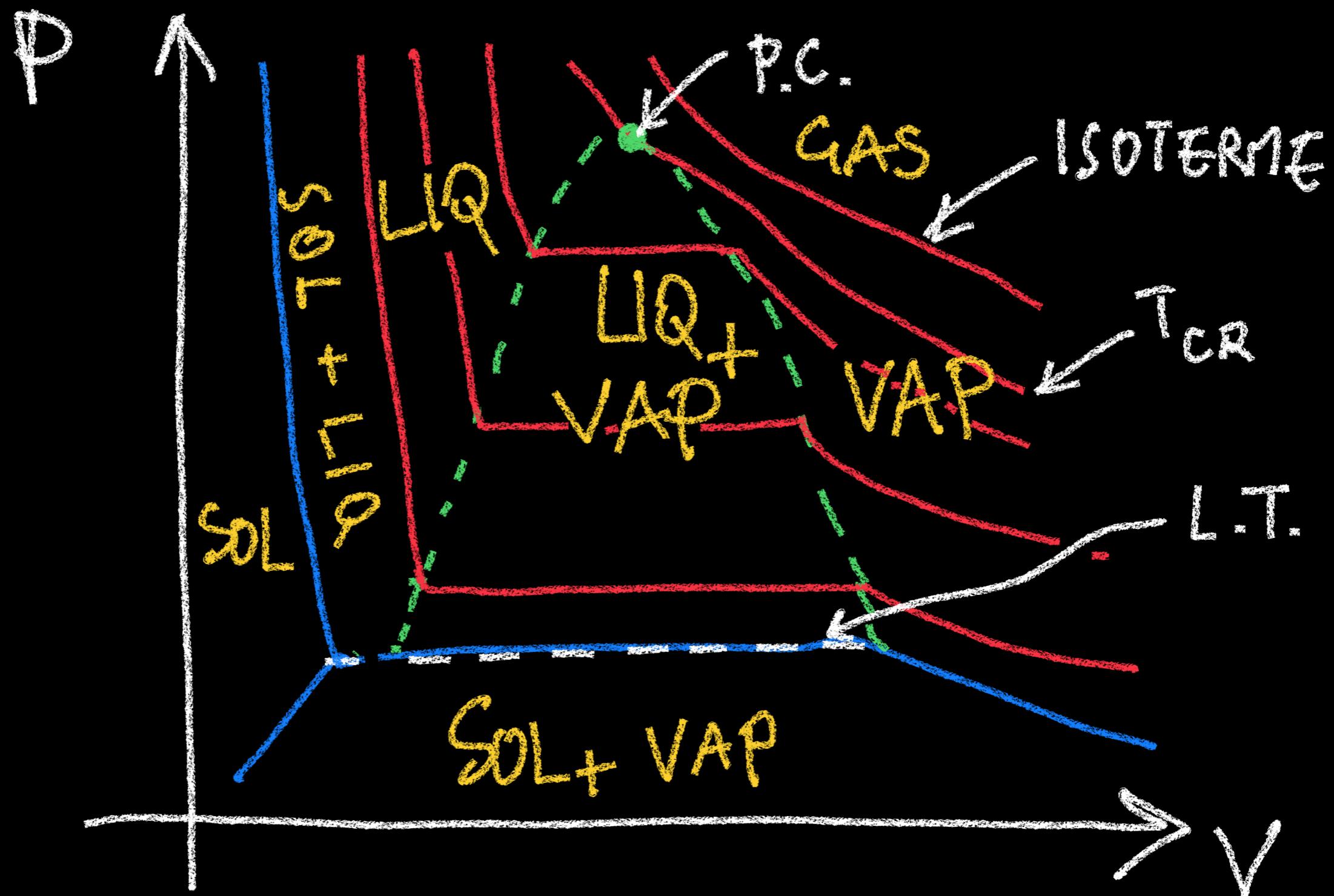
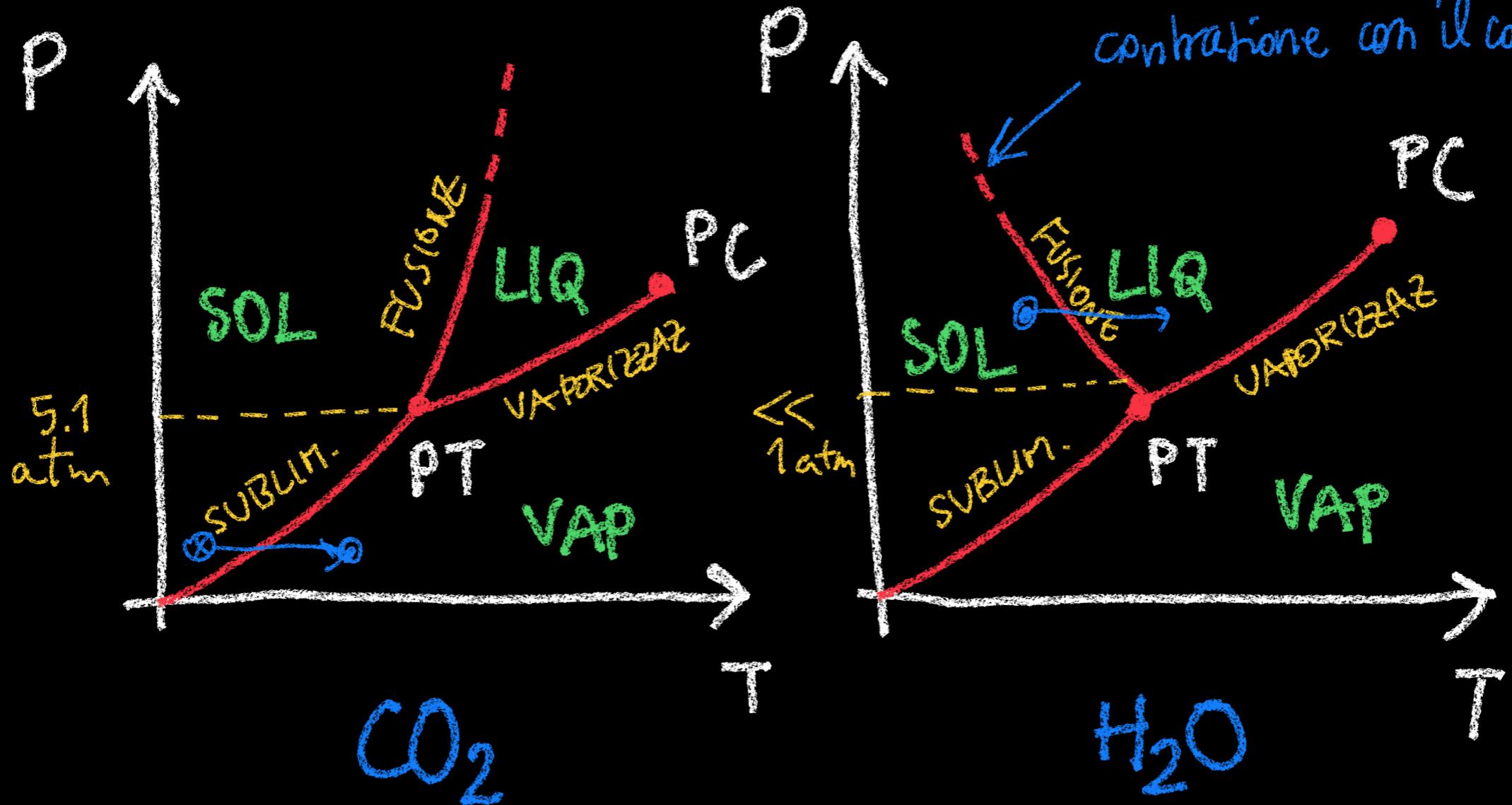
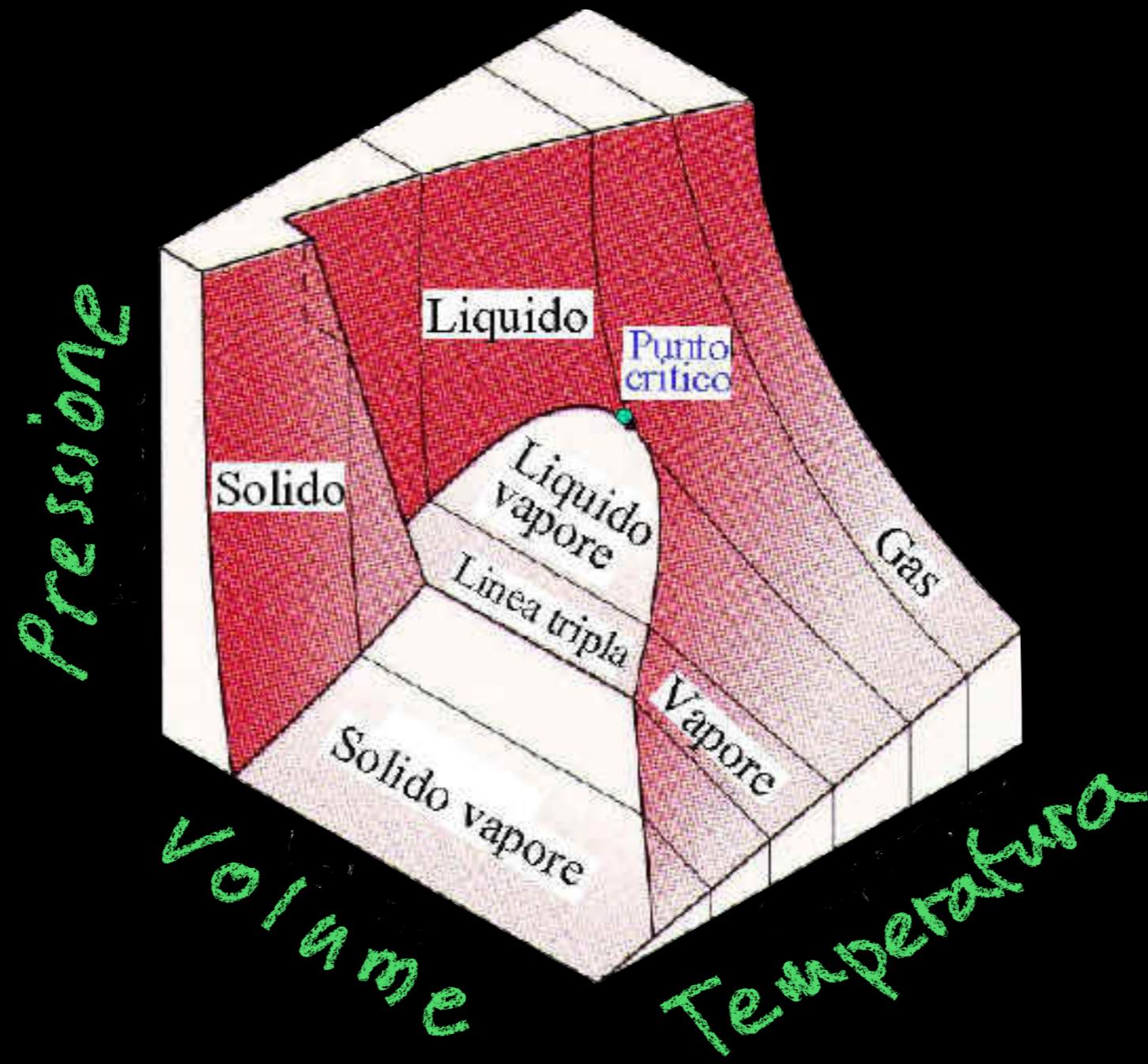


Diagramma P-T (diagrammi di fase)



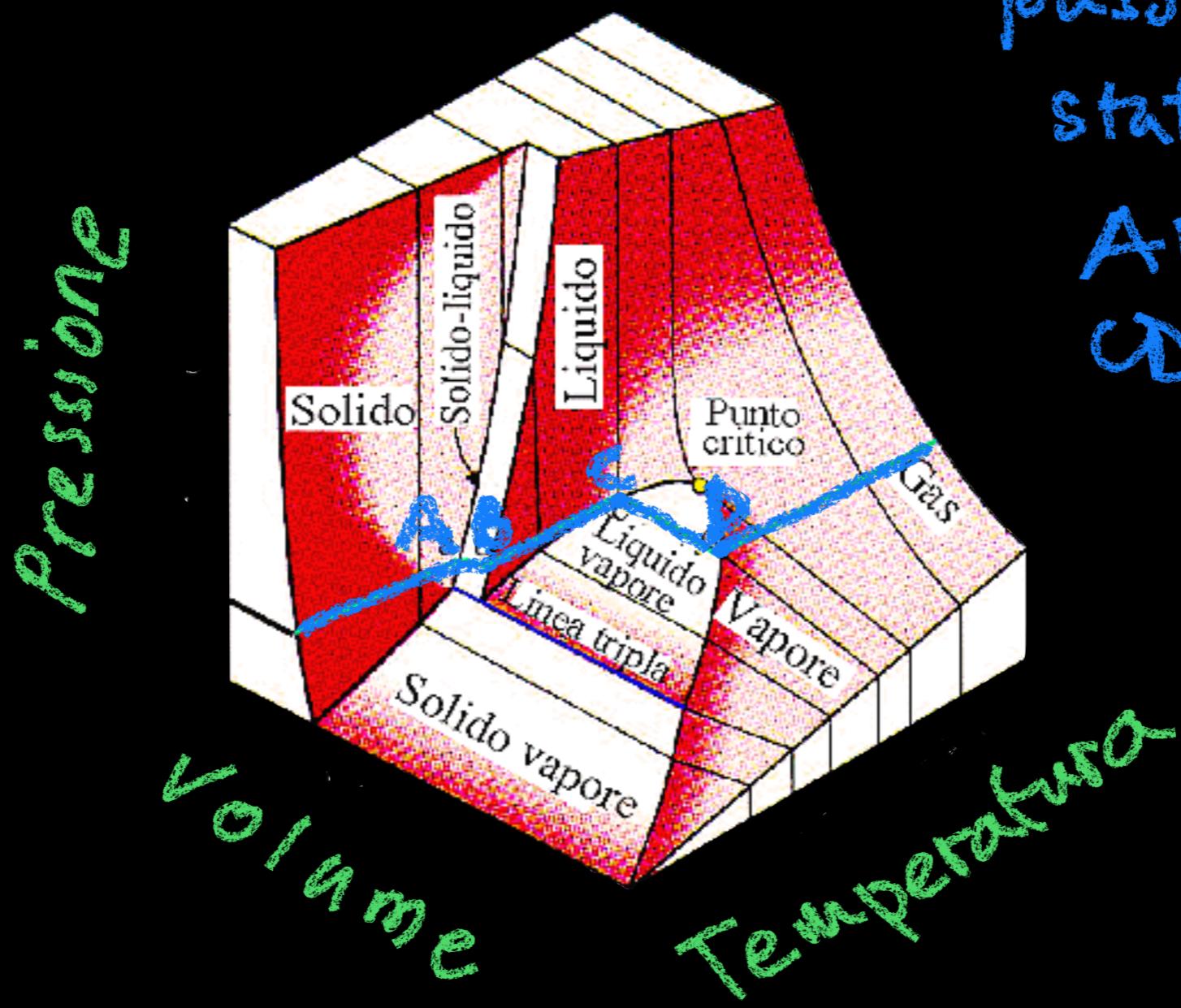
N.B. la linea tripla è diventata un PUNTO.

Superficie PVT



H₂O

Superficie PVT



trasformazione
isobara con
doppio
passaggio di
stato

AB (SL) e
CD (LV)

CO_2

L'equazione di Van der Waals si può anche scrivere in termini del suo volume molare $v = V/n$:

$$(P + a/v^2)(v - b) = RT$$

Notare che b può essere stimato direttamente a partire dalla dimensione molecolare $\rightarrow 0 < 2r \approx 2 \times 10^{-10} \text{ m}$

 volume «escluso» $v_e \approx 32 \times 2 \times 10^{-30} \text{ m}^3 \rightarrow b \approx v_e \times \frac{N_A}{2} \approx 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$

Il limite ideale è ottenuto in corrispondenza di $v \gg b$ (volume molare molto maggiore del covolume) e di $a \ll v^2 P$.

L'importanza del modello di gas reale secondo Van der Waals è legata allo studio sperimentale della compressione / raffigurazione a temperatura costante (isoterme) di un sistema idostatico.

Si comprime il gas a temperature (T_A) «sufficientemente» elevate e si ottiene un aumento di pressione in buona approssimazione d'accordo con la legge ideale.

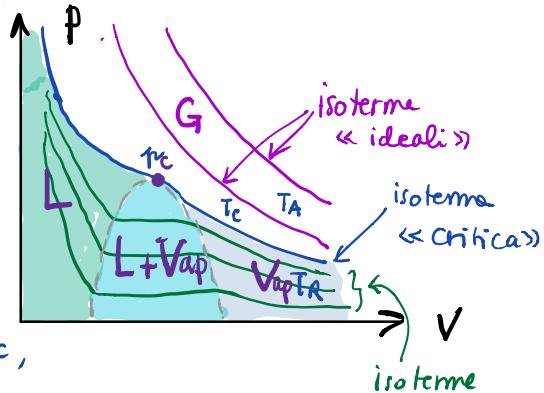
L'energia cinetica è il contributo dominante nell'energia interna.

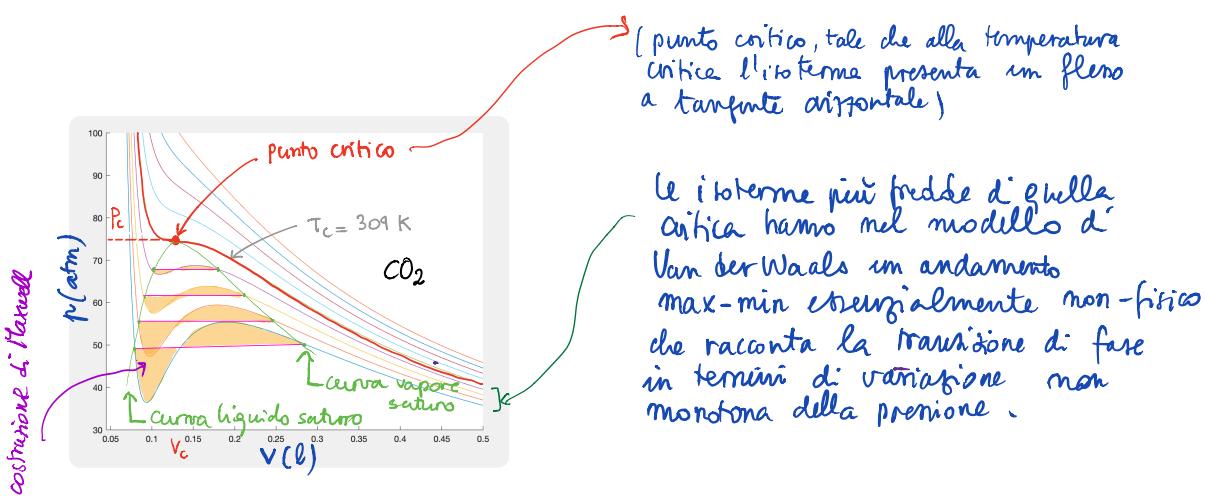
Se la compressione avviene a temperature minori di una data isoterma critica T_c , si arriva a una transizione di fase in corrispondenza della quale il sistema inizia a passare allo stato di liquido abbandonando quello aeriforme (qui detto di vapore).

Nell'energia interna l'energia potenziale di interazione molecolare non è più trascurabile e il modello di gas ideale non è più adatto.

Quando tutto il volume di gas è liquefatto, ulteriori diminuzioni di volume generano un rapido aumento di pressione (tempe isoterma) perché il liquido èochissimo compressibile.

L'equazione di Van der Waals conduce a curve isoterme non più iperboliche e caratterizzate dalle inflessioni che sono a portata spiegazione della compressione isoterma e l'oscurità durante il passaggio di stato, come anticipato nello studio del bilancio entalpico. N.B.: la temperatura critica è la «coglia» per distinguere sostanze passate dalla fase di vapore: se $T_c > T$ ambiente si parla di vapore, altrimenti di gas.





Un gas reale (e dunque, in qualche modo, un gas secondo il modello di Van der Waals) presenta interazioni interne (fra le molecole) che aumentano l'energia potenziale all'aumentare della loro distanza, ovvero ci si aspetta che l'energia potenziale cresca con il calare della densità ovvero con l'aumentare del volume occupato dal gas.

Siccome $U_{\text{tot}} = E_k + U_{\text{int}} = \text{cost}$, se V_{int} aumenta allora E_k deve diminuire.

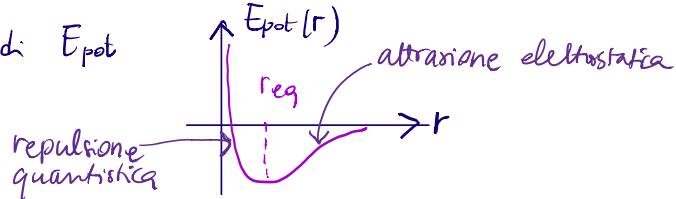
Ci si aspetta che un gas reale si raffreddi in seguito a una sua espansione (e, dunque, ci si aspetta che la sua energia interna venga esplicitamente a dipendere dal suo volume). Questo è un risultato al quale l'equazione di Van der Waals deve condurre esplicitamente.

Energia interna di un gas reale secondo il modello di Van der Waals

Si vuole studiare l'effetto dell'energia interazionale fra gli atomi sul bilancio dell'energia interna,

$$U = E_{\text{pot}} + E_K$$

Andamento di E_{pot}



Ci si aspetta che con la rarefazione (r aumenta $\rightarrow E_{\text{pot}}$ aumenta) debba diminuire E_K (il gas si raffredda).

Conto esplicito: $U = U(T, V)$; $S = S(T, V)$

$$\Rightarrow dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV, \quad dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV;$$

$$dS = \delta Q^{\text{REV}}/T = \frac{1}{T} (dU + PdV) = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] dV$$

$$\text{da cui, per confronto, } \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right]$$

Si applica la relazione di Schwartz (valida per le funzioni [di stato] derivabili e continue)

$$\frac{\partial^2 F}{\partial X \partial Y} = \frac{\partial^2 F}{\partial Y \partial X} \quad (\text{l'ordine delle derivate miste non è importante})$$

$$\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} \Leftrightarrow \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} = -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T - \frac{1}{T^2} P + \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \quad \text{ovvero anche se } T = \text{costante } U \text{ può variare.}$$

Explicitamente si considerano i due casi di gas ideale e reale di Van der Waals

$$(a) \text{gas ideale } P = nRT/V \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \cdot \frac{n\beta}{V} - P = 0 \Rightarrow U = U(T);$$

$$(b) \text{gas di Van der Waals } P = \frac{nRT}{V-nb} - \frac{an^2}{V^2} \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{an^2}{V^2} \neq 0 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow U = -\frac{an^2}{V} + f(T); \quad \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = f'(T) = nc_V \Rightarrow f(T) = nc_V T + \text{costante}$$

$$\Rightarrow U = U(T, V) = -\frac{an^2}{V} + nc_V T + \text{costante.}$$

$$\text{Espansione libera } 0 = \Delta U = nc_V \Delta T - an^2 \left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_i}\right) \Rightarrow \Delta T = \frac{an}{c_V} \left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_i}\right) < 0 \quad \& \quad V_f > V_i.$$