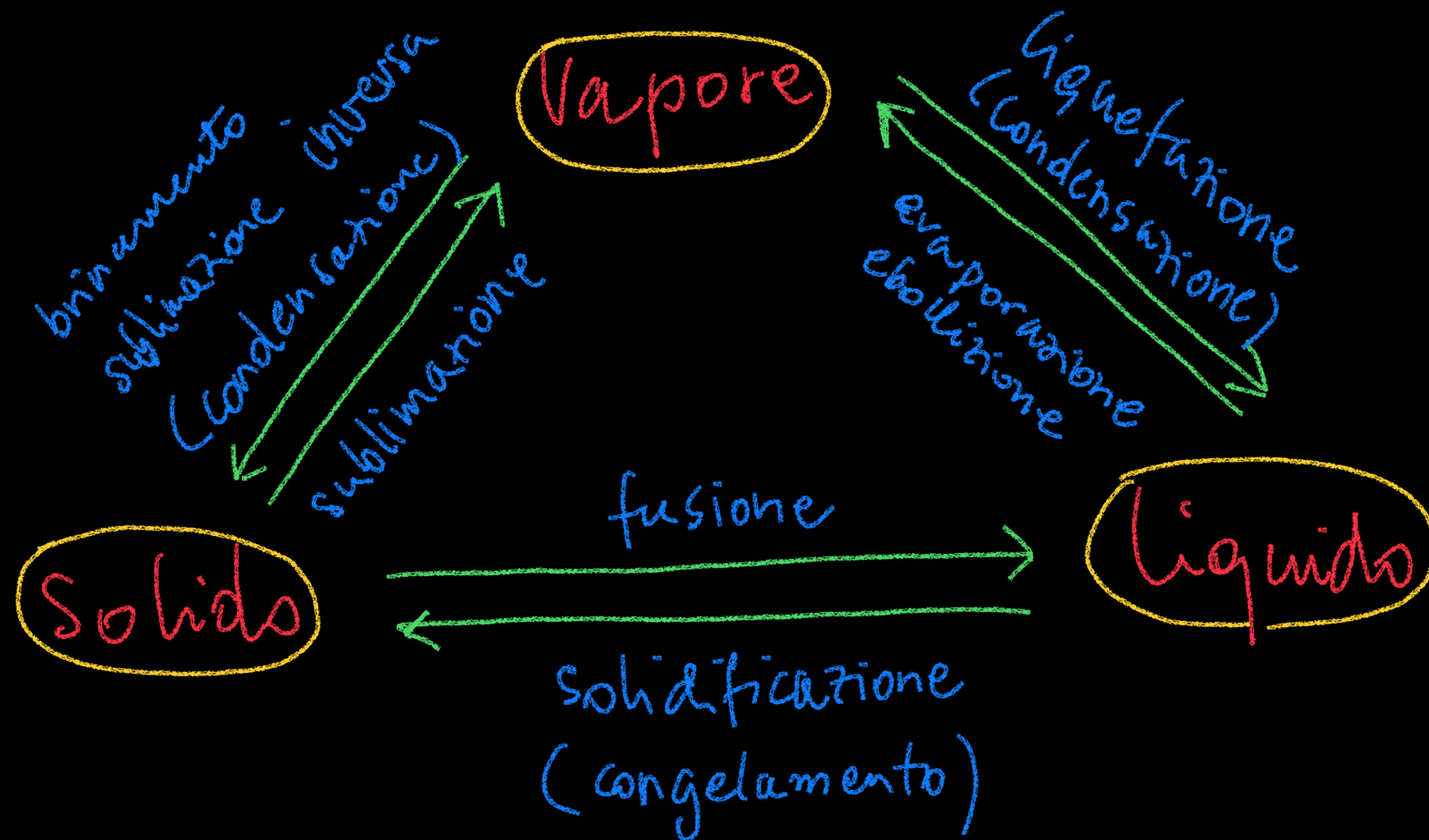
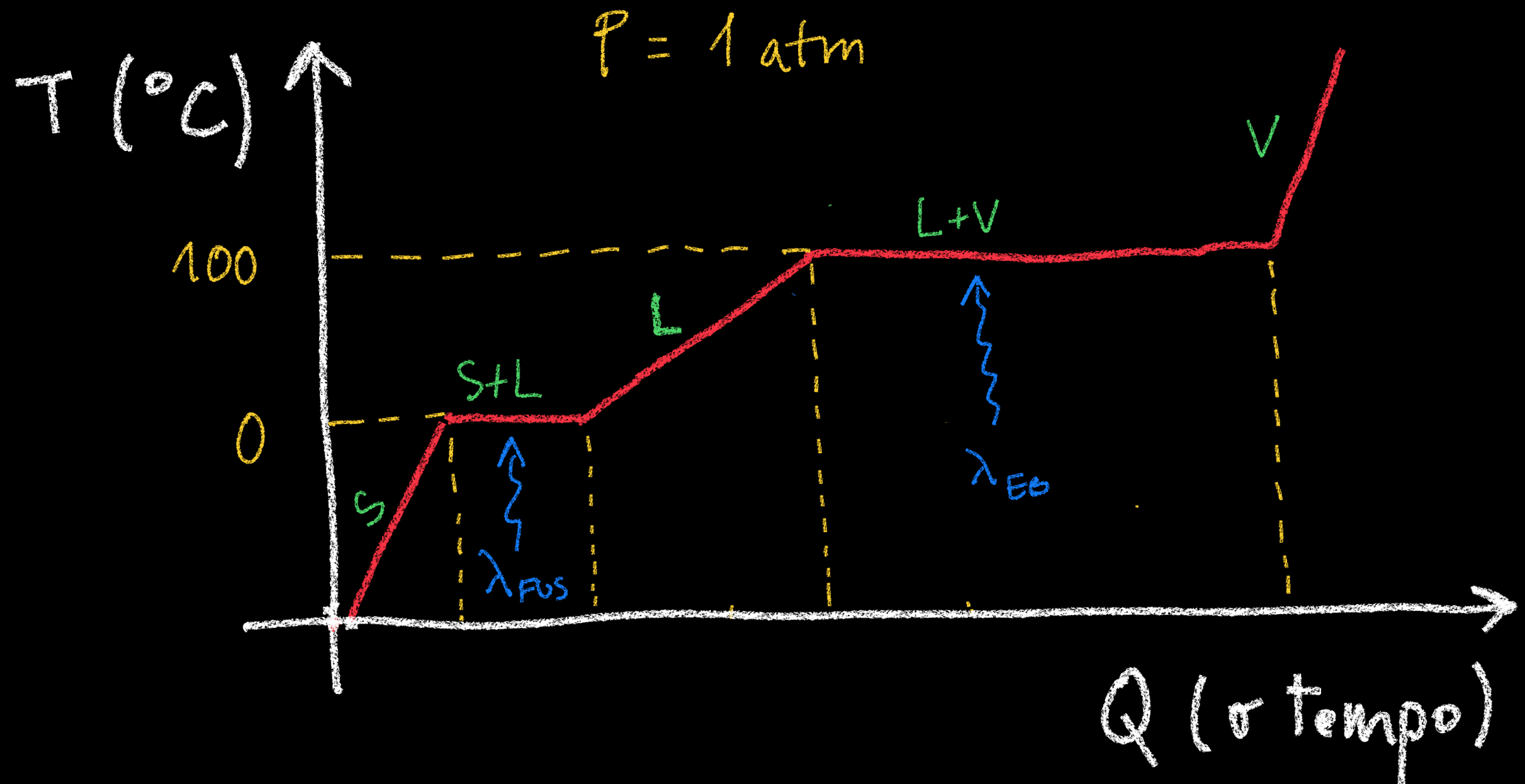


# Transizioni di fase per sostanze pure

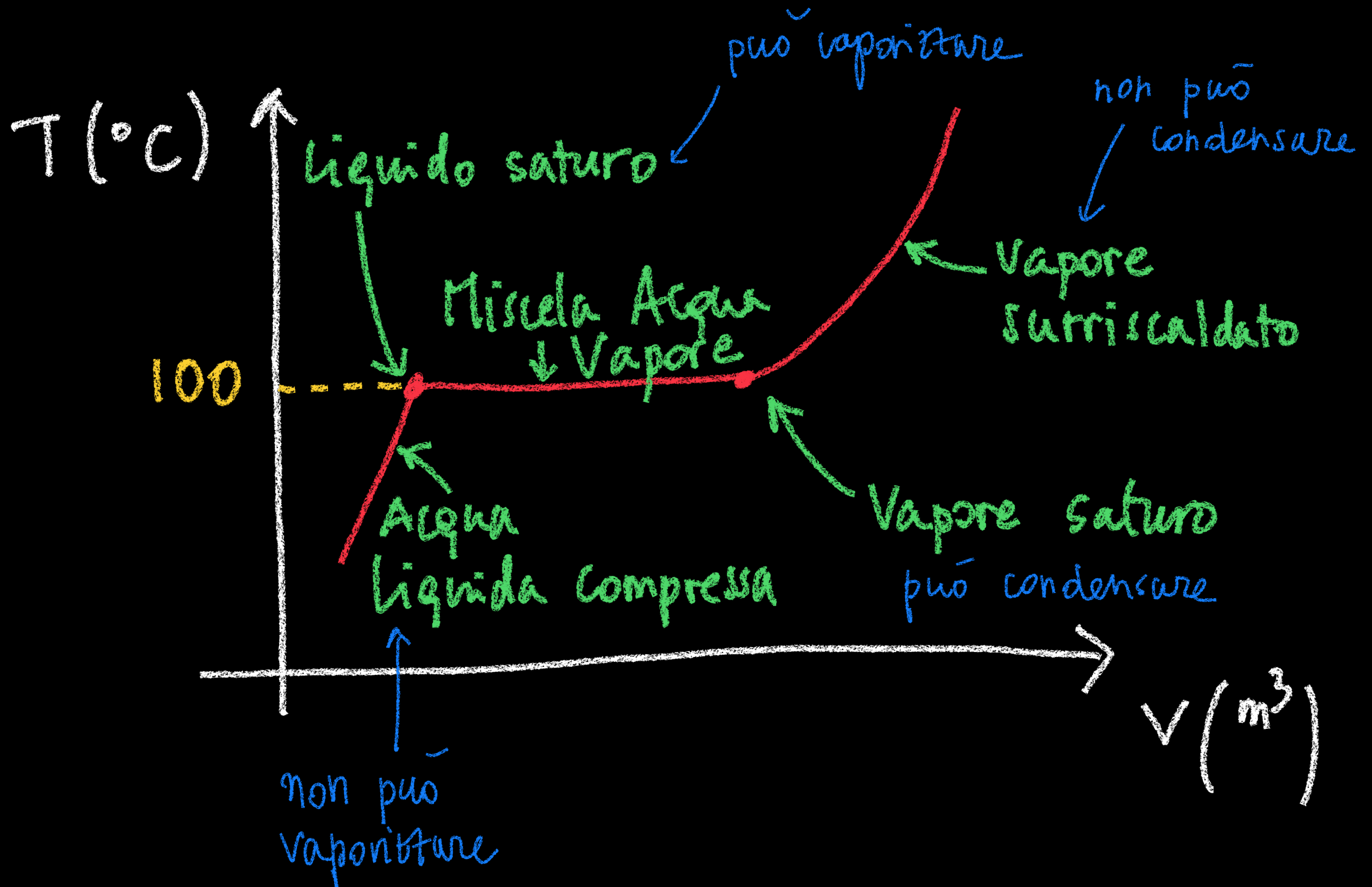


e i plasmi? e i nuclei atomici? e la BEC? e ...

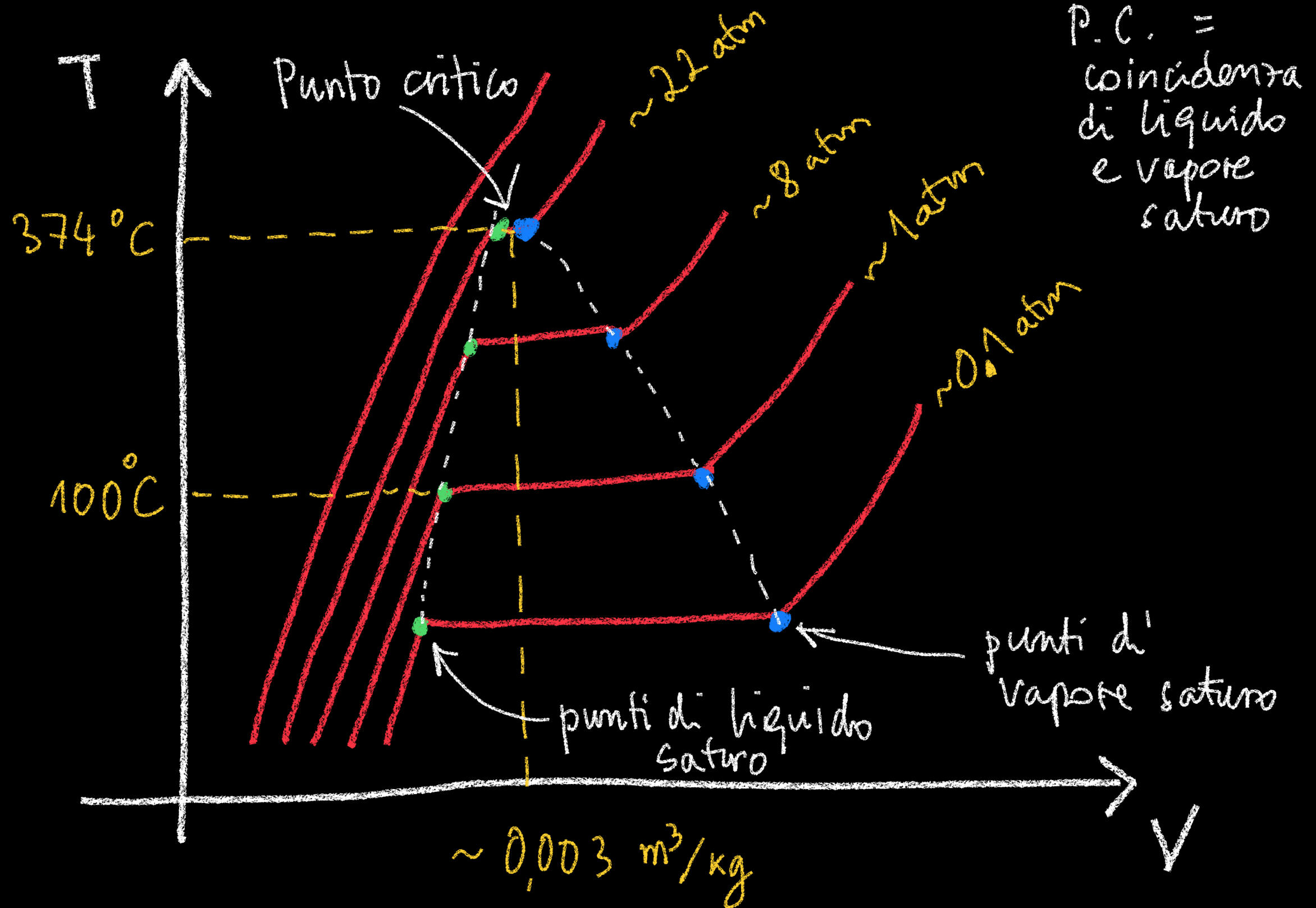
Cambiamenti di fase (passaggi di stato)  
per l'acqua :



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

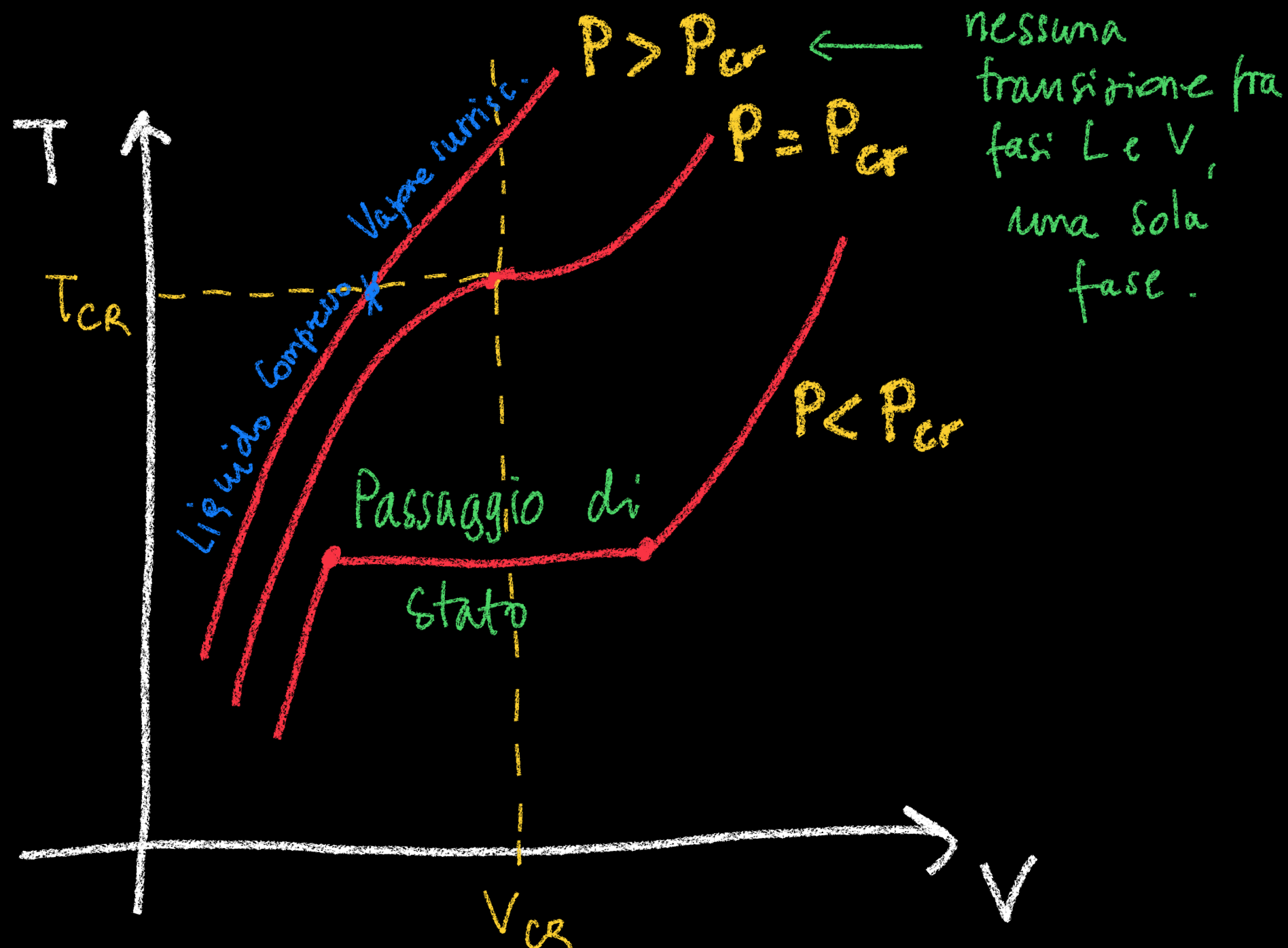


# Diagrammi T-V a varie pressioni



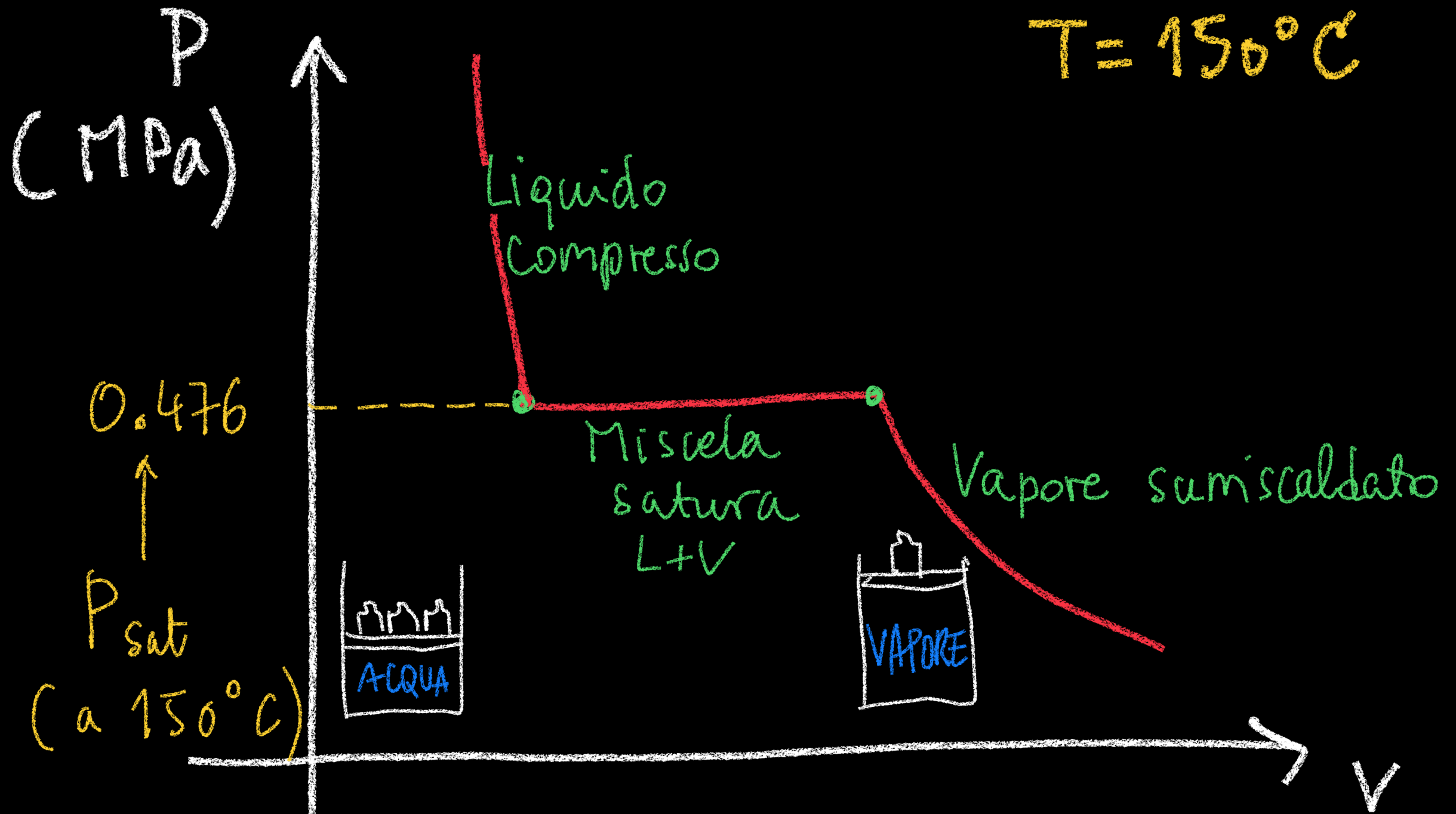


# Comportamento critico

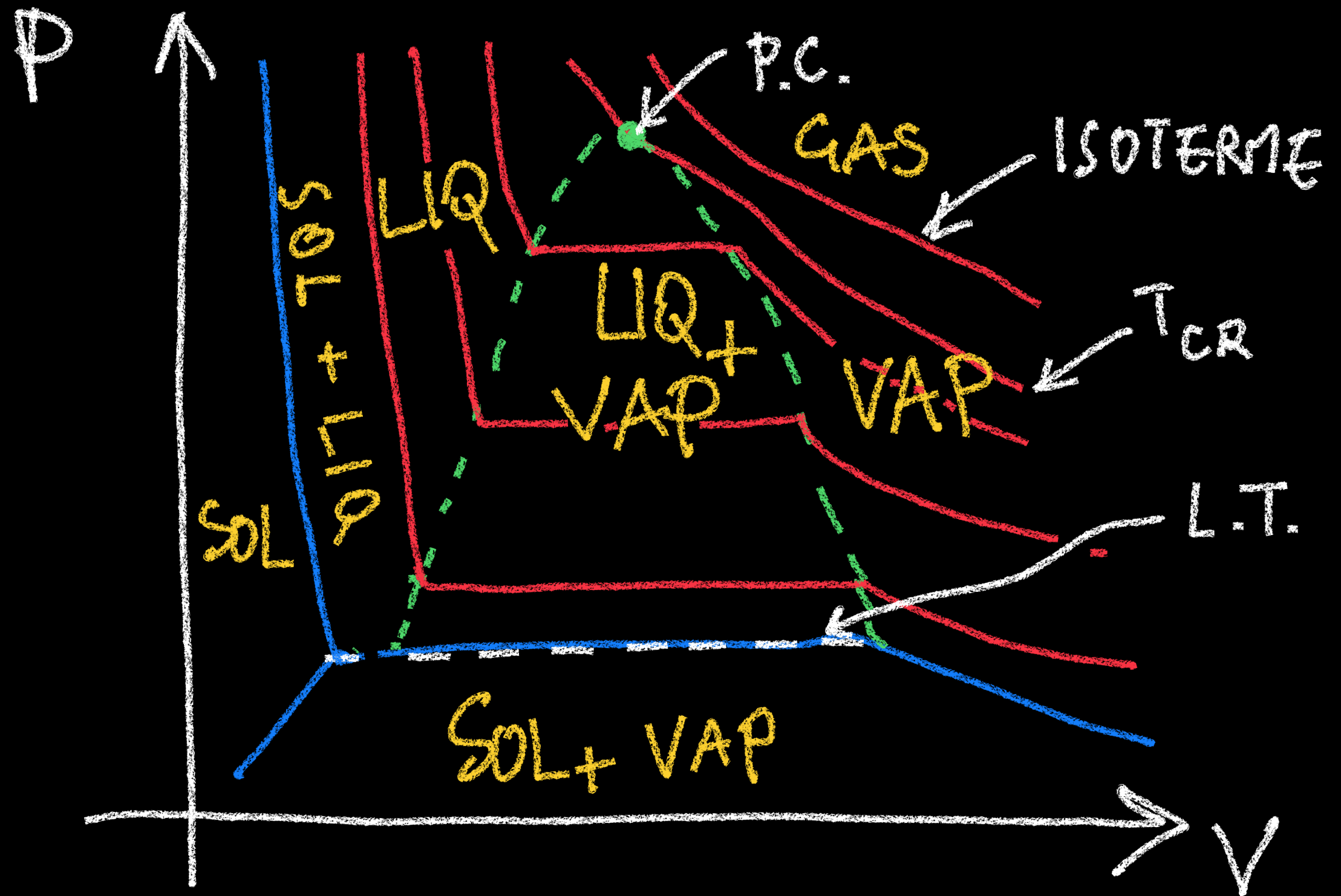


# Diagramma PV ( $T = \text{costante}$ )

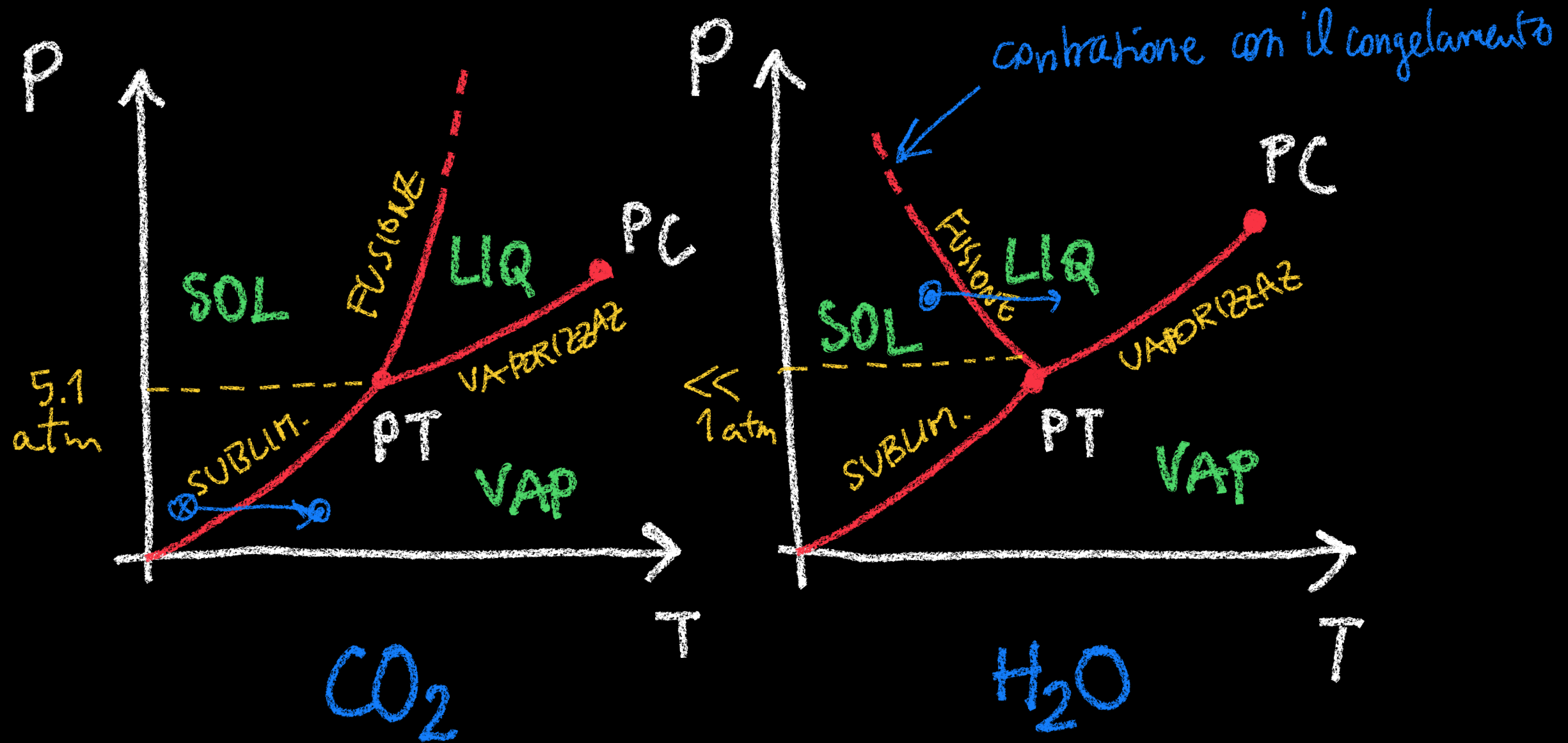
$T = 150^{\circ}\text{C}$



# Diagrammi P-V a varie temperature



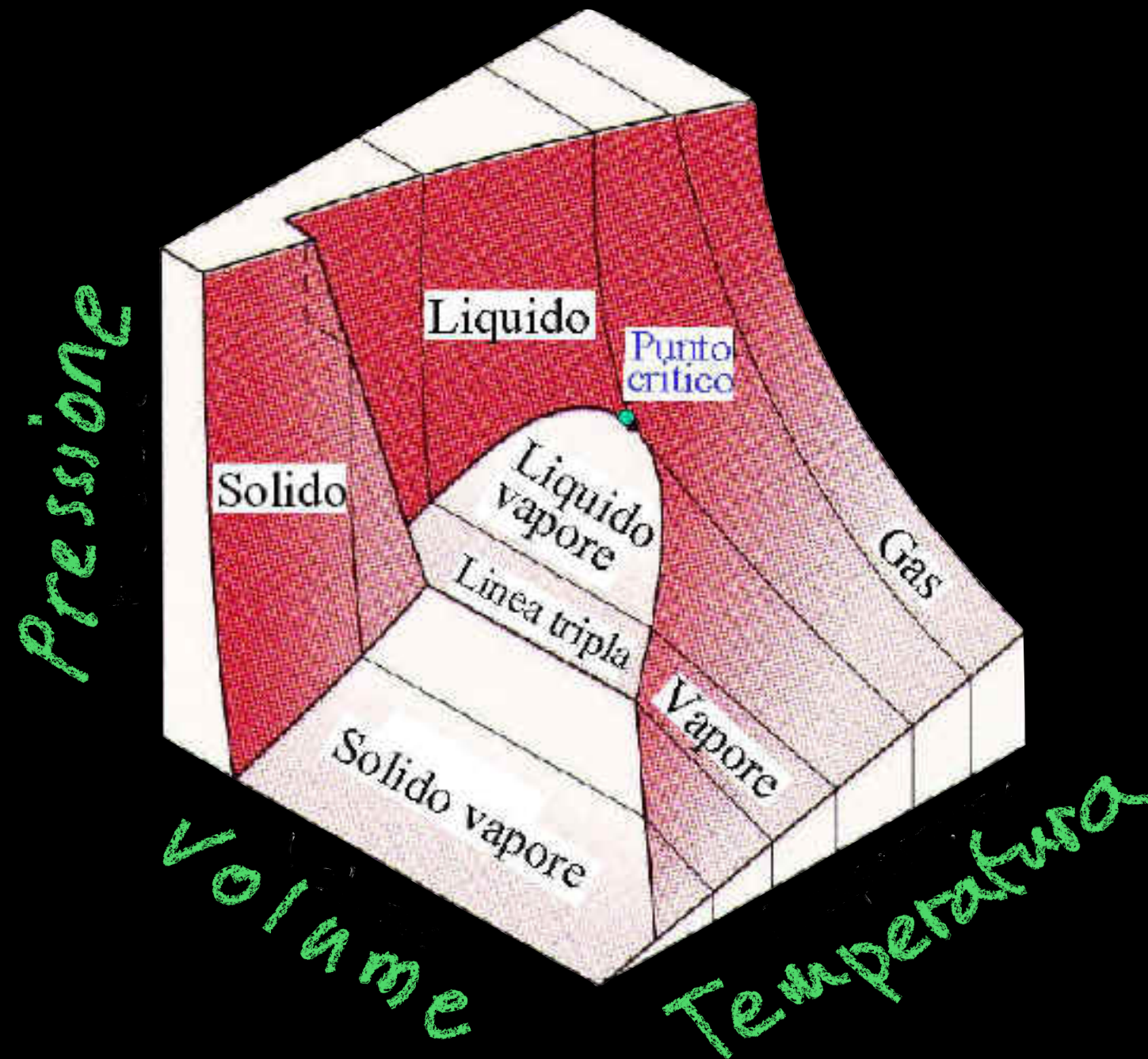
# Diagramma P-T (diagrammi di fase)



NB la linea tripla è diventata un PUNTO.



# Superficie PVT

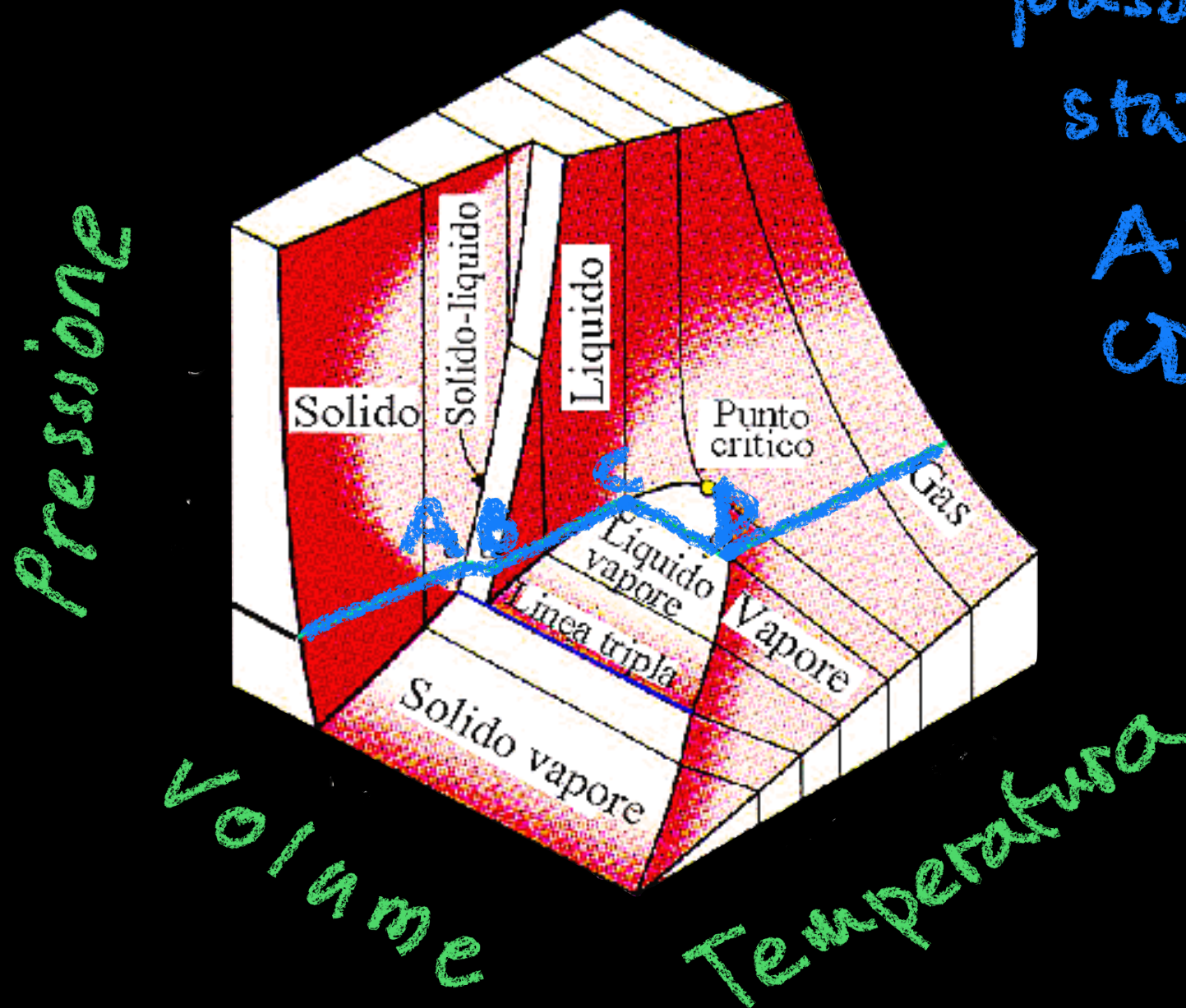


H<sub>2</sub>O

# Superficie PVT

trasformazione  
isobara con  
doppio  
passaggio di  
stato

AB (SL) e  
CD (LV)



CO<sub>2</sub>

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

$\rightarrow 2r \approx 2 \times 10^{-10} \text{ m}$

volume « escluso »  $v_e \approx 32r^3 \approx 4 \times 10^{-30} \text{ m}^3 \rightarrow b \sim v_e \times \frac{N_A}{2} \approx 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$

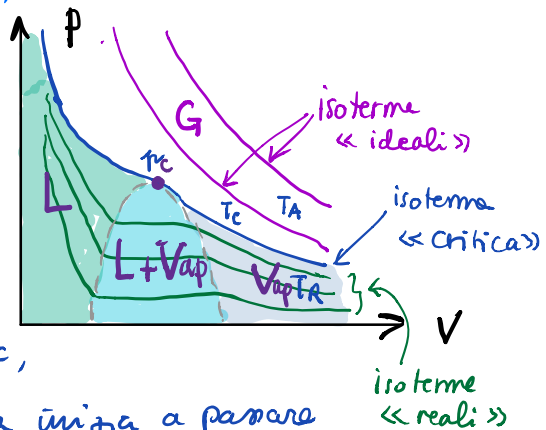
Il limite ideale è ottenuto in corrispondenza di  $v \gg b$  (volume molare molto maggiore del covolume) e di  $a \ll v^2 P$ .

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

Si comprime il gas a temperatura ( $T_A$ ) « 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 assiste ad una transizione di fase in corrispondenza della quale il sistema inizia a passare allo stato di liquido abbandonando quello aeriforme (qui detto di vapore).



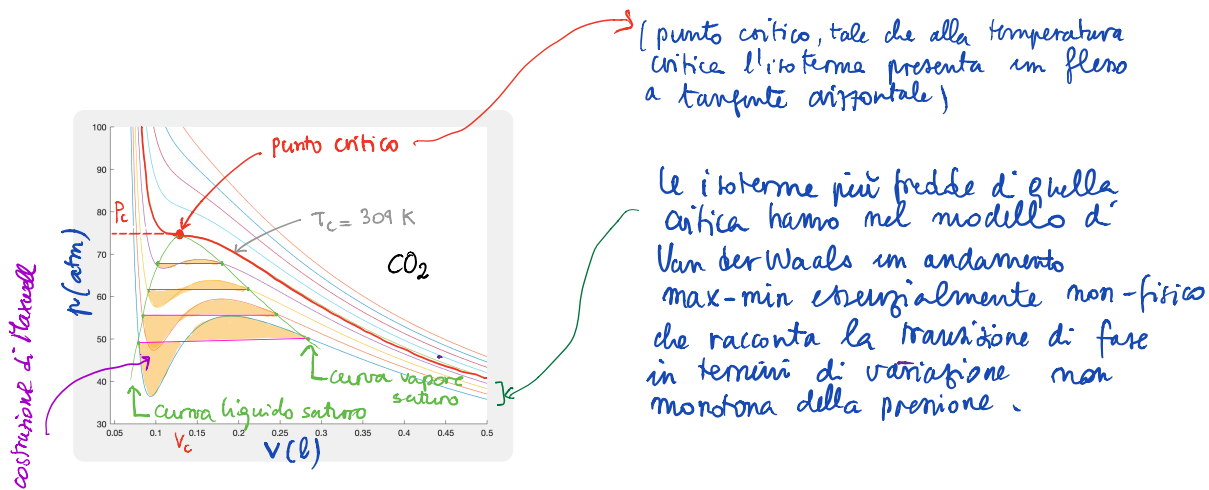
Nell'energia interna l'energia potenziale di interazione molecolare non è più trascurabile e il modello di gas ideale non è più adatto.

Quando tutto il volume di gas è liquefatto, ulteriori diminuzioni di volume generano un rapido aumento di pressione (tempo isoterma) perché il liquido è pochissimo comprimibile.

L'equazione di Van der Waals conduce a curve isoterme non più iperboliche e caratterizzate dalle inflessioni che sono a parziale spiegazione della compressione isoterma e isobara durante il passaggio di stato, come anticipato nello studio del bilancio entalpico.

NB: la temperatura critica è la « soglia » per distinguere sostanze pure 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  $U_{TOT} = E_K + U_{int} = \text{cost}$ , se  $U_{int}$  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.

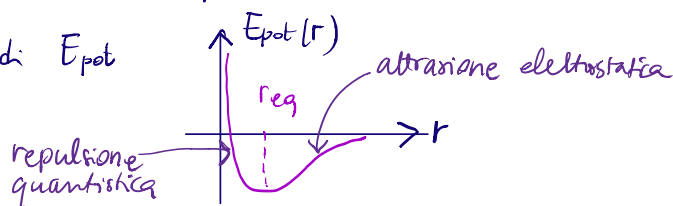


Energia interna di un gas reale secondo il modello di Van der Waals

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

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

Andamento di  $E_{\text{pot}}$



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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