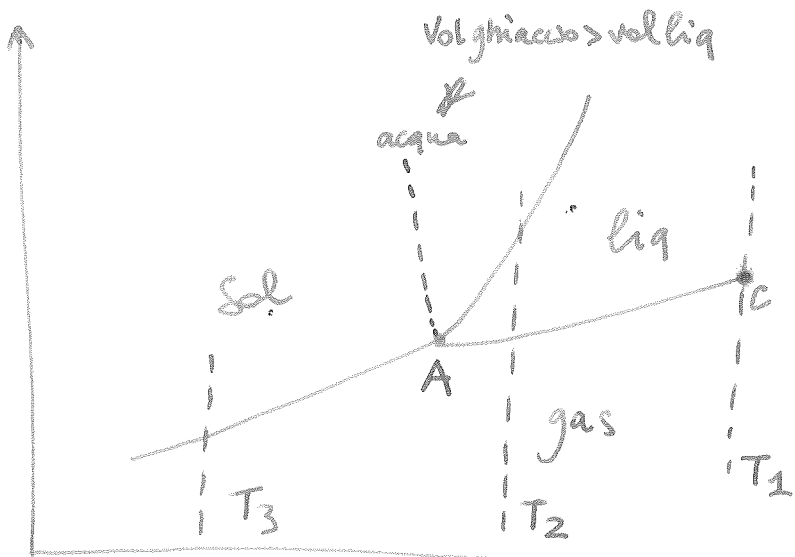
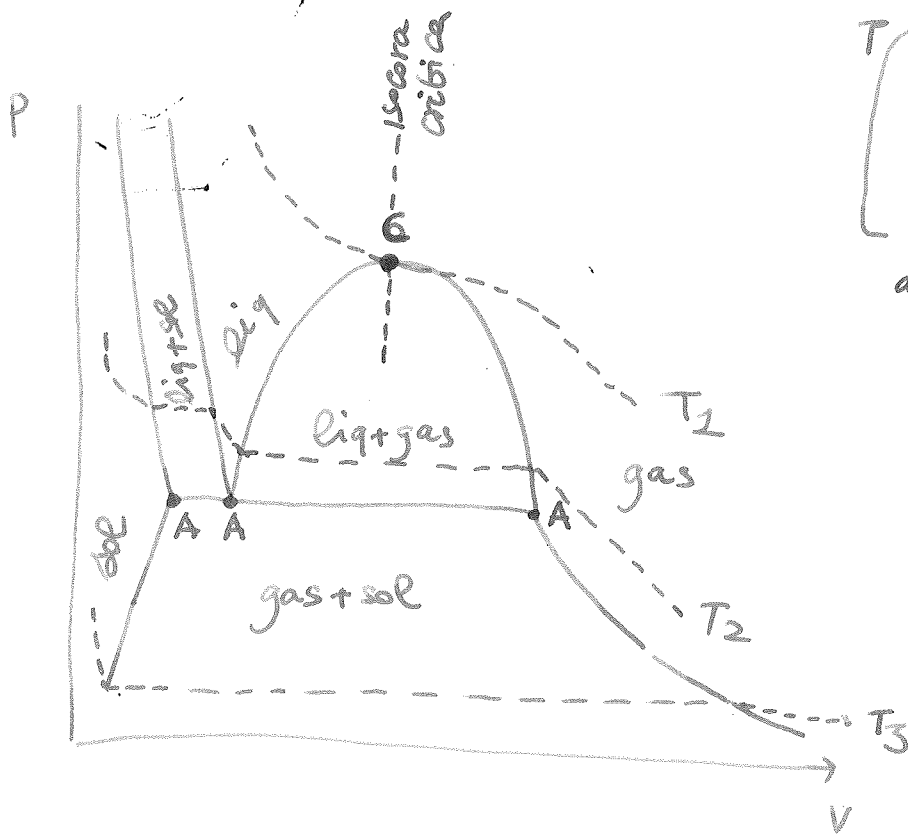




$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{coes}} = \frac{\Delta Q_{\text{lat}}}{T \Delta V}$$

Clausius-Clapeyron

C = critico
A = triplo



Acqua

$$P_A T_A =$$

$$P_C T_C =$$

a $T = \text{const}$

$$\frac{\partial P}{\partial V} \geq 0$$

$$\frac{\partial P}{\partial V} = 0 \text{ curve di coesistenza}$$

Curve di coesistenza

equilibrio di 2 fasi

$$g_1(P, T) = g_2(P, T) \quad (\equiv) \quad \mu_1 = \mu_2$$

energia libera X numero di particelle

questo implica la relazione $P = P(T)$ che è la curva sul diagramma P, T

equilibrio di 3 fasi $\mu_1 = \mu_2 = \mu_3 \rightarrow$ Punto triplo

FENOMENOLOGIA TRASPARENTE

Maxwell + Clausius Clapeyron

Un'altra proprietà interessante che si riferisce al diagramma della figura 11.24 è la seguente: definendo le tre variabili

$$\pi = p / p_c, \quad \phi = v / v_c, \quad \tau = T / T_c,$$

Legge degli stati
corrispondenti

ovvero utilizzando pressione, volume e temperatura del punto critico come unità di misura per pressione, volume e temperatura della sostanza data, il diagramma pV diventa un diagramma $\pi\phi$. Si trova che dopo tale trasformazione tutte le sostanze hanno praticamente lo stesso diagramma: il risultato è noto come *legge degli stati corrispondenti*.

Equazione di Van der Waals

Un'equazione di stato semiempirica, che permette di descrivere in modo accettabile il comportamento di un gas reale in prossimità delle transizioni gas-liquido, è stata introdotta nel 1873 da Van der Waals.

Con riferimento a n moli di gas l'equazione di Van der Waals si scrive

$$\left(p + a \frac{n^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT \quad (11.30)$$

Equazione di Van der
Waals

dove a e b sono dei coefficienti caratteristici del gas in esame. Vedremo nel paragrafo 11.11 come si possa arrivare alla struttura della (11.30).

Un confronto tra le isoterme misurate sperimentalmente in un intervallo di valori di p e v in vicinanza del punto critico e l'andamento previsto sulla base della (11.30) indica un accordo ottimo per $T > T_c$ fino a pressioni prossima a quella critica e accettabile anche a pressioni superiori. Per $T \leq T_c$ l'accordo è ancora buono, escludendo naturalmente la regione dove si ha coesistenza di liquido e vapore. Un'isoterma di Van der Waals in questa regione è mostrata in figura 11.25: in particolari condizioni gli stati di equilibrio lungo i tratti AB e CD possono essere realizzati, ma non quelli lungo BC .

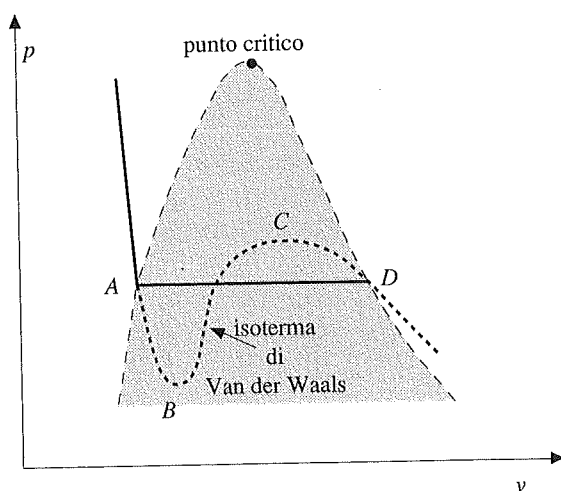
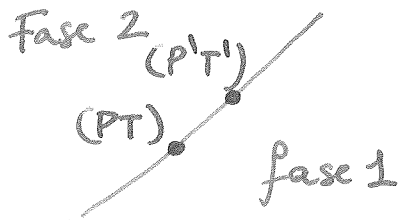


Fig. 11.25

Equatione di Clausius-Clapeyron

alla coesistenza di Fase

$$\mu_1(P, T) = \mu_2(P, T)$$



per 2 punti contigui sulle curve di coesistenza

$$\mu_1(P, T) = \mu_2(P, T)$$

$$\mu_1(P', T') = \mu_2(P', T')$$

$$\underbrace{\mu_1(P', T') - \mu_1(P, T)}_{\Delta\mu_1} = \underbrace{\mu_2(P', T') - \mu_2(P, T)}_{\Delta\mu_2}$$

$$\Delta\mu_1 = \frac{\Delta G}{N} = \frac{VdP - SdT}{N}$$

$$\Delta\mu_1 = \frac{1}{\rho_1} \Delta P - s_1 \Delta T \quad \text{e } \Delta P \text{ e } \Delta T \text{ zero sulle curve di coesistenza}$$

$\uparrow$ densità $\uparrow$ entropia specifica

$$\frac{1}{\rho_1} \Delta P - s_1 \Delta T = \frac{1}{\rho_2} \Delta P - s_2 \Delta T$$

$$\left(\frac{1}{\rho_1} - \frac{1}{\rho_2} \right) \Delta P = (s_1 - s_2) \Delta T$$

$$\frac{1}{\rho} = v \quad \text{volume molare o specifico}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\text{coex}} = \frac{s_1 - s_2}{v_1 - v_2} = \frac{\Delta Q_e}{T(\Delta v)}$$

$\uparrow$ volume molare

Clausius
Clapeyron

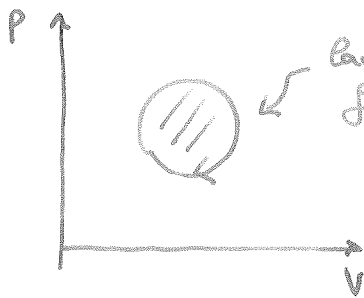
definizione del calore latente $\Delta Q_e = T \Delta S$

calore assorbito nella transizione

liq $\rightarrow$ gas assorbito

sol $\rightarrow$ gas $\rightarrow$ liq assorbito

Condizione di Maxwell

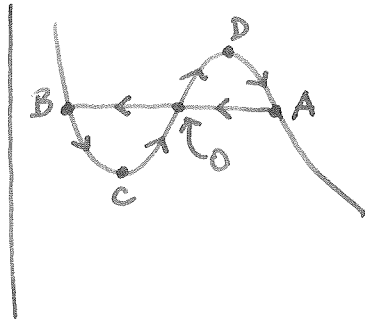


lavoro positivo

fatto dal sist verso e'ext

$$L_{exp} > |L_{comp}|$$

$$L = \oint P dV$$



$$L_{AOD} > 0 \quad L_{OBC} < 0$$

ADO Isoterma meta/inst

BCO Isot. meta/inst

AB Isot stabile

$$\Delta Q = \Delta L + \Delta U \quad \text{su una ~~isoterma~~ } \Delta U = 0$$

un ciclo chiuso

in un ciclo $\Delta U = 0$

in un ciclo isoterma reversibile

$$\Delta Q = \oint T dS = T \oint dS = 0$$

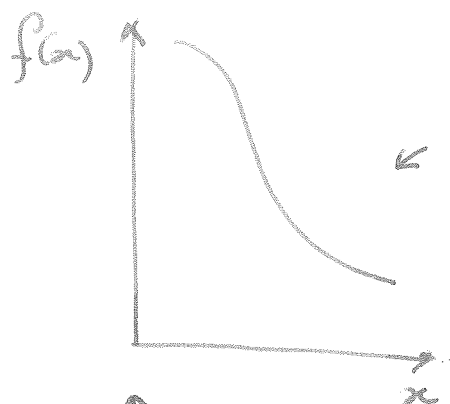
ergo

$$\Delta L = 0 \quad L_{AOD} = L_{OBC} \quad \text{Max construct}$$

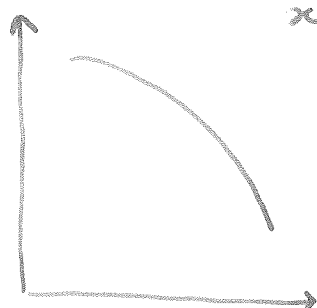
Stabilità
Termodinamica



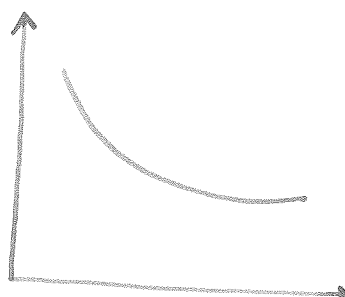
Concava
Convex
definite



← funzione monotona
ne è concava né convessa



Concava



Convessa

Energia libera di Helmholtz

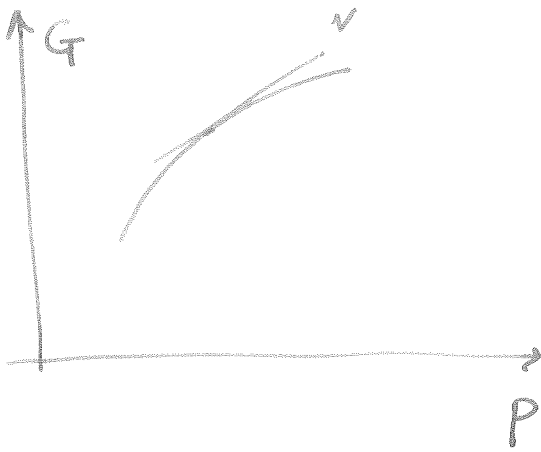
$$\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} = - \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_T = - \frac{C_V}{T} < 0 \quad \text{concava vs } T$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} = - \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{V \kappa_T} > 0 \quad \text{convessa vs } V$$

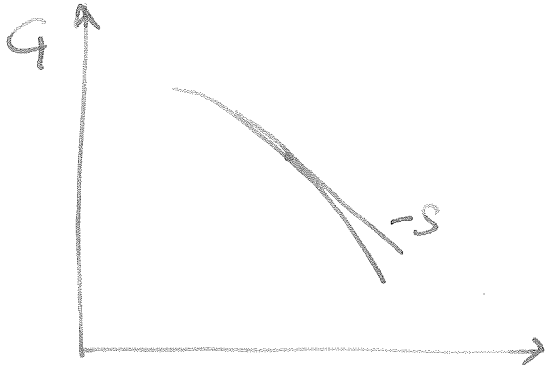
Energia libera di Gibbs

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -V \kappa_T < 0 \quad \text{convessa vs } P$$

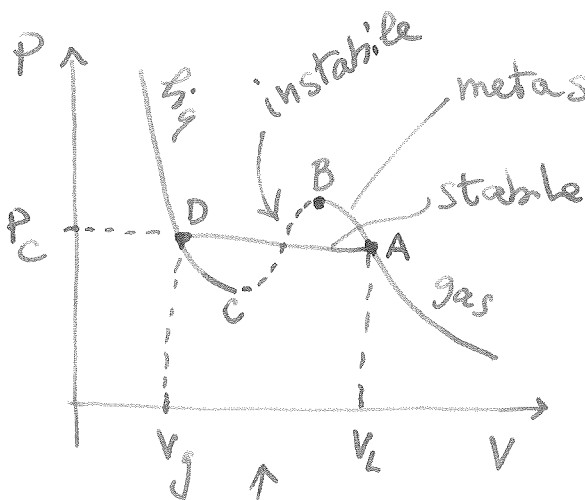
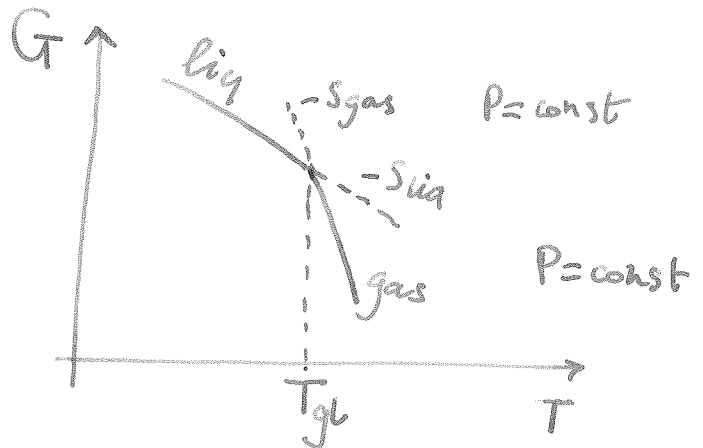
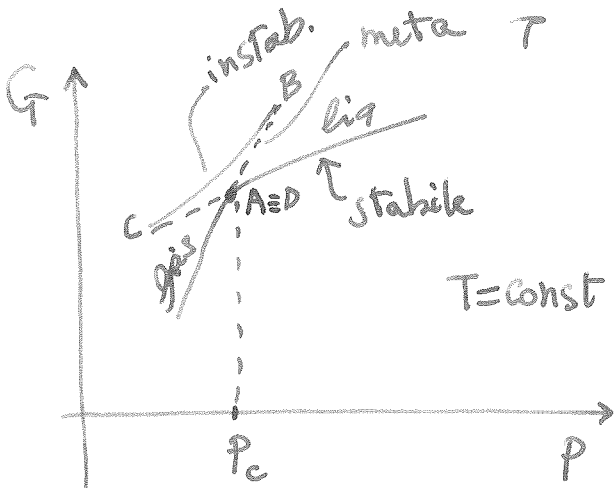
$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_P = - \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = - \frac{C_P}{T} < 0 \quad \text{convessa vs } T$$



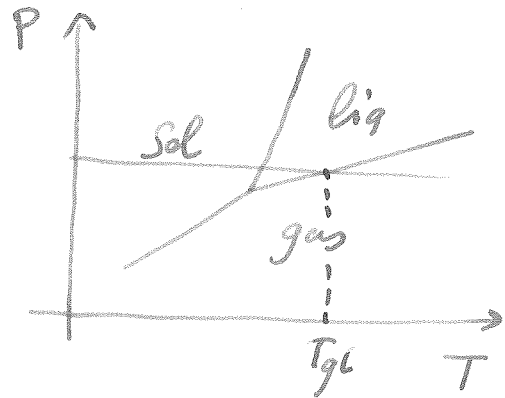
$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = v > 0$$



$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S < 0$$



Condizione
di Maxwell



CLASSIFICAZIONE TRAZITIONI DE FASE

$W(A, B, \dots)$ potenziale termodinamico
funzione continua e convessa/concava
alla transizione può accadere che

$\left(\frac{\partial W}{\partial A}\right)_B$ è discontinua $\Rightarrow \bar{A}$ è diversa nelle 2 fasi

Transizione del I° ordine

almeno oppure

$\left(\frac{\partial W}{\partial A}\right); \left(\frac{\partial W}{\partial B}\right)$ continue

ma almeno una delle derivate seconde è
discontinua

Transizione del II° ordine

In generale le transizioni di grado > 1 sono
dette continue perché le derivate 1° lo sono

esempi

gas liquido: pot. termo $G(P, T) \rightarrow V$ e S discont
1° ordine

gas/liq $\rightarrow$ fluido
 all'isocora
 critica

: Pot termo $G(P, T)$ derivata
 continue; parametro d'ordine

$$p_L - p_g = \begin{cases} = 0 & T > T_c \\ \geq 0 & T < T_c \end{cases} \quad S \text{ continua}$$

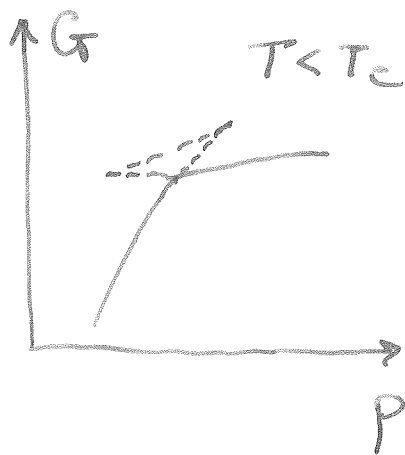
$$K_T = \infty$$

transizione

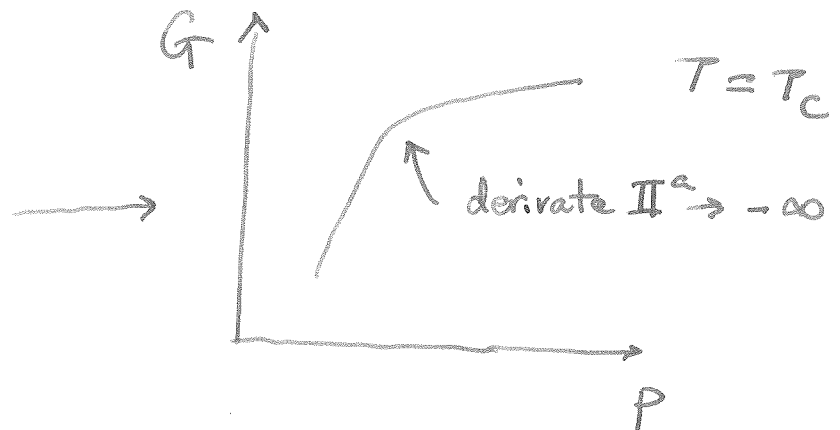
param $\rightarrow$ ferrom : Pot termo $F(h, T)$ derivata

continue per d'o $M = \left(\frac{\partial F}{\partial h} \right)_T$

$\left(\frac{\partial M}{\partial h} \right)_T$ diverge a $T = T_c$



$$\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = \sigma$$



$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -VK_T$$