

TERMODINAMICA GAS-LIQUIDO

IN APPROX CAMPO MEDIO

①

L'eq di Vander Waals è equivalente all'eq di Curie-Weiss

$$\left(P + \frac{\alpha N^2}{2V^2}\right) (V - Nv_0) = NkT$$

equazione di Van Der Waals

volume core repulsivo

scritta in terms di quantità molari

$$\left(P + \frac{A}{v^2}\right) (v - v_0) = kT$$

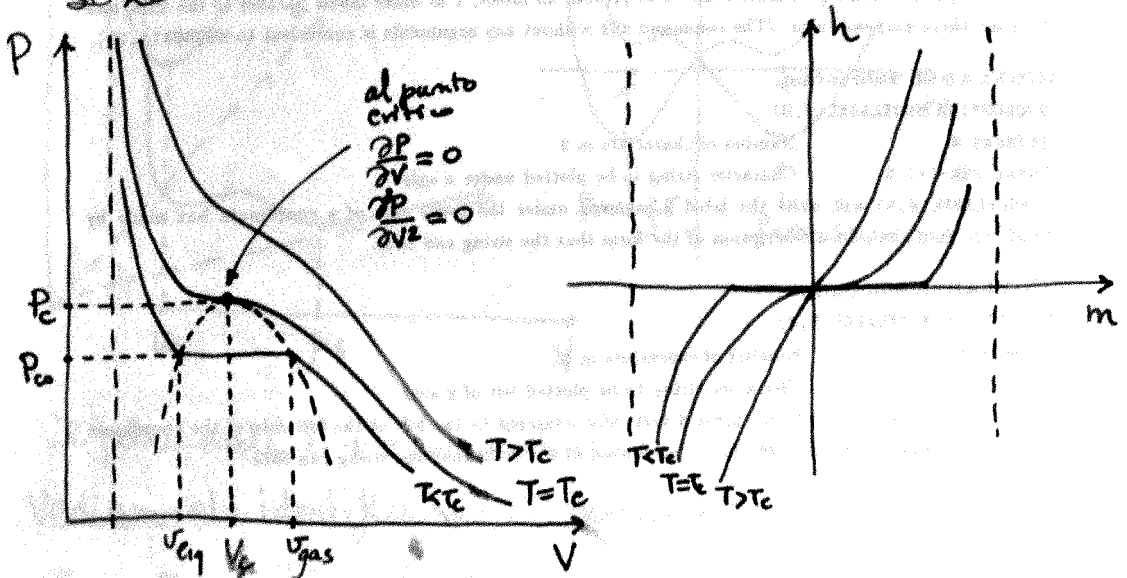
$$v = \frac{V}{N} \quad A = \frac{\alpha}{2} \leftarrow \text{potenziale attrattivo}$$

equivalente a Curie-Weiss se

$$h \leftrightarrow -P$$

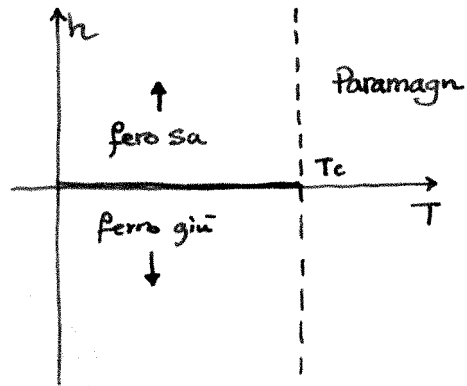
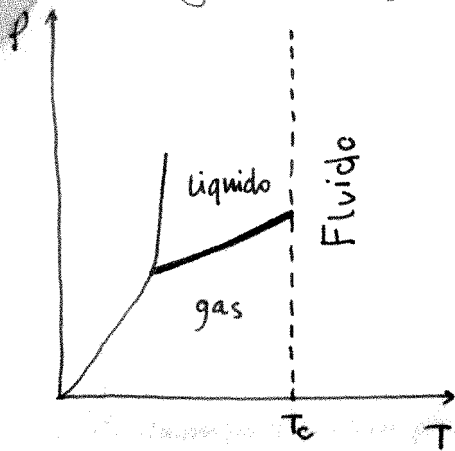
$$m \leftrightarrow v$$

in fatti le isoterme di Vander Waals e la curva $h(m)$ sono in stretta relazione



(2)

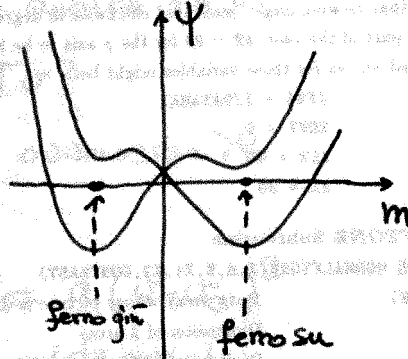
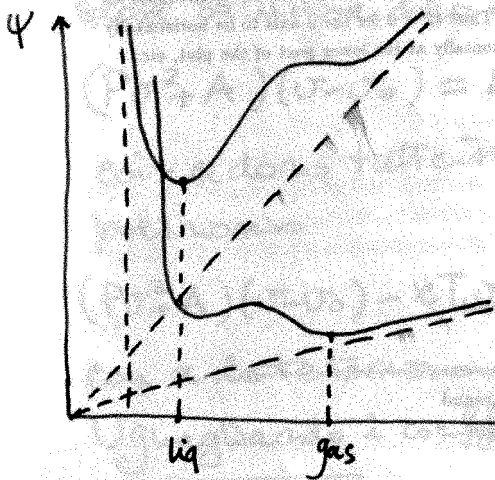
Il diagramma di fase è + complesso



- mentre la coesistenza fra le fasi ferro su e ferro giù avviene sempre ad $h=0 \forall T < T_c$

la coesistenza avviene a una $P_0(T)$ funzione di T

- la forma generica (a doppia buca) della funzione di Landau è simile ma nei dettagli diversa



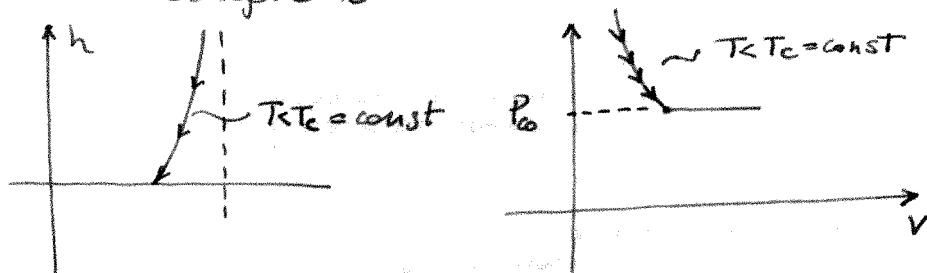
il potenziale è + asimmetrico -

Vediamo che identificando il parametro d'ordine con

$\eta_{\text{gas}} - \eta_{\text{liq}}$ vicino alla curva di coesistenza

il comportamento critico (indici critici) è lo stesso!

la criticità del sistema si raggiunge solo se $P = P_c(T)$ a differenza di prima dove avevo sempre $k=0$ -



il campo che rompe la simmetria è un campo ext che si accoppia con la densità tipo il campo gravitazionale - $\rho g z = V_{ext}$

discontinuo sul punto!

Forma Universale di VdW

il punto critico è dato da P_c, V_c, T_c tale che le soluzioni della eq cubica in σ

$$(P\sigma^2 + A)(\sigma - \sigma_0) = kT\sigma^2$$

coincidono tutte le osservazioni del polinomio

$$(P\sigma^2 + A)(\sigma - \sigma_0) - kT\sigma^2 = a(\sigma - \sigma_c)^3$$

con a determinato indeterminato

Uguagliando i coefficienti

$\sigma_c = 3\sigma_0$
$P_c = \frac{a}{54\sigma_0}$
$kT_c = \frac{4a}{27\sigma_0}$

valori critici

secondo le variabili

4

$$\pi = \frac{p}{p_c} \quad \Omega = \frac{\sigma}{\sigma_c} \quad \tau = \frac{T}{T_c}$$

$$p_c V_c \left(p + \frac{A}{\sigma^2} \right) \frac{(\sigma - \sigma_0)}{\sigma_c} = \frac{kT_0}{kT_c} kT_c$$

scatolo e volume

$$\left(\pi + \frac{2}{\Omega^2} \right) \left(\Omega - \frac{1}{3} \right) = \frac{8}{3} \tau$$

eq di V di W
in forma universale

indipendente dai parametri
in crociera

Sviluppo intorno al punto critico

$$\pi = \frac{1}{\Omega - \frac{1}{3}} \frac{8}{3} \tau - \frac{3}{\Omega^2} = 1 + \frac{\partial \pi}{\partial \tau} \delta \tau + \frac{\partial \pi}{\partial \Omega} \delta \Omega + \dots$$

è una funzione lineare di τ dunque i seguenti
ordini espandendo fino a $\delta \Omega^3$ $\delta \tau^3$ non esiste

in + al punto
critico anche
questi sono nulli



$$\begin{aligned} &(\delta \Omega) (\delta \tau) \\ &(\delta \Omega^2) (\delta \tau^2) (\delta \Omega \delta \tau) \\ &(\delta \Omega^3) (\delta \Omega^2 \delta \tau) (\delta \Omega \delta \tau^2) (\delta \tau^3) \end{aligned}$$

$$\delta \pi = 4 \delta \tau - 6 \delta \tau (\delta \Omega) - \frac{3}{2} \delta \Omega^3 + 9 \delta \tau (\delta \Omega)^2 + O(4)$$

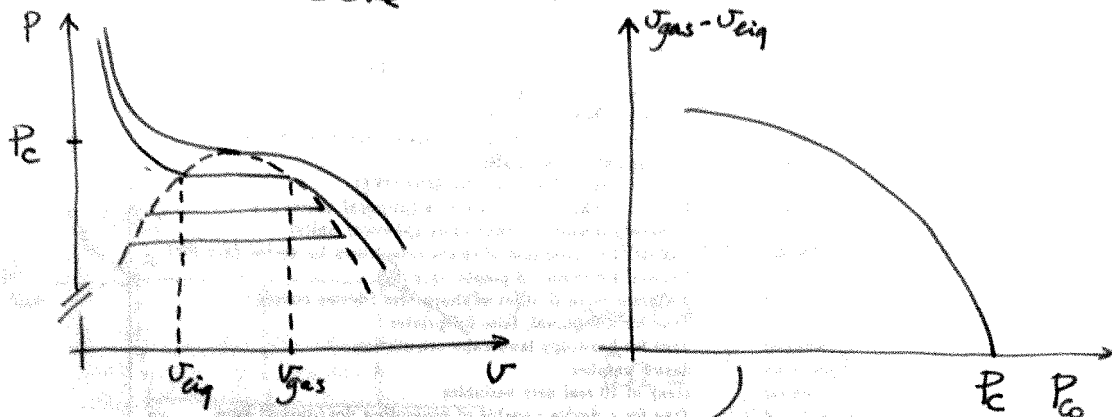
$$h = 2a m + 3b m^3$$

sviluppo di Curie-Weiss
↳ vedi

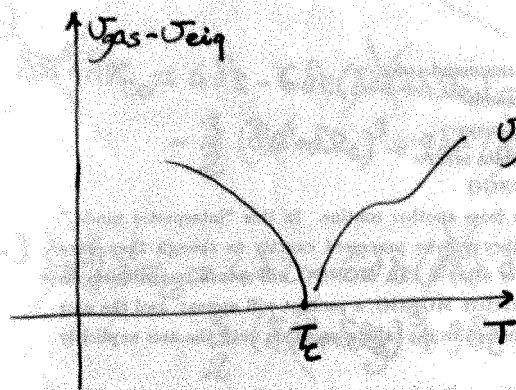
⑤

se identifichiamo brutalmente SS2 con m
 ho due termini in + che riflettono la dipendenza
 del potenziale da γ e da α -

Posso notare che



P_c è monotona funzione di T



$$J_{gas} - J_{liq} \propto (T - T_c)^{1/2}$$

Come Curie-Weiss
 la differenza Δ che
 deve seguire il
 sistema sulle curve
 di coesistenza $P_c(T)$

e non trattare P_c come
 indep -

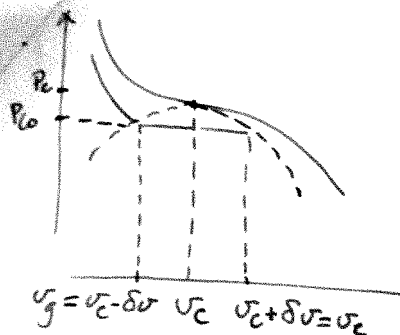
invece di sovrapporre

$\pi = \frac{P}{P_c}$ intorno a 1 e l'arremo dovuto sovrapporre intorno

a $P_c(T)$

$$\delta\pi = \frac{P - P_c}{P_c} = \frac{P - P_c + P_c - P_c}{P_c} = \delta\pi' = \delta\pi_0$$

(5)

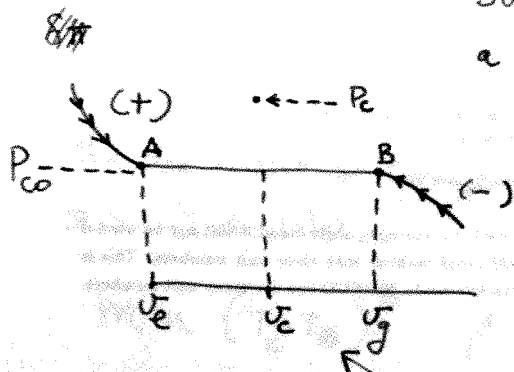


coesistenza

$$V_{\text{tot}} = V_{\text{liq}} + V_{\text{gas}} = \text{const}$$

$$\delta \Omega_{\text{liq}} + \delta \Omega_{\text{gas}} = 0$$

sviluppendo intorno

a P_c ha

$$\delta \pi = \delta \pi^+ + \delta \pi_{co} = \frac{P - P_{co}}{P_c} + \left(\frac{P_{co} - P_c}{P_c} \right) \delta \pi_{co}$$

per $P \rightarrow P_{co}^+$

$$\delta \Omega = \frac{v - v_c}{v_c} = \frac{v - v_e}{v_c} + \frac{v_e - v_c}{v_c}$$

$$= \delta \Omega' + \delta \Omega_e$$

per $P \rightarrow P_{co}^-$

$$\delta \Omega = \frac{v - v_g}{v_c} + \frac{v_g - v_e}{v_c} = \delta \Omega'' + \delta \Omega_g$$

$$(+) \quad \delta \pi^+ + \delta \pi_{co} = 4\delta \tau - 6\delta \tau (\delta \Omega' + \delta \Omega_e) - \frac{3}{2} (\delta \Omega' + \delta \Omega_e)^3 + 9\delta \tau (\delta \Omega' + \delta \Omega_e)^2$$

$$(-) \quad \delta \pi'' + \delta \pi_{co} = 4\delta \tau - 6\delta \tau (\delta \Omega'' + \delta \Omega_g) - \frac{3}{2} (\delta \Omega'' + \delta \Omega_g)^3 + 9\delta \tau (\delta \Omega'' + \delta \Omega_g)^2$$

$$\text{in A } \delta \pi^+ \text{ e } \delta \Omega' \rightarrow 0$$

$$\text{in B } \delta \pi'' \text{ e } \delta \Omega'' \rightarrow 0$$

inoltre

$$\delta \Omega_g = -\delta \Omega_e$$

quando sottraendo i termini pari in $\delta \Omega$ scompaiono

$$0 = -12\delta \tau \delta \Omega_e - 3(\delta \Omega_e)^3 = 0$$

ricordando che il parametro d'ordine è

(7)

$$\frac{\sigma_g - \sigma_c}{\sigma_c} = m = \frac{\sigma_g - \sigma_c - (\sigma_c - \sigma_c)}{\sigma_c} = \frac{\delta \sigma_g - \delta \sigma_c}{\sigma_c} = 2\delta \sigma_g$$

e quindi

$$0 = -6 \left(\frac{T - T_c}{T_c} \right) m - 3 \frac{m^3}{8}$$

che dà lo stesso comportamento critico
di Curie Weiss.

$$m \propto (T_c - T)^{\beta} \quad \beta = 1/2$$

— Al posto della suscettività isoterma

$$\chi_0 = \lim_{h \rightarrow 0} \left(\frac{\partial m}{\partial h} \right)_T$$

considero

$$k_T = \frac{1}{\chi} \left(\frac{\partial \chi}{\partial P} \right)_T$$

$$\pi + \frac{3}{\Omega^2} = \frac{8}{3} \frac{\tau}{\Omega - \frac{1}{3}}$$

$$\lim_{P \rightarrow P_c^+}$$

$$\frac{\partial \pi}{\partial \Omega} = + \frac{6}{\Omega^2} - \frac{8}{3} \frac{\tau}{(\Omega - \frac{1}{3})^2}$$

$$\lim_{\Omega \rightarrow 1} \left(\frac{\partial \pi}{\partial \Omega} \right)_T = +6(1-\tau) \quad \text{per } \tau \rightarrow 1 \rightarrow 0$$