

CAPITOLO 4

REGOLA DELLE FASI DI GIBBS

In un sistema di N componenti e F fasi presenti ha un numero di gradi di libertà (**VARIANZA**) dato da:

$$V = 2 + N - F$$

! Ossia basta fissare V variabili per conoscere le altre

Un componente e monofase ha:

$V = 2$ ossia il suo stato e' definito fissate 2 variabili (T, P) oppure (P, V) o (U, S).

DIAGRAMMI DI FASE

Per un dato sistema a un componente si possono avere 3 fasi, mostrate in diagramma, esistenti in condizioni stabili a determinate condizioni.

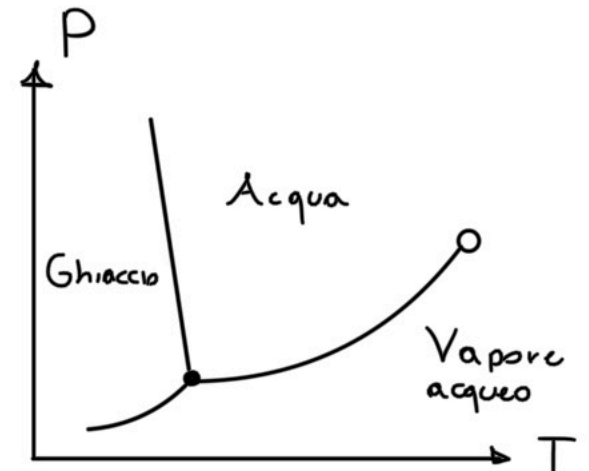
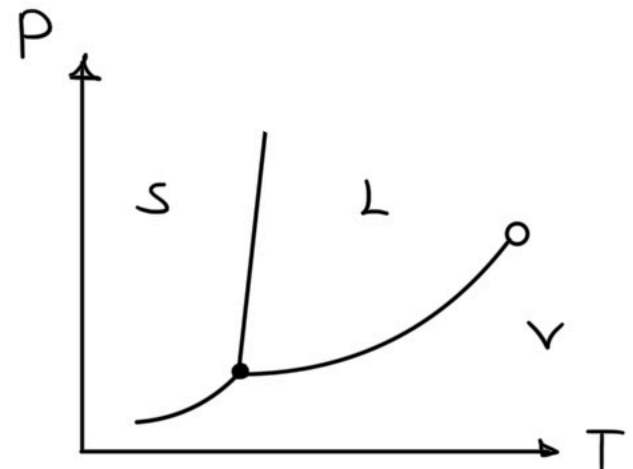
Vi e' equilibrio tra 2 fasi generiche α, β lungo la linea generica **equilibrio bifasico** ($P = f_{\alpha\beta}(T)$), mentre si ha equilibrio tra tre fasi nel punto triplo.

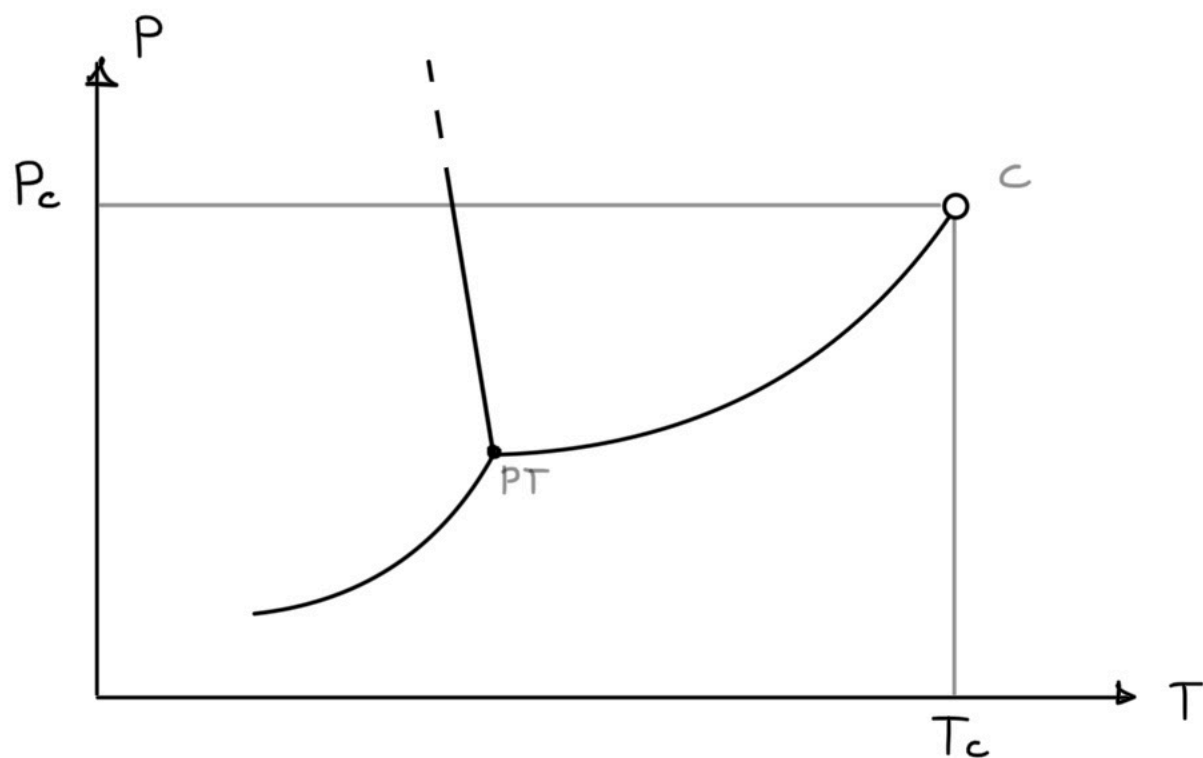
In genere la linea $S-L$ e' monotona crescente (dovuto al fatto che la fase solida e' piu' densa di quella liquida), cio' ad esempio non accade con l'acqua e il bismuto. Cio' fa si che la curva SL sia decrescente:

Cio' vuol dire che un aumento di pressione favorisce lo stato liquido.

L'unica linea limitata e' quella LV , il cui estremo e' detto **PUNTO CRITICO**:

"Nel punto critico tutte le proprietà della fase liquida e gassosa sono le stesse".





⚠ Il punto c è importante perché descrive proprietà dei sistemi ed è sufficiente (in genere) studiarne lì.

Per $T > T_c$ si può passare da gas a liquido per compressione isoterma (senza discontinuità di fase).

Si possono esprimere in modo generalizzato delle proprietà TD in termini di variabili riferite al p. critico.

COORDINATE RIDOTTE

$$T_R = \frac{T}{T_c}$$

TEMPERATURA
RIDOTTA

$$P_R = \frac{P}{P_c}$$

PRESSIONE
RIDOTTA

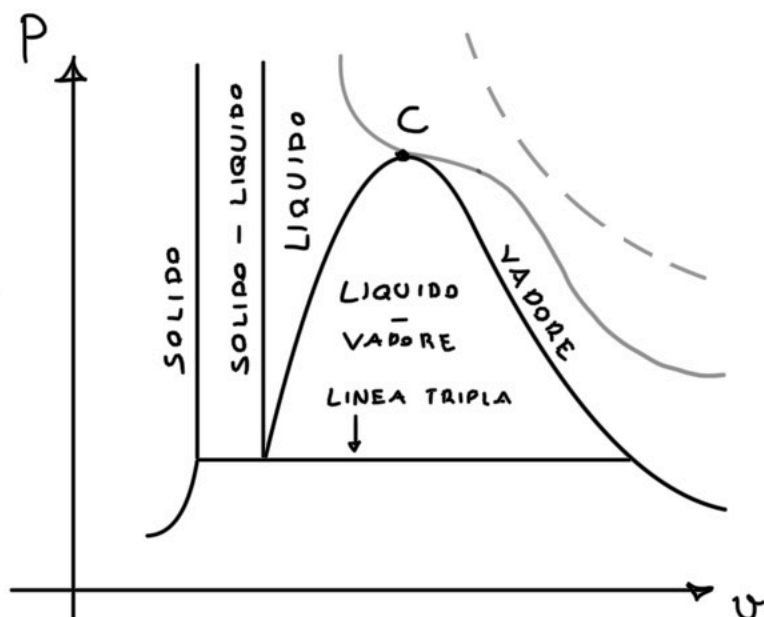
$$v_R = \frac{v}{v_c}$$

VOLUME MOLARE
RIDOTTO

⚠ Due fluidi sono in "stato corrispondente" se hanno gli stessi valori ridotti.

DIAGRAMMA v, P

Nel diagramma si nota che per $T > T_c$ le isoterme sono ben approssimate da iperboli equilatera. L'isoterma a T_c invece ammette un flesso orizzontale nel punto critico. Ciò comporta che:



$$\left. \frac{\partial P}{\partial v} \right|_{T_c} = 0$$

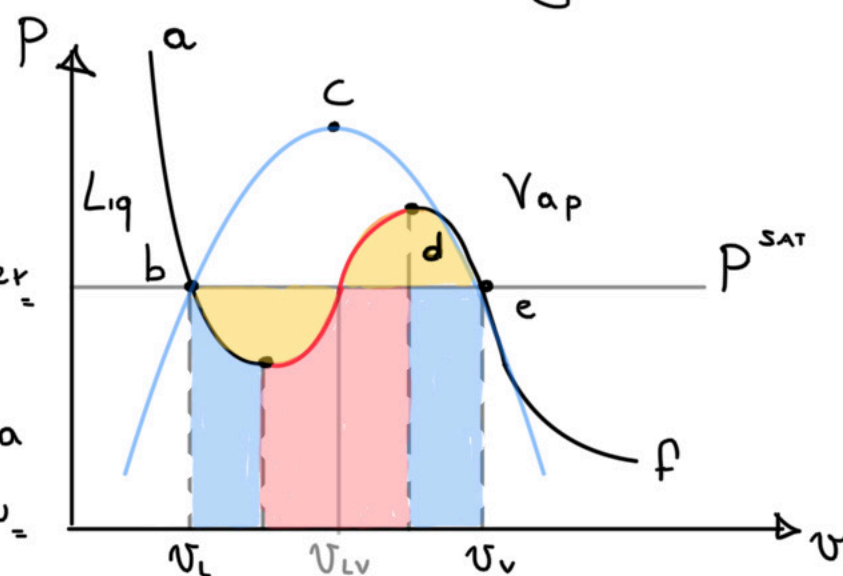
$$\left. \frac{\partial^2 P}{\partial v^2} \right|_{T_c} = 0$$

quando $v = v_c$ e $T = T_c$

Nel diagramma v/P si possono rappresentare le regioni bifasi, che dove si ha equilibrio.

Tali zone sono quelle al di sotto la curva bce (in blu).

In un cambiamento si ha una isoterma in cui si raggiunge un certo volume v_L (liquido), quando si passa a gas, ovviamente il volume aumenta fino a v_v .



Da v_L a v_v si ha la coesistenza delle fasi, in questo tempo P è costante alla **pressione di saturazione**: pressione per cui l'area sopra le due aree (in giallo) si equivalgono;

$$\int_{v_L}^{v_{VL}} f(v) dv = \int_{v_{VL}}^{v_v} f(v) dv$$

PUNTI E ZONE DI EQUILIBRIO

Abbiamo già detto che le zone di L e V sono un equilibrio stabile; ma cosa succede tra v_L e v_v ?

Si ha che le zone fino al punto in cui le isoterme ab ed ef si possono estendere si ha un **equilibrio metastabile** (in blu), mentre nel mezzo tra v_c e v_d , si dice che la curva non è definita \rightarrow **equilibrio instabile** (rosso)

! v_c e v_d si hanno nei minimi, ossia quando:

$$\left. \frac{\partial P}{\partial v} \right|_T = 0$$

REGOLA DELLA LEVA

Consideriamo 1 mol di acqua a $v = v_{LV}$

$$n = n_v + n_L = 1 \text{ mol}$$

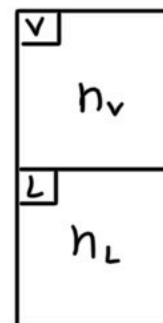
uso i volumi molari:

$$(n_v + n_L) \cdot v_{LV} = n_v v_v + n_L v_L$$

$$n_v = \frac{v_{LV} n_L - v_L n_L}{v_v - v_{LV}}$$

$$\frac{n_v}{n_L} = \frac{v_{LV} - v_L}{v_v - v_{LV}}$$

$$\boxed{\frac{n_L}{n_v} = \frac{v_v - v_{LV}}{v_{LV} - v_L}}$$



Osservazione:

Nella zona compresa tra v_v e v_c il comportamento non è più ideale, quale curva lo può descrivere?

~~Parabola~~ \longrightarrow perché in quella zona si avrebbe che il volume cresce con la pressione, mentre la T diminuisce (viola la 2^a legge)

Si ha che la **curva spinodale** è una cubica.

CORRELAZIONI VOLUMETRICHE PER GAS E LIQUIDI

Definiamo correlazione volumetrica di una fase di un componente puro in un dominio (T, P) , ogni correlazione che lega T, P, v della fase considerata:

$$f(T, P, v) = 0 \quad \longleftrightarrow \quad v = f(T, P) \quad \text{oppure} \quad P = f(T, v)$$

In caso di gas reali si parla di relazioni sperimentali, per cui non ve n'è una sola:

① LEGGE DI GAS IDEALI

Si usa per pressioni basse ($< 10 \text{ atm}$) e in condizioni in cui le interazioni tra le molecole non interagiscono tra loro.

$$Pv = nRT$$

La correlazione è tanto più precisa quanto sono basse le pressioni (poiché a basse P si possono considerare le molecole attaccate e quindi v è quello del recipiente)

② EQUAZIONE DI VAN DER WAALS

Si usa fino a medie pressioni (100 atm) e temperature elevate fino a quelle individuate dalla linea $L-v$.

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = nRT$$

∇ a, b sono
tabulati

a/v^2 = Sovrappressione (dovuta alle forze di repulsione tra le molecole)

b = Sotto volume (dovuto al fatto che le particelle hanno volume proprio)

esempio: Come trovo a e b ? Mi pongo nel punto critico:
 $P = P_c$ e $T = T_c$

$$\left(P_c + \frac{a}{v_c^2}\right)(v_c - b) = RT_c$$

$$P_c v_c - P_c b + v_c \frac{a}{v_c^2} - \frac{ab}{v_c^2} = RT_c$$

$$P_c (v_c - b) + \frac{a}{v_c^2} (v_c - b) = RT_c$$

$$P_c = \frac{RT_c}{v_c - b} - \frac{a}{v_c^2}$$

Applico le condizioni del punto critico:

$$\frac{\partial P}{\partial v} = 0 \quad \frac{\partial^2 P}{\partial v^2} = 0$$

$$\begin{cases} \frac{\partial P}{\partial v} = \frac{-RT_c}{(v_c - b)^2} + \frac{2a}{v_c^3} = 0 \\ \frac{\partial^2 P}{\partial v^2} = \frac{RT_c}{(v_c - b)^3} + \left(-\frac{6a}{v_c^4}\right) = 0 \end{cases}$$

Svolgendo il sistema trovo:

$$a = \frac{27}{64} \left(\frac{RT_c^2}{P_c} \right)$$

$$b = \frac{1}{8} \left(\frac{RT_c}{P_c} \right)$$

⚠ Con il volume si ha:

$$a = \frac{9}{8} RT_c v_c$$

$$b = \frac{1}{3} v_c$$

Se uso le coordinate ridotte l'equazione di v.d.w. diventa:

$$P_r = \frac{8T_r}{3v_r - 1} - \frac{3}{v_r^2}$$

Van der Waals in ridotte

Il fattore di compressibilità critico di un fluido di VdW ha valore:

$$z_c = 0.375$$

Molto maggiore rispetto ai fluidi reali, che oscillano tra 0.25 e 0.30, quindi Van der Waals è più o meno applicabile a tutti i fluidi.

PRINCIPIO DEGLI STATI CORRISPONDENTI

A parità di 2 variabili termodinamiche, due fluidi si comportano nello stesso modo, cioè deriva dalla Van der Waals in forma ridotta.

"Lo stato di un fluido è determinato completamente una volta fissate due coordinate ridotte".

③ REDLICH - KWONG

$$\left(P + \frac{a}{v(v+b)\sqrt{T}} \right) (v+b) = RT$$

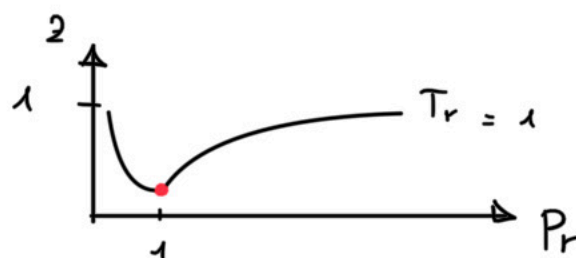
$$P = \frac{RT}{(v+b)} - \frac{a}{v(v+b)\sqrt{T}}$$

④ FATTORE DI COMPRESSIBILITÀ

In base alla teoria degli stati corrispondenti, l'andamento di tale fattore è dato da:

$$z = \frac{Pv}{RT}$$

▼ Più z si avvicina
○ a 1, più il gas è ideale



In particolare è utile per comprendere l'idealità di un fluido:

$z > 1$ Ad alte pressioni, il volume occupato è minore di quello di un gas ideale

$z < 1$ A basse pressioni, prevalgono le forze attrattive, in particolare per $Pr < 1$, z dipende linearmente da Pr .

▼ Se $Pr, Tr, v_r < 1 \longrightarrow$ andamento lineare

○ Se $Pr, Tr, v_r > 1 \longrightarrow z$ non misurabile sperimentalmente

La correlazione è utile per fluidi semplici (come i gas nobili) che hanno $z_c = 0.27$, e meno buona per $z_c \neq 0.27$

⑤ FATTORE ACENTRICO (di Pitzer)

E' utilizzata per fluidi con $z_c \neq 0.27$ e si dimostra con alcune considerazioni sulla legge di Clausius Clapeyron.

Pitzer nota' che le curve di fluidi con $z_c \neq 0.27$ si discostavano tra loro di poco, tant'è che si può considerare tale scostamento come lineare in modo che:

$$\tilde{B} = 5.4 (1 + \omega)$$

⚠ Per $z_c = 0.27$ si ha $\tilde{B} = 5.4$

Dove ω è detto fattore acentrico, definito come:

$$\omega = 1 - 2.3 \cdot \ln P_r^{\text{sat}} \quad \text{per } T_r = 0.7$$

⚠ ω è più vantaggioso di z_c perché tiene conto della polarità delle molecole

⑥ EQUAZIONE DEL VIRIALE

Insieme a VdW è l'unica relazione volumetrica di uso generale riferita a gas reali che abbia una base teorica soddisfacente.

$$z = 1 + \frac{B(T)}{v} + \frac{C(T)}{v^2} + \frac{D(T)}{v^3} + \dots$$

z = fattore di compressibilità

B, C, D = funzioni di T , rappresentano i coefficienti viriali di 1°, 2°, ... ordine

Osservazioni:

Assegnato l'andamento dell' E_{pot} tra le particelle di fluido con la distanza, è possibile valutare in termini ridotti le funzioni $B(T)$, $C(T)$, ...

Consideriamo il coefficiente $B(T)$: con $B = v - v^{\text{G.T.}}$

$$z \sim 1 + \frac{B(T)}{v} + \dots \sim 1 + \frac{B(T)P}{RT}$$

$$= \frac{\tilde{B}(T_r) P_r}{T_r} + \dots$$

$$\tilde{B}(T_r) = \frac{B(T) P_c}{RT_c} = B^{(0)}(T_r) + \omega B^{(1)}(T_r)$$

$$B^{(0)} = 0.083 - \frac{0.422}{T_r^{1.6}} \quad B^{(1)} = 0.139 - \frac{0.172}{T_r^{4.2}}$$

CORRELAZIONI PER LIQUIDI E SOLIDI

Rispetto ai gas, si ha che v varia poco con la temperatura e ancor meno con la P .

In genere v si considera costante a meno di condizioni estreme. Esistono coefficienti che esprimono queste variazioni:

COEFFICIENTE DI ESPANSIONE ISOBARA

$$\beta = \frac{1}{v} \cdot \left. \frac{\partial v}{\partial T} \right|_P \longrightarrow \beta = \alpha \text{ (coeff. dilatazione termica)}$$

⚠ $\beta > 0$ tranne per l'acqua tra 0°C e 4°C (in cui il liquido è più denso rispetto al ghiaccio)

COEFFICIENTE DI COMPRESSIBILITÀ ISOTERMA

$$K_T = - \frac{1}{v} \cdot \left. \frac{\partial v}{\partial P} \right|_T \quad \text{⚠ } K_T \text{ è sempre positivo}$$

Dalla relazione precedente si ha:

$$dv = \left. \frac{\partial v}{\partial P} \right|_T dP + \left. \frac{\partial v}{\partial T} \right|_P dT$$

$$\frac{dv}{v} = \beta dT - K_T dP$$

⚠ Per i calori specifici di gas reali, si usano leggi empiriche (sul Mauri)

In solidi e liquidi si nota che:

$$C_p - C_v = \frac{\beta^2 T v}{K_T} \sim 0$$

$$C_p \sim C_v$$

$$\Delta h \sim \Delta u$$