

1 Entropia nelle trasformazioni liquido gas

1.1 Come la pressione e la temperatura sono relazionate in una trasformazione dal liquido al gas

Durante il passaggio di stato la pressione rimane costante e la temperatura pure durante un passaggio di stato, tuttavia, fissata una temperatura, trovo una pressione che rimane costante e viceversa. Si possono relazionare queste grandezze mediante la TDS. Si vuole trovare, fissata la temperatura, la pressione della trasformazione che dipende, data la TDS, solamente dal volume

$$T dS = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV \implies \left(\frac{\partial p_s}{\partial T} \right)_V = \frac{dp}{dT}$$

Ossia la pressione dipende interamente dalla temperatura:

$$T dS = T \frac{dp_s}{dT} dV$$

Integrando da entrambe le parti si ha che

$$Q = T \frac{\partial p_s}{\partial T} (V_g - V_l)$$

Ossia la quantità di calore scambiato dipende dalla differenza di volume tra lo stato gassoso e quello liquido e dal calore latente di vaporizzazione:

$$Q = Ml_V = T \frac{dp_s}{dT} (V_g - V_l)$$

E dunque si ottiene l'equazione di Clapayron:

$$\frac{\partial p_s}{\partial T} = \frac{Ml_V}{T(V_g - V_l)} \quad (1)$$

Questa equazione, se si trascura il volume del liquido rispetto a quello del gas, (in generale è vero), allora l'equazione può essere semplificata notevolmente:

$$\frac{\partial p_s}{\partial T} = \frac{Ml_V}{TV_g} \quad (2)$$

In prima approssimazione un fluido gassoso è un gas perfetto: introducendo questa approssimazione all'equazione si ottiene allora, per una mole di gas:

$$p_s V_g = RT \implies V_g = \frac{RT}{p_s}$$

Allora

$$\frac{\partial p_s}{\partial T} = \frac{Ml_V}{RT^2} p_s \quad (3)$$

Posso anche esprimere la temperatura di ebollizione di un fluido in funzione della pressione del fluido stesso

$$\frac{\partial T_e}{\partial p} = \frac{RT_e^2}{pMl_V} \quad (4)$$

Nel caso reale con l'atmosfera, con l'utilizzo della legge fondamentale dei gas di stato:

$$dp = -\rho g dz \implies \frac{\partial T_e}{\partial p} = -\rho g \frac{RT_e^2}{pMl_V}$$

Dove M è la densità molare del fluido considerato e ρ la densità dell'aria.

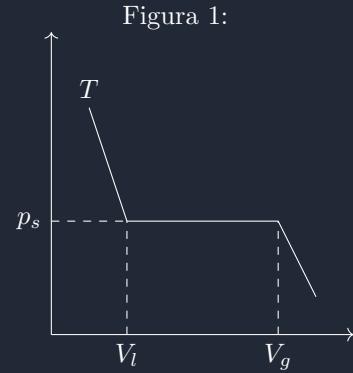


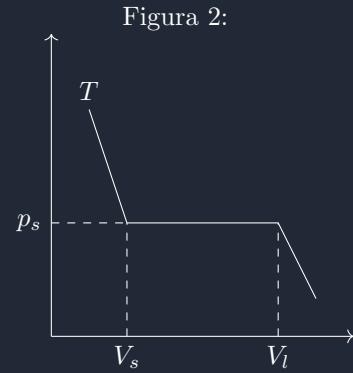
Figura 1:

1.2 Trasformazioni da solido a gas

Nelle trasformazioni da solido a gas si ha la situazione analoga: per cui posso esprimere (sfruttando le equazioni trovate prima):

$$\frac{\partial p}{\partial T} = \frac{M l_F}{T(V_l - V_s)}$$

Generalmente le sostanze quando fondono aumentano il loro volume, tuttavia, per alcune sostanze il volume del liquido è minore del volume del solido. Per l'acqua, per esempio, $V_l - V_s < 0$. Quando aumenta la pressione, la temperatura di fusione diminuisce. Per questa categoria di fluidi però si osserva il fenomeno macroscopico di galleggiamento della parte solida sulla parte liquida. Nel caso dell'acqua, normalmente tutto il ghiaccio è inferiore alla temperatura di fusione, ma l'aumento di pressione all'interno del ghiacciaio fa sì che lo strato a contatto con il terreno sia liquido.



Fisica statistica

Introduzione

2 Potenziali termodinamici e principi variazionali

2.1 Spiegazione della correzione di Maxwell nell'equazione di Van Der Walls

L'equazione di Van Der Walls mi permette di esprimere il potenziale in funzione del volume e della pressione. La coesistenza nel grafico corrisponde al fatto che si sceglie una pressione $p_{l,g}$, ossia la pressione nella quale il liquido ed il gas sono in equilibrio in modo tale che la vera isotermia è quella prevista di Van Der Walls ma risulta che le due aree A_1 e A_2 sono le stesse. Questa è una conseguenza del principio variazionale. Il volume nel quale il gas è tutto gas è V_g mentre il volume nel quale il gas è tutto liquido è V_l e nel punto in cui la curva isotermica incrocia il punto di contatto delle due aree lo si chiama V^* .

$$F = U - TS \implies dF = -S \, dT - p \, dV$$

Nel caso in cui si è a temperatura costante si avrà

$$dF = -p \, dV$$

Ossia posso ricavare F come funzione del volume intergando sulla curva a volume costante

$$F(T, V) = - \int_T p \, dV$$

Dato che la funzione p è dato dalla funzione Van Der Walls, posso trovare la funzione

$$F = -\frac{8}{3}\tilde{T}\ln\left(\tilde{V} - \frac{1}{3}\right) - \frac{3}{\tilde{V}} + F_0(\tilde{T})$$

Dove \tilde{V} è il volume rapportato al punto critico (per cui è adimensionale) mentre il termine F_0 è la costante per cui si integra. Si può dunque ragionare sulla funzione senza necessariamente risolvere l'integrale ed ottenerne questa funzione. Credendo a Van Der Walls, questo ci predice che F è minore di quella prevista da Van Der Walls, ma il sistema, dato che vuole minimizzare la sua energia interna, allora eseguirà una transizione di fase. F varia dunque in funzione del volume in modo lineare in quanto è una interpolazione tra l'energia del liquido e quello del gas. Allora variando ciascuna delle due fasi posso minimizzare la F .

