CAPITOLO 4

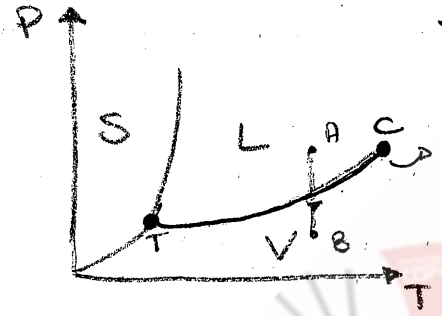
È possibile valutare qualsiasi dato TD tramite le funzioni:

- $f(P,v,T) = 0$ CORRELAZIONE VOLUMETRICA
- $C_p(T,P)$ a P bassa CALORE SPECIFICO A BASSA PRESSIONE

Regola delle fasi di Gibbs: $V = 2 + N - F$

V = gradi di libertà ⟶ numero di variabili indipendenti da fissare x definire lo stato del sistema
N = numero componenti
F = numero fasi

- SISTEMI A COMPONENTE SINGOLO → $N = 1$ $V = 3 - F$
  - Se ho 2 fasi coesistenti: $F = 2 \rightarrow V = 1$ (gradi di libertà) → RETTA
  - Se ho 3 fasi coesistenti: $F = 3 \rightarrow V = 0$ (gradi di libertà) → PUNTO ↓ PUNTO TRIPLO



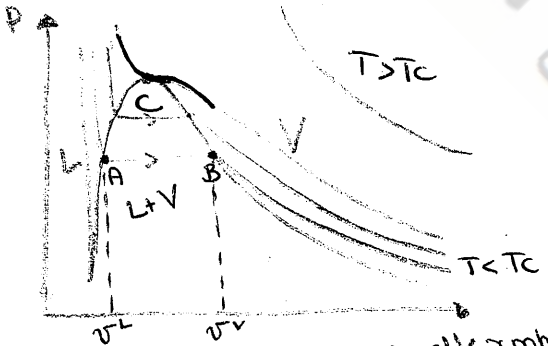
Linea di equilibrio bifasico α/β

nel caso specifico si tratta di un equilibrio liquido-vapore (curva liquido-vapore)

C = punto critico: punto in cui tutte le proprietà TD della fase liquida e della fase gassosa sono identiche → miscelazione COMPLETA ↓ unico fluido (non si riconoscono più le fasi)

- Curva L-V SEMPRE CRESCENTE
- Curva L-S debolmente CRESCENTE ↓ perché il volume del liquido > volume del solido ↓

ECCEZIONE = ACQUA → volume solido > volume liquido (ghiaccio galleggia)



Liquido QUASI INCOMPRIMIBILE

abbasso la pressione, a T costante → cambio di fase ↓

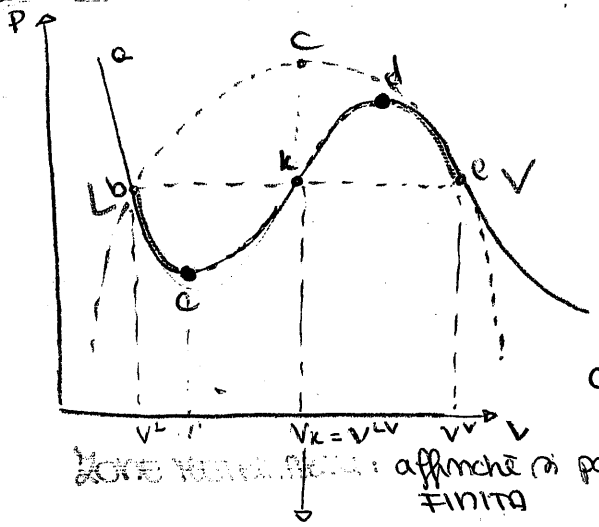
durante il cambio di fase → P COSTANTE

- Punto A: tutto liquido
- Punto B: da tale punto tutto vapore

Man mano che mi avvicino al punto critico le 2 fasi coesistono sempre più → e la differenza tra i volumi delle 2 fasi diminuisce (per raggiungere il punto critico bisogna aumentare la temperatura)

- L'isoterma critica T_c ammette flesso orizzontale al punto critico e la differenza dei volumi del liquido e vapore è 0 ↓

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_c} = 0 \qquad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T_c} = 0 \quad \text{quando} \quad \begin{matrix} V = V_c \\ T = T_c \end{matrix}$$



Nel diagramma (v,P) sono rappresentabili esplicitamente delle zone di equilibrio bifasico, cioè zone in cui possono esistere STABILMENTE SISTEMI BIFASICI (LV, LS, ...)

c-d: punti stabili → qualunque perturbazione subiscano tornano al punto iniziale.

Regola della leva: $V^{LV} = V^L + V^V \rightarrow N^L v^L + N^V v^V$ ogni proprietà estensiva relativa ad 1 sistema bifasico è data dalla somma delle proprietà delle due fasi.

Zone metastabili: affinché si passi da 1 punto all'altro è necessaria una perturbazione FINITA

nel punto v_K le quantità molari del liquido e del vapore sono inversamente proporzionali alla distanza del punto k dai punti (b ed e) rappresentativi delle condizioni del liquido e del vapore

$$\frac{N^V}{N^L} = \frac{V^{LV} - V^L}{V^V - V^{LV}}$$

Zone INSTABILI: qualsiasi perturbazione, anche infinitesima fa cascare la pallina

- Le transizioni di fase sono accompagnate da cessione o assorbimento di calore.

Poiché le transizioni di fase di un componente puro, se ISOTERME, avvengono a P costante

→ $q_P^{\alpha\beta} = \Delta h^{\alpha\beta} = h^\beta - h^\alpha$

→ $q_T^{\alpha\beta} = T\Delta s^{\alpha\beta} = T(s^\beta - s^\alpha)$

h^α e h^β: entalpie molari delle 2 fasi in equilibrio

CORRELAZIONI VOLUMETRICHE PER GAS e LIQUIDI $f(T,P,V)=0$

$V = f(T,P)$ $P = f(T,V)$

Indicazioni x scegliere la correlazione più adatta al problema in esame:

- Natura chimica del componente considerato
- Stato di aggregazione
- Dominio di temp e pressione in cui si intende usare la correlazione
- Max errore relativo ammesso (relativamente alla valutazione del volume)
- Forma preferita (grafica, numerica, analitica)
- Potenza di calcolo disponibile

→ basse pressioni: fino a 10 atm
medie pressioni: fino a 100 atm
alte pressioni: oltre 100 atm

→ temperature ordinarie: temperature comprese tra 0°C e 300°C

- **EQUAZIONE DI STATO DEL GAS IDEALE** $\boxed{pV = RT}$ con V = volume molare

- Correlaz analitica
- nessun parametro tipico del fluido
- natura chimica del fluido: qualsiasi
- Stato di aggregaz: gassoso
- Regione di validità: BASSE P, T ordinarie o superiori
- Errore: qualche percento

La correlazione è tanto più precisa quanto più bassa è la pressione e quanto più elevata è la temperatura.

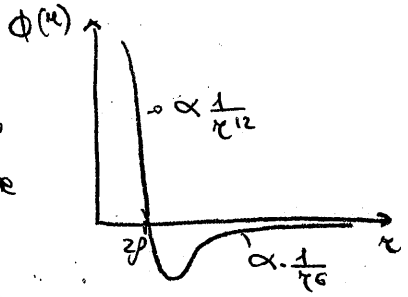
• EQUAZIONE DI STATO DI VAN DER WAALS

- Correlazione analitica
- Numero parametri tipici del fluido: 2 (a e b) → dipendono dal materiale
- Natura chimica del fluido: composti inorganici e molti composti organici
- Stato di aggregazione: gassoso in generale e liquido in prossimità della linea di equilibrio L-V.
- Regione di validità: P: fino a MEDIE P. T: da T elevate fino a quelle individuate dalla linea di equilibrio L-V.
- Errore: qualche PERCENTO

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)\underbrace{(V-b)} = RT$$

devo sottrarre al volume totale, il volume occupato dalle molecole. Quando 1 molecola si sposta, non ha a disposizione tutto il volume, ma il volume meno quello occupato dalle altre molecole

b: volume escluso



ad una distanza 2ρ ho un potenziale infinito. ← ρ = raggio molecola

$\phi(r)$ = potenziale tra le molecole

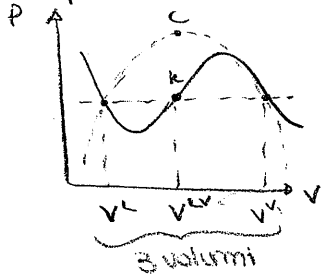
REALTÀ: quando si avvicinano molto 2 molecole, la repulsione è elevatissima $\left(\frac{1}{r^{12}}\right)$. Quando sono lontane invece si attraggono ma più debolmente $\left(\frac{1}{r^6}\right)$

a = costante che rappresenta la forza di attrazione molecolare (forza di Van Der Waals)

→ per cui la pressione efficace $\left(P + \frac{a}{V^2}\right)$ risulta maggiore della pressione fenomenologica (P^*)

• Se P è fissa l'equazione di VdW è di 3° grado in V (CUBICA) e quindi, per ogni valore di P e T ci sono 3 soluzioni in V che possono essere:

- **1 soluzione reale e 2 complesse coniugate**: quando $T \geq T_c$ e pressioni qualsiasi
  → l'unico valore reale del volume molare del fluido rappresenta il volume molare del fluido nelle condizioni (T,P) considerate
- **3 soluzioni reali**: quando $T \leq T_c$ e $P = P^{sat}(T) < P_c$
  → il valore minimo esprime il volume molare del liquido
  il valore massimo esprime il volume molare del vapore (in equilibrio col liquido)
  il valore intermedio non ha significato fisico.
  - quando $T < T_c$ e $P > P^{sat}(T)$ è fisicamente significativo il volume della fase liquida
  - quando $T < T_c$ e $P < P^{sat}(T)$ è fisicamente significativo il volume della fase vapore



poiché al punto critico → flesso $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right) = 0$ e $\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right) = 0$

$$P = \frac{RT + \frac{a}{V}\left(\frac{b}{V} - 1\right)}{V-b} = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

$$\rightarrow \frac{\partial P}{\partial V} = -\frac{RT_c}{(V_c-b)^2} + \frac{2a}{V_c^3} = 0$$

$$\rightarrow \frac{\partial^2 P}{\partial V} = \frac{2RT}{(V_c-b)^3} - \frac{6a}{V_c^4} = 0$$

$$\rightarrow \boxed{a = \frac{9}{8}RT_cV_c \qquad b = \frac{1}{3}V_c}$$

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

$$\boxed{P_r = \frac{P}{P_c} \quad T_r = \frac{T}{T_c} \quad V_r = \frac{V}{V_c}}$$

variabili ridotte → legge degli stati corrispondenti

I fluidi rappresentati dalla correlaz. di VdW hanno compressibilità critica $Z_c = 0{,}375$ (valore maggiore di quelli relativi a fluidi reali che oscillano tra 0,25 e 0,30)

$Z = \frac{PV}{RT} \Rightarrow Z_c = \frac{P_cV_c}{RT_c} = \frac{3}{8} = 0{,}375$

perché: $P_c = \frac{1}{27}\frac{a}{b^2}$ $T_c = \frac{8}{27}\frac{a}{Rb}$ $V_c = 3b$

• CORRELAZIONE VOLUMETRICA DI REDLICH-KWONG

- Correlazione analitica
- Numero parametri tipici del fluido: 2
- Natura chimica del fluido: composti inorganici e molti composti organici
- Stato di aggregazione: gassoso in generale e liquido in prossimità della linea di equilibrio
- Regione di validità della correlazione: fino a medie P e T elevate fino a temperature individuate dalla linea di equilibrio L-V.
- Errore: qualche percento

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

Si calcolano le derivate 1° e 2° nel punto critico (flesso) e si pongono uguale a 0 e si trovano i coefficienti a e b

$$a = 0{,}4278\,\frac{R^2 T_c^{2,5}}{P_c} \qquad b = 0{,}0867\,\frac{RT_c}{P_c} \qquad Z_c = \frac{P_c V_c}{RT_c} = \frac{1}{3} \cong 0{,}333$$

$$P_c = \left(2{,}676\cdot 10^{-5}\,\frac{Ra^2}{b^5}\right)^{1/3} \qquad T_c = \left(0{,}203\,\frac{Ra}{b}\right)^{2/3} \qquad V_c = 4{,}867\,b$$

• CORRELAZIONE VOLUMETRICA GENERALIZZATA GRAFICA A 2 PARAMETRI

- Correlazione grafica
- Numero parametri tipici del fluido: 2
- Natura chimica del fluido: composti inorganici e molti composti organici, tutti non polari
- Stato di aggregazione: liquido in prossimità della linea L-G e gassoso
- Regione di validità: P: fino ad alte P. T: da T elevate fino a quelle individuate dalla linea di equilibrio L-V
- Errore: qualche percento

fattore di comprimibilità: $Z = \frac{Pv}{RT}$ dà informazioni riguardo lo spostamento del gas ideale

- Ad alte P $\rightarrow Z > 1 \rightarrow$ prevalgono le forze di REPULSIONE INTERMOLECOLARI
- A basse P $\rightarrow Z < 1 \rightarrow$ prevalgono le forze attrattive

Per $P_r < 1$, Z dipende in modo lineare da P_r

se $Z = 1 \rightarrow$ gas ideale

• CORRELAZIONE VOLUMETRICA DEL VIRIALE:

- Correlazione analitica
- Numero parametri tipici: 2 o più
- Natura chimica del fluido: la maggior parte dei composti inorganici e molti composti organici
- Stato di aggregazione: gassoso in generale e liquido in prossimità della linea di equilib. L-V.
- Regione di validità della correlazione: P: fino a MEDIE P T: fino a quelle individuate dalla linea di equil. L-V.
- Errore: qualche percento

$$Z = 1 + \frac{B(T)}{V} + \frac{C(T)}{V^2} + \dots = 1 + \frac{B(T)P}{RT} + \frac{C(T)\cdot P^2}{R^2T^2} = 1 + \tilde{B}(T_r)\frac{P_r}{T_r} + \dots$$

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

Z funzione lineare di P_r

CORRELAZIONI VOLUMETRICHE PER LIQUIDI e SOLIDI

Rispetto ai gas, il volume dei liquidi e solidi puri varia poco con la temperatura, e ancor meno con la pressione → quindi fino ai limiti di pressioni e temperature medie non si commettono errori significativi né nella valutazione del volume, né nella valutazione delle grandezze TD ottenibili dalla correlazione volumetrica, ritenendo V costante con T e P di tali fasi.

Coefficiente di espansione isobara $\beta = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ } funzione debole di T

coefficiente di espansione isoterma $K_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$ } funzione debole di P

β quasi sempre positivo, K_T SEMPRE POSITIVO (conseguenza 2° legge TD)

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP \Longrightarrow \boxed{\frac{dV}{V} = \beta dT + K_T dP}$$

- Se β e K_T possono ritenersi costanti nel dominio (T, P) considerato, si ottiene:

$$\boxed{V(T,P) = V(T_0,P_0)\cdot e^{\beta(T-T_0) - K_T(P-P_0)}}$$ ottenuta integrando l'equazione sopra

CALORI SPECIFICI DI GAS A BASSA PRESSIONE

Calore specifico: calore necessario x far innalzare di 1 grado la temperatura di 1 mole di sostanza.

$$Q = mc\Delta T \qquad c = \frac{Q}{m\Delta T}$$

P.S. (necessario P bassa)

- Se il calore viene ceduto a volume costante ⟹ Calore specifico a V costante (C_V)

$$C_V = \lim_{\Delta T\to 0} \frac{1}{M}\frac{Q_V}{\Delta T} = \frac{1}{M}\cdot\frac{Q_V}{dT} \longrightarrow C_V = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_V$$

$u = u(T)$ perché funzione debole di P

$C_V = C_V(T)$

però a V costante → $L = 0$ → $\Delta U = Q$ → $C_V = \left(\frac{du}{dT}\right)_V$

- Se il calore viene ceduto a pressione costante ⟹ calore specifico a P costante (C_P)

$$C_P = \lim_{\Delta T\to 0} \frac{1}{M}\cdot\frac{Q_P}{\Delta T} = \frac{1}{M}\cdot\frac{dQ_P}{dT} \longrightarrow C_P = \left(\frac{dq}{dT}\right)_P \qquad C_P = \left(\frac{dh}{dT}\right)_P$$

però: $dU = dQ + dW = dQ - PdV \longrightarrow dQ_P = dU + PdV = d(U+PV)_P = dH_P$ se P costante

$h = h(T,P)$

$C_P = C_P(T,P)$

$C_P > C_V$ perché a p costante, una parte dell'energia viene spesa x compiere lavoro e non solo x innalzare la temperatura → ΔT è minore e C_P è maggiore

Fino a pressioni di circa 10 atm, i calori specifici dei gas possono ritenersi poco variabili con la pressioni → funzioni della sola temperatura → $C_P = C_P^{gi}(T)$

$$\left(\frac{dh}{dT}\right)_P = \left(\frac{du}{dT}\right)_V + \frac{PV}{T} \longrightarrow C_P = C_V + R$$

$\frac{1}{2}RT$ x ogni grado di libertà → 1 gas ha 3 gradi di libertà

ENERGIA INTERNA DEI GAS:

- energia cinetica di traslazione delle molecole: $\frac{3}{2}RT$ per 1 mole a qualsiasi T
- energia cinetica di rotazione della molecola intorno ad ogni asse principale
- energia di vibrazione della molecola
- energia di eccitazione elettronica.

$$\boxed{u^{gi}(T) = \frac{3}{2}RT + \sum_i f_{rot,i}(T) + \sum_i f_{vibr,i}(T) + f_{elettr}(T)}$$