

INTERPRETAZIONE GEOMETRICA DELLE CONDIZIONI DI
EQUILIBRIO PER UN SISTEMA LIQUIDO-VAPORE

Gabriele PELLICIARDI^(*)

Abstract. By using some qualitative properties of the thermodynamic potential, the necessary and sufficient conditions determined in [1] and [2] for the equilibrium of a liquid-vapour system with plane or spherical interface are given geometrical interpretation.

INTRODUZIONE. In due recenti lavori A. Romano ha rivolto la sua attenzione a problemi di transizione di fase. In [1] l'autore, identificato un sistema bifase con un continuo con interfaccia, ne ha ricavato l'equazione generale di moto da cui seguono facilmente le equazioni di equilibrio. In [2] ha dimostrato che il sistema completo delle equazioni di equilibrio per il suddetto sistema può essere risolto prefissando i valori delle densità ρ^- e ρ^+ su ogni parte dell'interfaccia, così che tali valori si presentano come condizioni al contorno per il problema di equilibrio per ognuna delle due regioni separate dall'interfaccia.

I predetti valori di ρ^- e ρ^+ possono essere ottenuti dal sistema dei "salti"

(*) Dipartimento di Matematica - Università degli Studi - Lecce.

$$(1) \quad \begin{aligned} \llbracket p(\rho) \rrbracket &= 2H\gamma \\ \llbracket \psi(\rho) \rrbracket &= - \frac{p(\rho)}{\rho} \end{aligned}$$

dove H è la curvatura media dell'interfaccia \mathcal{S} , γ la tensione superficiale, p la pressione, ψ il potenziale termodinamico specifico e $\llbracket A \rrbracket = A^+ - A^-$ la differenza tra le determinazioni A^+ ed A^- di A sulle due parti opposte di \mathcal{S} .

Le condizioni sufficienti per l'esistenza delle soluzioni del sistema (1) sono stabilite in [2] per sistemi con interfaccia piana o sferica in termini del potenziale di Gibbs.

$$g(p) = \tilde{\psi}(p) + \frac{p}{\rho(p)} .$$

In questa nota le condizioni per la risolubilità di (1) sono date usando proprietà fenomenologiche del potenziale termodinamico $\psi(\cdot, T)$. Ovviamente i risultati così dedotti sono equivalenti ai risultati ottenuti in [2]. Comunque, facendo ricorso al suddetto potenziale termodinamico è possibile dare una interpretazione geometrica al sistema di equazioni (1). Sulla base di questo approccio, i valori ρ^+ e ρ^- che risolvono il sistema (1) così come le corrispondenti determinazioni $p^+ = p(\rho^+)$ e $p^- = p(\rho^-)$ della pressione, possono essere valutati con un procedimento grafico a partire dal diagramma della funzione $\psi = \psi(v, T)$ ove $v = 1/\rho$. Infine si fa vedere che le ipotesi che conducono ai predetti risultati sono in effetti verificate per un fluido di Van der Waals.

1. - PROPRIETA' DEL POTENZIALE TERMODINAMICO.

Supponiamo che il potenziale termodinamico $\psi(\cdot, T)$ per cui $\frac{\partial \psi}{\partial v} = -p$, espresso in funzione del volume specifico $v = 1/\rho$ e del

la temperatura assoluta T , sia definito in un sottinsieme

$$\mathcal{D} \subset (b, \infty) \times (T^*, \infty)$$

dove $b > 0$ e $T^* > 0$ dipendono dal particolare fluido preso in considerazione. Su di esso facciamo le seguenti ipotesi:

i) esiste un valore critico $T_0 > T^*$ della temperatura assoluta T tale che

$$\begin{aligned} \psi(\cdot, T) &\in C^1(b, \infty) && \forall T > T_c \\ \frac{\partial \psi}{\partial v} < 0 & \quad \text{e} \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} > 0 && \text{in } (b, \infty) \\ \lim_{v \rightarrow b} \psi(\cdot, T) &= \infty && \text{e} \quad \lim_{v \rightarrow \infty} \psi(\cdot, T) = -\infty ; \end{aligned}$$

ii) per ogni valore $T \in (T^*, T_c)$ vi sono due valori $v_1(T), v_2(T)$ per cui:

$$\psi(\cdot, T) \in C^1 \quad \text{su} \quad [b, v_1(T)] \cup [v_2(T), \infty),$$

$$\lim_{T \rightarrow T_c} v_1(T) = \lim_{T \rightarrow T_c} v_2(T),$$

$$\frac{\partial \psi}{\partial v} < 0 \quad \text{e} \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} \geq 0 \quad \text{in} \quad [b, v_1(T)] \cup [v_2(T), \infty)$$

dove l'uguaglianza vale solo quando $\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2}$ sia calcolata in $v_1(T)$ e in $v_2(T)$;

iii) esistono solo due valori $v_1^0(T) \in (b, v_1)$ e $v_2^0(T) \in (v_2, \infty)$ in

corrispondenza dei quali le tangenti alla curva $\psi(v,T)$ coincidono

Le proprietà introdotte implicano che il potenziale termodinamico per $T > T_c$ è una funzione decrescente del volume specifico da $+\infty$ a $-\infty$ e rivolge la sua concavità sempre verso l'alto; per $T < T_c$ questa funzione, benché continui a decrescere ed a volgere la concavità verso l'alto (fig. 1), non risulta definita nei punti dell'intervallo (v_1, v_2) .

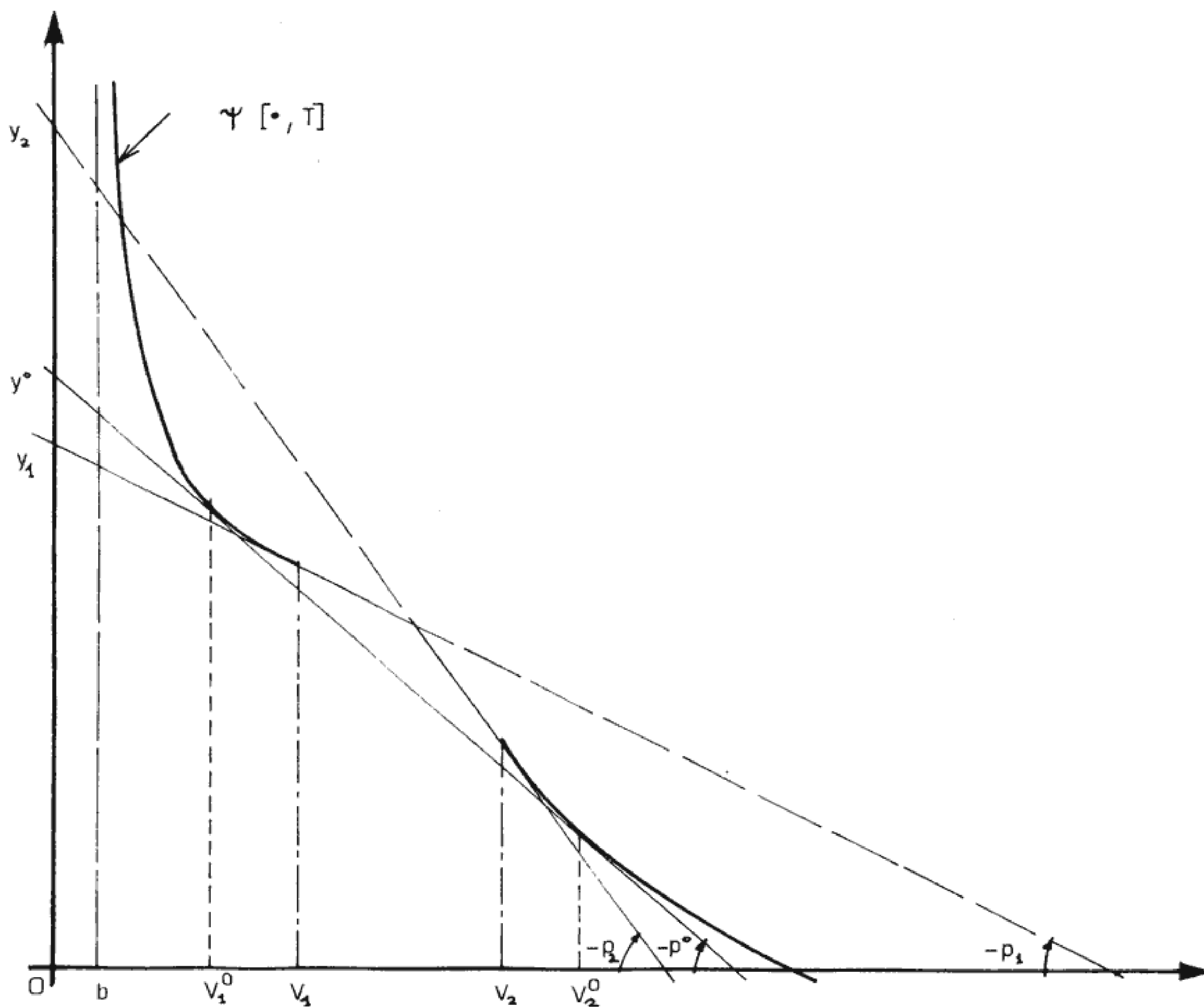


Fig. 1

Dalle menzionate proprietà del potenziale discende anche che la funzione $p(.,T) = - \frac{\partial \psi}{\partial v}$ per $T > T_c$ è sempre decrescente da $+\infty$ a $-\infty$ e rivolge la sua concavità verso l'alto per $T < T_c$, la funzione $p(.,T)$ è decrescente e regolare in tutti i punti dell'intervallo (b, ∞) ad eccezione di quelli dell'intervallo (v_1, v_2) dove non è definita ed inoltre, dalla ii) cioè per l'essere $\frac{\partial^2 \psi(v_1, T)}{\partial v^2} = \frac{\partial^2 \psi(v_2, T)}{\partial v^2} = 0$, segue che nei punti v_1 e v_2 la funzione ammette tangente orizzontale, laddove da iii) segue $p(v_1^0, T) = p(v_2^0, T)$ e quindi $v_1^0 < v_1 < v_2 < v_2^0$ comporta $p(v_1, T) < p(v_1^0, T) = p(v_2^0, T) < p(v_2, T)$, perché essa è decrescente in $[b, v_1] \cup [v_2, \infty)$.

Si riconosce facilmente che le proprietà introdotte per ψ comportano per l'equazione di stato $p = p(v, T)$ proprietà che qualitativamente sono in buon accordo con i risultati sperimentali. Più oltre si vedrà che le suddette proprietà sono effettivamente possedute dai fluidi di Van der Waals.

2. ESAME DEL CASO DI INTERFACCIA PIANA E DETERMINAZIONE DEL "SALTO" NEL CASO DI INTERFACCIA SFERICA.

Si supponga $T < T_c$ e si sottintenda T per una maggior semplicità formale delle varie relazioni. Allora la retta r tangente alla curva $\psi(\cdot)$ in $(v, \psi(v))$ ha equazione:

$$(1) \quad Y = \psi(v) + \psi'(v)(X-v)$$

e l'ordinata $y(v)$ del punto di intersezione $N(0, y(v))$ di r con l'asse OY risulta data da

$$(1') \quad y(v) = \psi(v) - \psi'(v)v .$$

Inversamente, fissato $\bar{N}(0, \bar{y}) \in OY$, se l'equazione

$$2) \quad \bar{y} \equiv y(\bar{v}) = \psi(\bar{v}) - \psi'(\bar{v}) \cdot \bar{v}$$

ammette uno o più soluzioni \bar{v} , allora l'equazione

$$Y = \psi(\bar{v}) + \psi'(\bar{v})(X - \bar{v})$$

rappresenterà una retta r tangente alla curva $\psi(\cdot)$ nei punti $(\bar{v}, \psi(\bar{v}))$ con \bar{v} soluzione di (2) e passante per $\bar{N}(0, \bar{y})$.

Poniamo

$$y_1 = y(v_1), \quad y^\circ = y(v_1^\circ), \quad y_2 = y(v_2),$$

stante iii), risulta anche:

$$y^\circ = y(v_2^\circ).$$

PROPOSIZIONE 1. Per la funzione $y(\cdot)$, che è decrescente in ciascuno degli intervalli (b, v_1) e (v_2, ∞) , risulta:

$$y_1 < y^\circ < y_2$$

$$[y_1, y^\circ] = y([v_1^\circ, v_1]) \subset y([v_2^\circ, \infty]) = [-\infty, y^\circ]$$

$$[y^\circ, y_2] = y([v_2, v_2^\circ]) \subset y([b, v_1]) = [y^\circ, \infty].$$

La decrescenza della $y(v) = \psi(v) - \psi'(v) \cdot v$ è ovvia perché $y'(v) = -\psi''(v) \cdot v$ con $\psi''(v) \geq 0$ per ii).

Inoltre, poiché $v_1^\circ < v_1 < v_2 < v_2^\circ$ e $y(\cdot)$ è decrescente in

(v_1^0, v_1) ed in (v_2, v_2^0) , risulta senz'altro $y^0 > y_1$ ed $y_2 > y^0$, da cui seguono subito le altre affermazioni (fig. 2).

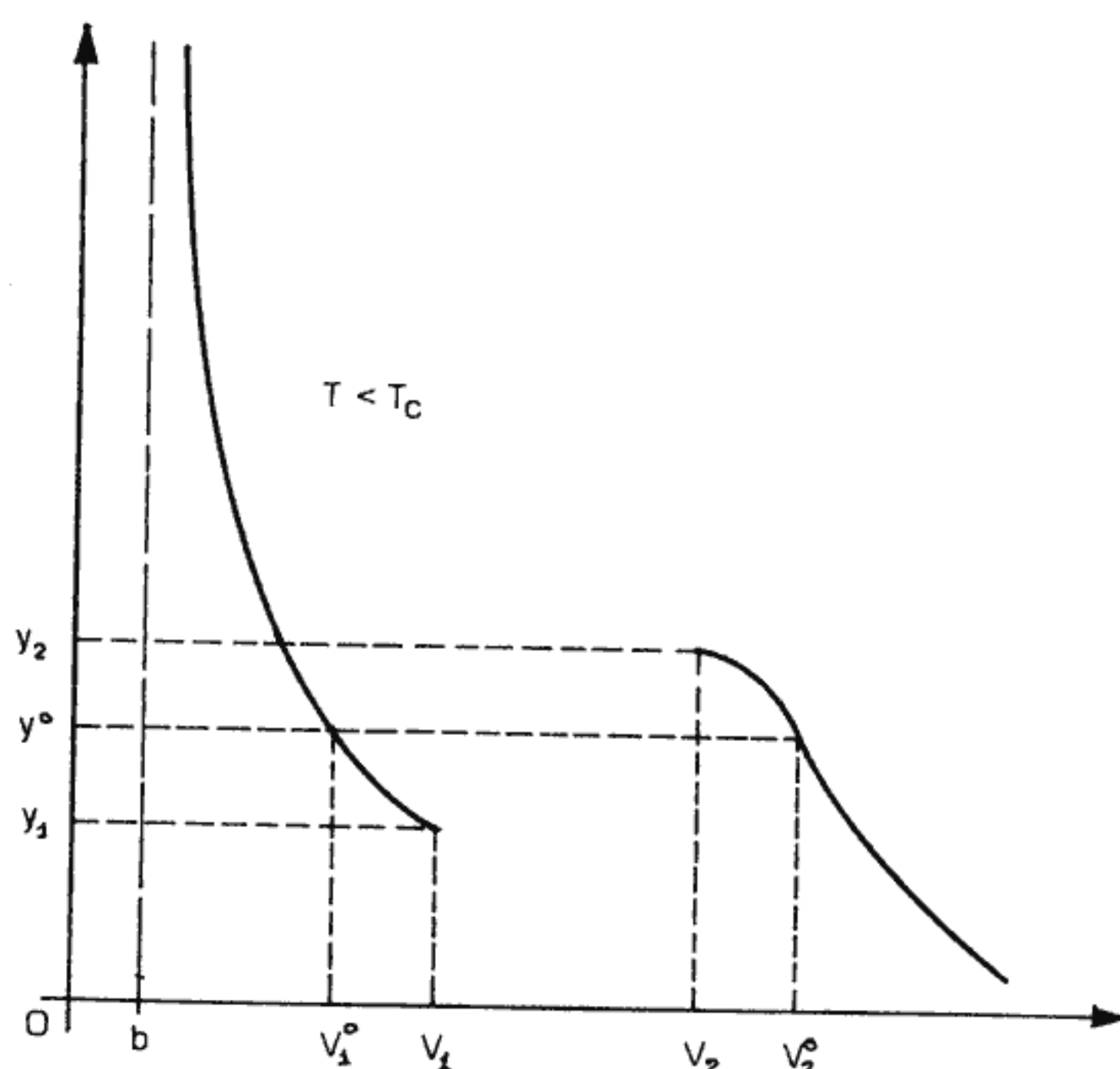


Fig. 2

PROPOSIZIONE 2. Sia $x_i \in (v_1^0, v_1] \cup [v_2, v_2^0)$. Sia r la tangente nel punto $(x_i, \psi(x_i))$ della curva $\psi(\cdot)$ ed $N_i \equiv (0, y(x_i))$ la sua intersezione con l'asse delle ordinate. Allora esiste una ed una sola ulteriore retta s , distinta da r , passante per N_i e anch'essa tangente alla curva $\psi(\cdot)$.

Inoltre il punto di tangente fra $\psi(\cdot)$ ed s ha ascissa $x'_i \in (v_2^0, \infty]$ se $x_i \in (v_1^0, v_1]$ ed ascissa $x'_i \in (b, v_1^0)$ se

$x_i \in [v_2, v_2^0)$.

Per la precedente proposizione, infatti, si ha che per ogni $y(x_i)$ con $x_i \in [v_1^0, v_1]$ esiste un ed un sol valore $x_i' \in [v_2^0, \infty]$ tale che $y(x_i) = y(x_i')$. Da questa osservazione discende l'asserto.

PROPOSIZIONE 3. Nel caso in cui l'interfaccia risulti piana v_1^0 e v_2^0 sono i valori che all'equilibrio corrispondono ai volumi specifici del liquido e del vapore rispettivamente.

Inoltre si ha:

$$p(v_1) < p(x_i) < p(v_1^0) \quad , \quad p(v_2) < p(x_i') < p(v_2^0).$$

Infatti, com'è noto, in condizioni di equilibrio, nel caso di interfaccia piana, i valori v_1 e v_2 dei volumi specifici del liquido e del vapore sono le soluzioni del seguente sistema di equazioni:

$$(3) \quad \begin{cases} p(v_2) = p(v_1) \\ \psi(v_2) + p(v_2)v_2 = \psi(v_1) + p(v_1)v_1 \end{cases}$$

Poiché la generica tangente r alla curva $\psi(\cdot)$ nel punto di ascissa v ha equazione

$$Y - \psi(v) = \psi'(v)(X - v)$$

e taglia l'asse delle ordinate OY nel punto

$$N = (0, \psi(v) - \psi'(v)v)$$

e poiché $p(v) = -\psi'(v)$, il suscitto sistema conduce a due rette r_1 ed r_2 tangenti alla curva $\psi(\cdot)$, passanti per lo stesso punto N dell'asse OY e parallele tra loro; difatti proprio per (3) deve risultare $\psi'(v_2) = -p(v_2) = -p(v_1) = \psi'(v_1)$ e contemporaneamente deve essere $\psi(v_2) - \psi'(v_2)v_2 = (\psi(v_1) + p(v_1)v_1 - p(v_2)v_2) - \psi'(v_2)v_2 = \psi(v_1) - \psi'(v_1)v_1$.

In definitiva si tratta di due tangenti coincidenti e questo, per l'ipotesi iii), si verifica se e solo se $v_1 = v_1^0$ e $v_2 = v_2^0$.

PROPOSIZIONE 4. Nel caso di interfaccia sferica a ciascun valore v_i e $[v_1^0, v_1]$ del volume specifico del liquido corrisponde allo equilibrio un solo valore v_i' e $[v_2', \infty)$ del volume specifico del vapore, così come a ciascun valore v_i' e $[v_2, v_2^0]$ del volume specifico corrisponde uno ed un sol valore v_i e $[b, v_1^0]$ del volume specifico del liquido.

Se infatti R e γ sono il raggio dell'interfaccia e la tensione superficiale rispettivamente, allora all'equilibrio i valori v_1 e v_2 dei volumi specifici del liquido e del vapore sono le soluzioni del sistema (*):

$$(5) \quad \begin{cases} p(v_2) = p(v_1) + \frac{2\gamma}{R} & (p(v_2) > p(v_1)) \\ \psi(v_2) + p(v_2) \cdot v_2 = \psi(v_1) + p(v_1) \cdot v_1 \end{cases} .$$

(*) Qui si fa il caso che vi siano bolle di vapore nella massa fluida. Nel caso inverso di bolle di liquido nella massa di vapore, risulta $p(v_2) < p(v_1)$ e la (5) si scrive: $p(v_1) = p(v_2) + 2\gamma/R$.

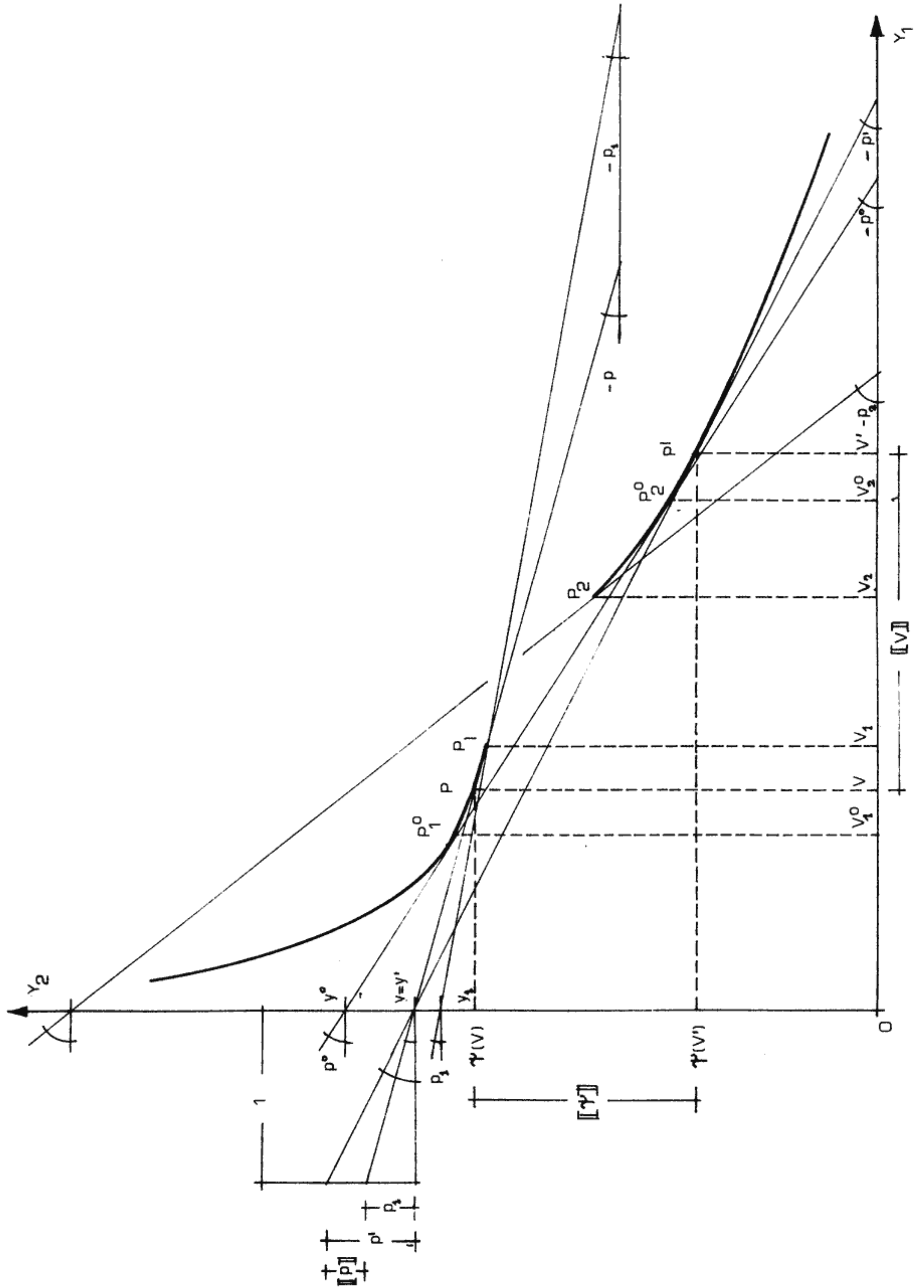
Quest'ultimo sistema, quando si ricordi che $p(v) = -\psi'(v)$, equivale al seguente:

$$\psi'(v_2) = \psi'(v_1) - \frac{2Y}{R}$$

$$\psi(v_2) - \psi'(v_2)v_2 = \psi(v_1) - \psi'(v_1)v_1$$

il quale implica l'esistenza di due rette r_1 ed r_2 di equazione $Y - \psi(v_i) = \psi'(v_i)(X - v_i)$, $i = 1, 2$, tangenti alla curva $\psi(\cdot)$, passanti ambedue per lo stesso punto $N(0, \psi(v_2)) \equiv N(0, \psi(v_1))$ dell'asse OY con coefficienti angolari diversi e comunque tali da risultare $\psi'(v_2) < \psi'(v_1)$.

Che poi esista e sia unica la coppia di rette tangenti alla curva $\psi(\cdot)$ nei punti v_1 e v_2 e passanti per lo stesso punto N dell'asse OY quando $v_1 \in [v_1^0, v_1]$ e, quindi, con $v_2 \in [v_2^0, \infty)$, è conseguenza della precedente proposizione 2. Che inoltre queste due tangenti rispettino la (6), segue dall'essere $\psi(v_2) < \psi(v_1)$ per la decrescenza della funzione e, poiché r_1 ed r_2 passano entrambe per N , la retta tangente r_1 è sempre al di sopra della retta r_2 , cioè appunto $\psi'(v_2) < \psi'(v_1)$, (fig. 3).



3. - IL CASO DEI GAS REALI SECONDO VAN DER WAALS.

In conformità dell'equazione di stato dei gas reali secondo Van der Waals, in un diagramma volume (v)-pressione (p), per ogni prefissato valore della temperatura assoluta T , l'equazione della corrispondente isoterma è:

$$(7) \quad p = \frac{1}{v-b} RT - \frac{a}{v^2} \quad (a, b, R \text{ costanti positive}).$$

Posto:

$$(8) \quad -p = \frac{\partial \psi}{\partial v} = \frac{-RTv^2 + av - ab}{v^2(v-b)}$$

ed indicato con $\alpha(\theta)$ un'arbitraria funzione non dipendente esplicitamente dal volume v del gas, si ha allora:

$$(9) \quad \psi(v, T, \theta) = -RT \ln(v-b) - \frac{a}{v} + \alpha(\theta) .$$

Chiaramente, le variabili che compaiono nelle relazioni suscritte soddisfano, per il loro significato fisico, alle relazioni seguenti:

$$p > 0 \quad , \quad v > b \quad , \quad T > 0$$

così che in (8) deve aversi $-RTv^2 + av - ab < 0$, cioè $T > \frac{a}{4bR} \equiv T^*$;

pertanto la funzione (9) risulta definita in un sottinsieme

$$\mathcal{D} \subset (b, \infty) \times (T^*, \infty) .$$

Rispettata questa prima limitazione imposta ai valori della temperatura assoluta, si ha $\frac{\partial \psi}{\partial v} < 0$ e quindi $\psi(v, T)$ è sempre decrescente.

Si indichi ora con $P(v,T)$ il polinomio di 3° grado che compare in parentesi nel secondo membro della relazione:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} = \frac{RT}{v^3(v-b)^2} \left(v^3 - \frac{2a}{RT} v^2 + \frac{4a}{RT} bv - \frac{2a}{RT} b^2 \right).$$

Intanto $\text{sign } \partial^2 \psi / \partial v^2 = \text{sign } P(v,T)$ e, inoltre, risultando $P(0,T) = -\frac{2ab^2}{RT} < 0$ e $P(b,T) = b^3 > 0$, l'equazione $\partial^2 \psi / \partial v^2 = 0$ ammette sempre una radice reale v_0 positiva e minore di b , chiaramente priva di significato fisico. Le restanti due radici v_1 e v_2 possono invece essere reali, distinte o coincidenti, oppure complesse coniugate e ciò dipende dal segno del discriminante dell'equazione $P(v,T)=0$. Per una equazione generica $v^3 + \alpha v^2 + \beta v + \gamma = 0$ si ha:

$$\Delta = \frac{4}{3} (\alpha^2 - 3\beta)(\beta^2 - 3\alpha\beta) - \frac{1}{3}(\alpha\beta - 9\gamma)^2,$$

quindi per l'equazione considerata risulta

$$\Delta = b^3 \left(\frac{2a}{RT} \right)^2 \left(\frac{8a}{RT} - 27b \right),$$

nullo soltanto per

$$T = \frac{8}{27} \frac{a}{Rb} \equiv T_c$$

così che per:

$T > T_c$ è $\Delta < 0$ e le radici v_1 e v_2 sono complesse coniugate ed è verificata la condizione i), mentre per

$T < T_c$ è $\Delta \geq 0$ e le radici v_1 e v_2 sono reali ed è verificata la condizione ii). Infine l'equazione

$$\frac{\partial P(v, T)}{\partial v} = 3v^2 - \frac{4a}{RT}v + \frac{4ab}{RT} = 0$$

ammette come radici

$$\bar{v}_{1/2} = \frac{2a}{3RT} \left(1 \pm \sqrt{1 - \frac{3bRT}{a}} \right)$$

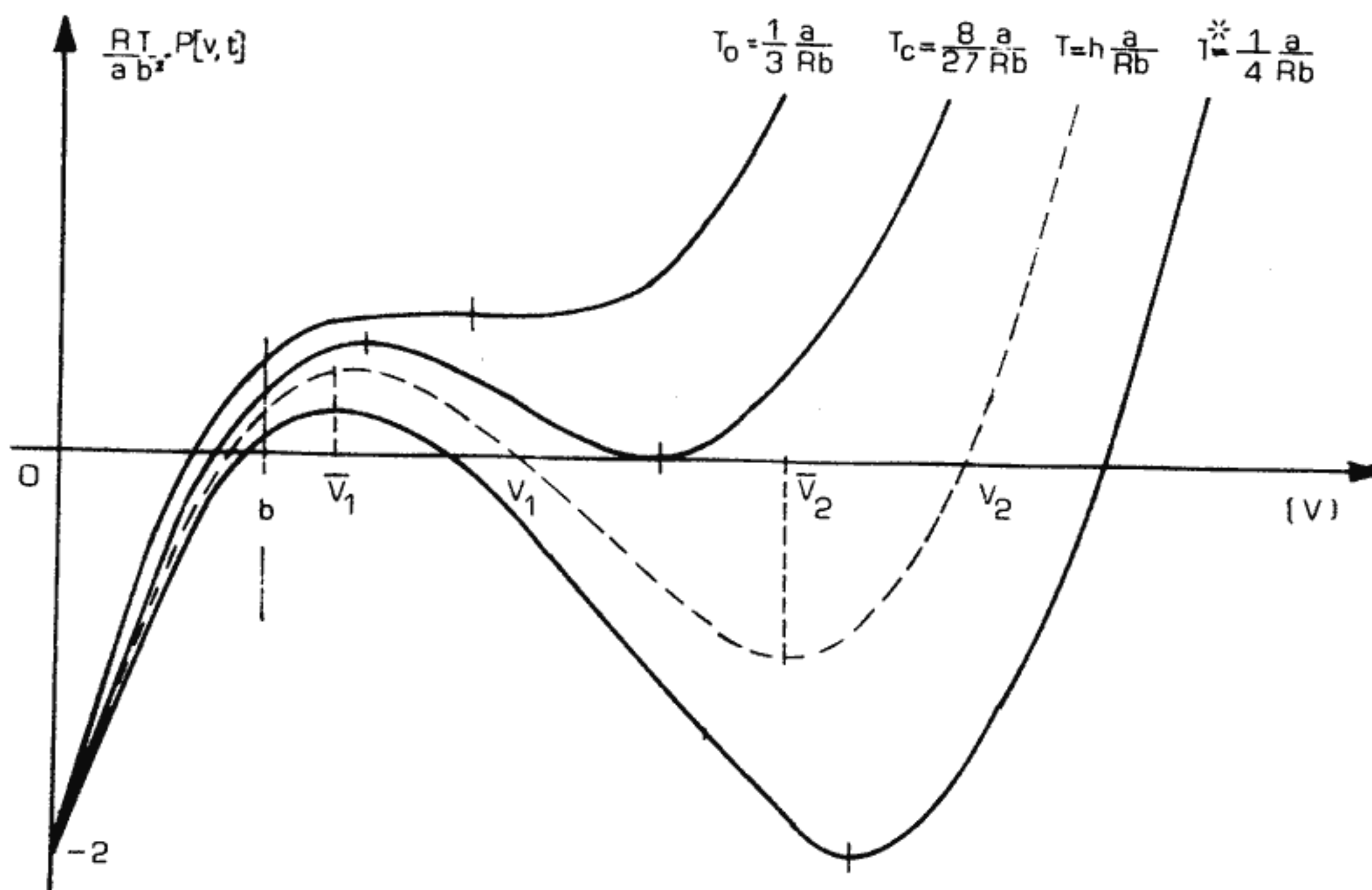
reali se e solo se

$$T \leq \frac{a}{3Rb} \equiv T_0.$$

Quindi per $T = T_0$ è $\bar{v}_1 = \bar{v}_2 = 2b$, mentre per $T = T_c$ si nota che

$$\bar{v}_c = \frac{2a}{3RT_c} \left(1 + \sqrt{1 - \frac{3RbT_c}{a}} \right) = 3b$$

è anche soluzione (doppia) di $P(v, T_c) = 0$.



BIBLIOGRAFIA

- A.ROMANO: "*Thermodynamics of a continuum with an interface and Gibbs' rule*. Ricerche di Matem. - inpress 1983, pag.279-294 - NA.
- A. ROMANO: "*Properties of the Gibbs potential and the equilibrium of a liquid with its vapour*". Rend. Sem. Mat. Univ. Pavia, Vol. 69, 1983.

*Lavoro pervenuto alla Redazione l'11 Giugno 1983
ed accettato per la pubblicazione il 5 Dicembre 1983
su parere favorevole di G. Andreassi ed A. Romano*