

Appunti di “FISICA TECNICA”

Capitolo 2 - Sostanze pure e gas

Sostanze pure	2
Generalità e definizioni	2
Fasi di un sistema	3
Varianza e regola delle fasi.....	4
Equilibrio liquido-vapore: la tensione di vapore	5
Richiami di Chimica: evaporazione di liquidi e solidi.....	7
Condizioni di saturazione	7
Diagramma temperatura - pressione di una sostanza pura	8
Superficie caratteristica $F(p,v,T)=0$	10
Il diagramma di Andrews (p,v)	12
Richiami di Chimica sul diagramma di Andrews	13
Titolo di una miscela	15
Cambiamenti di fase: equazione di Clapeyron	15
Richiami di Chimica	17
L'energia libera	17
Transizioni di stato, entropia e forme stabili.....	18
Equilibri di fase	20
Cenni di termochimica.....	20
I Gas	21
Introduzione ai gas.....	21
Gas perfetti	21
Gas a comportamento perfetto	23
Esempio numerico	23
Esempio numerico	24
Esempio numerico	24
<i>Volume molare, densità e peso specifico</i>	25
Esempio numerico	26
Esempio numerico	26
<i>Calori specifici, energia interna ed entalpia</i>	27
<i>Entropia</i>	29
Esempio numerico	30
Esempio numerico	31
Esempio numerico	32
Trasformazioni per i gas perfetti.....	32
<i>Trasformazione a pressione costante</i>	32
<i>Trasformazione a volume costante</i>	33
<i>Trasformazione a temperatura costante</i>	34
<i>Trasformazione adiabatica (internamente) reversibile</i>	35
<i>Trasformazione di sistema isolato</i>	37
<i>Trasformazione politropica</i>	37
Gas a comportamento non perfetto.....	39
<i>Parametri ridotti e legge degli stati corrispondenti</i>	40
Criteri per la valutazione del comportamento da gas perfetto.....	41

Sostanze pure

GENERALITÀ E DEFINIZIONI

Una **sostanza pura** è caratterizzata da una composizione chimica invariabile in tutta la massa presa in esame. In altre parole, una sostanza è *pura* se non è possibile separare da essa altri componenti secondari, o comunque quando il grado di purezza raggiunto è sufficiente per le applicazioni volute.

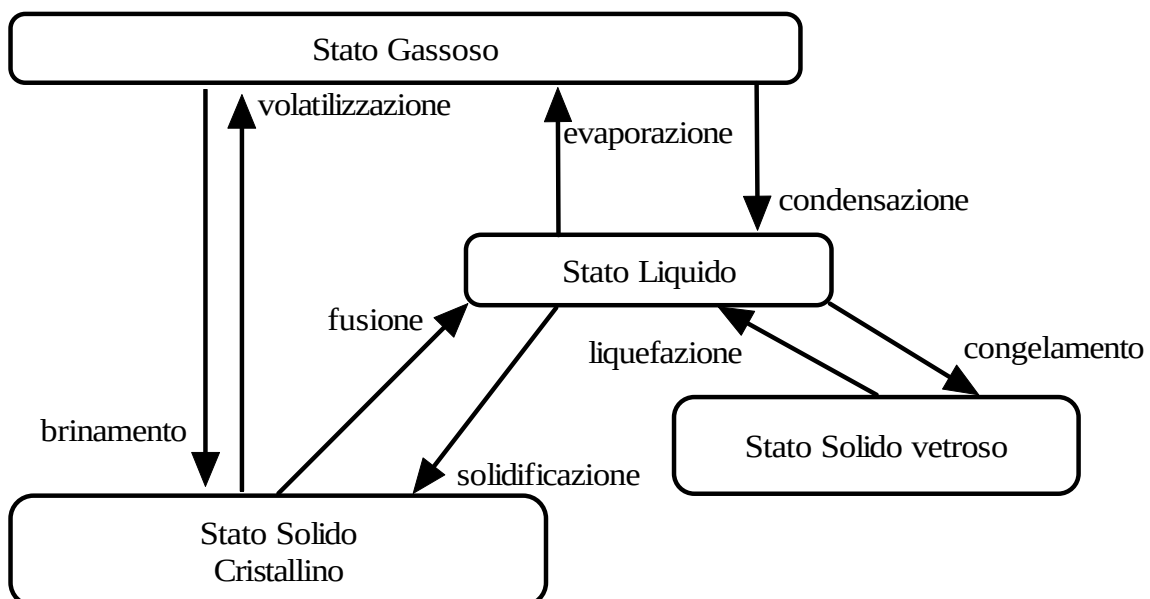
Ogni sostanza pura può esistere in uno dei 3 possibili **stati di aggregazione** (solido, liquido o aeriforme) oppure in varie combinazioni di questi. Alcune sostanze pure sono caratterizzate da più fasi solide.

Nelle considerazioni seguenti, riteniamo sempre verificato l'equilibrio termodinamico, il che comporta, nel caso di presenza di più fasi, che esse siano in mutuo equilibrio tra di loro.

Quando una sostanza pura passa da una fase ad un'altra a seguito di modificazioni delle condizioni esterne, si dice che subisce un **cambiamento di fase** o anche **cambiamento di stato**:

- il passaggio dallo stato aeriforme a quello liquido prende il nome di **condensazione**;
- il passaggio dallo stato liquido a quello solido prende il nome di **congelamento**;
- il passaggio dallo stato solido a quello liquido prende il nome di **fusione**;
- il passaggio dallo stato liquido a quello aeriforme prende il nome di **evaporazione** o **vaporizzazione**.

I primi 2 passaggi si ottengono sottraendo alla sostanza in questione opportune quantità di energia termica, ossia diminuendo la sua temperatura; gli ultimi 2 passaggi si ottengono invece nel modo inverso, somministrando cioè energia termica.



Non tutti questi passaggi possono essere realizzati nelle **condizioni standard** di temperatura e pressione (che, ricordiamo, sono **25°C** di temperatura e **1 atm** di pressione):

- per esempio, mentre è sempre possibile realizzare il congelamento (da liquido a solido), non sempre è possibile realizzare l'evaporazione (da liquido a gas): infatti, molte sostanze liquide, se vengono riscaldate, si decompongono prima ancora di evaporare; anzi, alcune di esse, come la nitroglicerina, lo fanno in modo talmente veloce da generare una esplosione;
- in modo analogo, per molte sostanze solide, sempre nelle condizioni standard, la trasformazione prima in liquido e poi in gas è spesso impedita dalla loro forte instabilità in uno degli ultimi 2 stati o anche in entrambi: per esempio, lo zucchero fonde se viene riscaldato, ma si decompone prima di passare allo stato gassoso; altre sostanze, invece, si decompongono prima ancora di fondere.

Una particolare trasformazione (cui sono soggetti ad esempio lo iodio e l'anidride carbonica) è quella che va DIRETTAMENTE dallo stato solido a quello gassoso, senza passare per lo stato liquido: tale trasformazione prende il nome di **sublimazione** o **volatilizzazione**. Il passaggio inverso prende il nome invece di **brinamento**.

FASI DI UN SISTEMA

I materiali che si trovano in natura sono costituiti quasi tutti da **miscele** di sostanze diverse e solo raramente si tratta di *sostanze pure*. Ci sono 2 tipi di miscele (*eterogenee* e *omogenee*); tuttavia, per poterli definire, è necessario prima introdurre il concetto di FASE di un sistema (dove con il termine **sistema** indichiamo un campione della materia preso in esame).

Si definisce **fase** di un sistema l'insieme di tutte le porzioni del sistema che presentano le stesse identiche proprietà: per esempio, se abbiamo un sistema costituito da diverse sostanze SOLIDE, esso è in genere costituito da tante fasi quante sono queste sostanze. Se, invece, ogni porzione di un sistema ha le stesse proprietà di ogni altra porzione, allora diremo che il sistema è ad 1 sola fase, ossia è un sistema *monofase*.

Da notare che questo non esclude la possibilità che comunque nel sistema siano presenti sostanze diverse: in questo caso, tali sostanze sono tra loro mescolate a livello molecolare e si dice che formano una **soluzione**. Proprio il fatto che il miscuglio sia a livello molecolare ci dice che ogni porzione del sistema ha le stesse proprietà delle altre.

Chiaramente, è intuitivo comprendere come le soluzioni siano prevalentemente allo stato liquido; tuttavia, esistono anche soluzioni solide, ossia solidi monofase costituiti però da più sostanze: esempi sono certe leghe metalliche (bronzo, ottone).

Infine ricordiamo che le miscele gassose sono SEMPRE monofase: questo perché, in esse, i singoli componenti devono essere necessariamente miscelati tra loro a livello molecolare¹.

Un sistema che sia costituito anche da 1 sola sostanza, ma presente in diversi stati di aggregazione, è un **sistema plurifase**: evidentemente, ci saranno infatti alcune proprietà diverse da porzione a porzione del sistema. Pensiamo ad esempio ad acqua liquida e ghiaccio: la densità del sistema cambia ovviamente tra il liquido ed il solido.

In generale, un sistema costituito da più fasi si dirà **eterogeneo**, mentre un sistema costituito da una sola fase si dirà **omogeneo**. In particolare, a proposito dei sistemi eterogenei, deve accadere

¹ Tipico caso, come si vedrà in un capitolo a parte, è quello dell'**aria umida**, che è una miscela gassosa binaria formata da **aria secca** e vapor d'acqua.

che ogni fase sia separata dalle altre da una ben definita superficie, che, non a caso, prende il nome di **superficie di confine**. Nel passare attraverso tale superficie, ALMENO una delle proprietà fisiche o chimiche deve infatti subire una variazione brusca e finita. Se NON esiste tale superficie di confine, allora il sistema è comunque omogeneo, anche se ci sono variazioni delle proprietà.

VARIANZA E REGOLA DELLE FASI

*Si definisce **varianza** (o **numero di gradi di libertà**) di un sistema termodinamico, il numero di parametri fisici intensivi² che possono essere variati senza che il sistema esca dalla condizione di equilibrio in cui si trova, senza che cioè, date le fasi presenti, ne compaia o ne scompaia qualcuna. I parametri intensivi cui ci riferiamo sono principalmente la temperatura, la pressione e la concentrazione di ciascun componente in ciascuna fase.*

La *varianza*, che si indica con il simbolo **v**, non può che dipendere dal numero **f** di fasi presenti e dal numero **C** di componenti INDIPENDENTI del sistema. Esiste allora una precisa regola che correla questi numeri ed è la **regola di Gibbs**: essa dice che $v = C - f + 2$.

In questa sede, consideriamo solo sistemi ad 1 componente, per cui la relazione da impiegare diventa

$$v = 3 - f$$

Questa regola dice quindi che, per definire univocamente lo stato di un sistema monocomponente, è possibile scegliere, a proprio arbitrio, il valore da attribuire solo a n parametri: il valore dei rimanenti parametri non può invece essere scelto ad arbitrio, ma rimane univocamente determinato dalle correlazioni esistenti tra le variabili stesse.

Per esempio, per un sistema (mono-componente) monofasico ($f=1$), risulta $v=2$ (*sistema bivalente*): ciò significa che, per un siffatto sistema, partendo da una condizione di equilibrio, possiamo scegliere sia la temperatura sia la pressione senza che vari il numero di fasi presenti.

Al contrario, per un sistema bifasico (quindi $f=2$), risulta $v=1$ (*sistema monovariante*): in questo caso, è possibile fissare arbitrariamente solo una proprietà del sistema, ad esempio la pressione, dopo di che risulta automaticamente fissata l'unica temperatura in grado di consentire ancora l'equilibrio tra le due fasi inizialmente presenti.

L'ultimo caso è quello in cui il sistema è costituito da 3 fasi ($f=3$) in equilibrio in determinate condizioni di temperatura e di pressione (si tratta del cosiddetto *punto triplo*, caratterizzato da $v=0$): allora, tale coppia di valori è l'unica in grado di assicurare la coesistenza delle 3 fasi in equilibrio; una qualsiasi variazione di pressione o di temperatura porterebbe alla scomparsa di almeno una delle fasi inizialmente presenti.

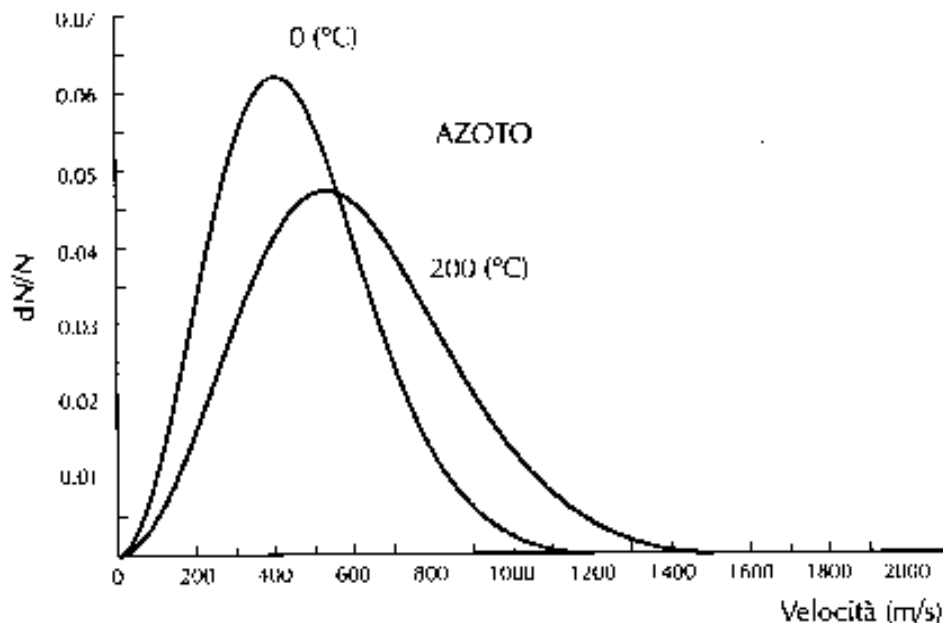
Da quanto detto, si deduce dunque che, mentre la pressione e la temperatura in un sistema monocomponente omogeneo ($v=2$) sono proprietà indipendenti (per cui una qualsiasi coppia di valori di queste grandezze definisce univocamente uno stato termodinamico del sistema), ciò non accade nei sistemi bifasici ($v=1$) nei quali pressione e temperatura risultano tra loro collegati. Se, poi, sono contemporaneamente presenti 3 fasi ($v=0$), vale a dire nel punto triplo, allora né la temperatura né la pressione possono assumersi per definire lo stato termodinamico del sistema.

² Ricordiamo che si dicono **intensive** quelle proprietà di un sistema che non dipendono dalla massa.

EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPORE: LA TENSIONE DI VAPORE

Consideriamo una certa massa di liquido contenuta in un recipiente: le molecole del liquido sono libere di muoversi in tutto il volume occupato dal liquido; questo almeno finché non giungono in prossimità della superficie libera del liquido: in questa posizione, infatti, esse vengono attratte verso l'interno del liquido stesso. E' come allora se lo strato più esterno sia sede di una **barriera di energia** che le molecole devono necessariamente vincere se vogliono passare all'esterno e dar vita alla fase di vapore.

Tuttavia, ad una certa temperatura, l'energia cinetica media con cui ogni particella del liquido viaggia all'interno della massa liquida è distribuita esattamente come in un gas perfetto che si trovi a quella stessa temperatura; questo per quanto riguarda l'energia cinetica media, in quanto, così come accade nei gas, l'energia cinetica di ogni particella varia istante per istante: è infatti possibile tracciare un apposito grafico sperimentale (*curva di Maxwell-Boltzmann*), che, ad esempio, nel caso dell'azoto è fatto nel modo seguente:



(in ascisse c'è la velocità delle molecole, mentre in ordinate la frazione di molecole, per cui il grafico mostra, per ogni valore di velocità, la frazione di molecole che possiede tale velocità).

Da un grafico di questo tipo si evince che, mentre la maggior parte delle molecole ha energia cinetica prossima al valore medio, ci sono comunque poche molecole *più calde*, ossia dotate di energia cinetica maggiore di tale valore medio. Sono allora proprio queste molecole che riescono a vincere la barriera di energia sullo strato del liquido ed a passare al di fuori nello stato di vapore (il fatto che si tratti delle molecole più calde è messo in evidenza dal fatto che quante più molecole passano allo stato di vapore tanto più il liquido si raffredda).

Se il recipiente in cui il liquido è contenuto si trova all'*aperto*, succede che spontaneamente le molecole più calde cominciano a lasciare il liquido, il quale si raffredda; se si raffredda, il liquido è costretto ad acquistare calore dall'ambiente esterno; ricevendo calore, esso mette in grado altre molecole di passare allo stato vapore ed il processo di evaporazione prosegue in questo modo finché l'intero liquido non è evaporato.

Diverso è invece il caso in cui il recipiente è *chiuso*, per cui c'è un volume limitato a disposizione delle molecole che passano allo stato di vapore. Anche in questo caso il processo di evaporazione parte spontaneo, ma non può proseguire fino alla evaporazione totale del liquido come nel caso precedente. Al contrario, man mano che passa il tempo, il numero di molecole che passano allo stato

di vapore va aumentando, nonostante ci siano anche delle molecole che, trovandosi allo stato di vapore, passano vicino alla superficie del liquido e ne vengono attratte ripassando così allo stato liquido. Di conseguenza, possiamo parlare di *velocità* con cui le molecole, nell'unità di tempo, passano da uno stato all'altro. Ci sarà perciò una certa velocità con cui le molecole passano allo stato di vapore ed una certa velocità, inizialmente minore, con cui le molecole passano allo stato liquido. All'aumentare del numero di molecole allo stato di vapore cresce anche la probabilità che qualcuna di esse ritorni allo stato di liquido passando vicino alla superficie libera di quest'ultimo. Arriverà allora un certo istante, ad una certa temperatura del liquido, in cui le 2 velocità di passaggio da uno stato all'altro sono uguali: ossia, nell'unità di tempo, c'è un numero di molecole che passano allo stato di vapore ed un ugual numero di molecole che invece passano allo stato liquido. Da questo punto in poi, non esiste più alcun motivo perché le due velocità cambino, per cui rimangono costanti ed uguali.

Questo non significa però che il processo di evaporazione e di liquefazione si è fermato: questo significa che è stata raggiunta una condizione di **equilibrio** tra la fase liquida e quella gassosa, ossia una condizione di **equilibrio liquido-vapore**. Si dice allora che si è in presenza di **vapore saturo**, cioè di un vapore che è in equilibrio con il proprio liquido.

La pressione alla quale coesistono in equilibrio (dinamico) la fase liquida e quella aeriforme si chiama **tensione di vapore** ed è specifica per la temperatura alla quale si trovano sia il liquido sia il suo vapore saturo.

Osserviamo, dunque, che la tensione di vapore è una caratteristica del liquido, indipendente quindi dalla presenza o meno del vapore. Esistono apposite tabelle, come quelle del vapor d'acqua saturo, in cui, per ogni valore di temperatura, è riportato il valore della corrispondente tensione di vapore, ossia appunto della pressione a cui coesistono in equilibrio, a quella temperatura la fase liquida e quella di vapore della sostanza considerata.

Osserviamo inoltre che un sistema costituito da un vapore in equilibrio con il suo liquido è un tipico sistema monocomponente ($C=1$) bifasico ($f=2$), per cui la sua varianza è 1: ciò significa che, se vogliamo mantenere l'equilibrio tra le due fasi, possiamo fissare un solo parametro, ad esempio la temperatura, dopo di che la pressione sarà automaticamente quella del vapore saturo a quella temperatura.

Consideriamo adesso un sistema costituito dalla fase liquida e dalla fase vapore di una sostanza pura in equilibrio in un cilindro con pistone: dato l'equilibrio, la fase vapore è certamente ad una pressione pari alla tensione di vapore del liquido alla temperatura del sistema ed è anche uguale alla pressione esterna agente sul pistone (dato l'equilibrio). Se, in questa condizione, aumentiamo la pressione sul pistone, mantenendo costante la temperatura, assistiamo alla scomparsa del vapore: questo perché esso si viene a trovare ad una pressione maggiore della tensione di vapore del liquido e quindi ha una tendenza a passare in fase liquida maggiore della tendenza della fase liquida a passare in fase di vapore.

Il concetto di tensione di vapore può essere associato al più generico concetto di **fugacità**, in modo da generalizzare ulteriormente: *possiamo cioè definire la tensione di vapore come la fugacità del liquido*. Questo perché quanto detto a proposito dell'equilibrio liquido-vapore si ripete identicamente per l'equilibrio solido-vapore: anche in questo caso, all'equilibrio si ha uguaglianza tra la pressione del vapore e la *tensione di vapore del solido*.

Infine, come vedremo meglio in seguito, la tensione di vapore di un liquido o di un solido risulta essere una funzione crescente (di tipo esponenziale) della temperatura.

Richiami di Chimica: evaporazione di liquidi e solidi

Una sostanza, liquida o solida, evapora a qualsiasi temperatura, fino a che la pressione parziale del suo vapore non raggiunge la pressione di equilibrio (cioè la tensione di vapore alla temperatura del sistema). Dato che le sostanze liquide presentano una tensione di vapore non trascurabile anche a temperature relativamente basse, ne consegue che un liquido, in un sistema aperto, evapora completamente in un periodo di tempo più o meno lungo. Per i solidi, che presentano invece tensioni di vapore estremamente basse a temperatura ambiente, l'evaporazione in un sistema aperto avviene in tempi così lunghi da non poter essere praticamente osservata.

CONDIZIONI DI SATURAZIONE

Più fasi diverse, in equilibrio tra di loro, vengono dette in **condizioni di saturazione** e ciascuna fase viene definita in tal caso **saturo**. Si parla, per esempio, di *liquido saturo* in equilibrio con il *vapore saturo*. Oppure, quando si parla solamente di **vapore saturo**, ci si riferisce sempre al vapore in equilibrio con il suo liquido.

Le proprietà di questi stati di equilibrio delle varie fasi vengono dette **proprietà di saturazione** e sono tabellate per le sostanze di più usuale impiego (come il vapor d'acqua di cui si diceva nel paragrafo precedente).

E' importante ricordare che, mentre negli stati di equilibrio di sistemi solido-vapore e liquido-vapore la temperatura e la pressione di saturazione delle due fasi sono ovviamente uguali, le altre proprietà interne intensive di saturazione sono in genere diverse: in particolare, il volume specifico, l'energia interna specifica, l'entalpia specifica e l'entropia specifica della fase vapore sono generalmente maggiori delle corrispondenti proprietà del liquido o del solido.

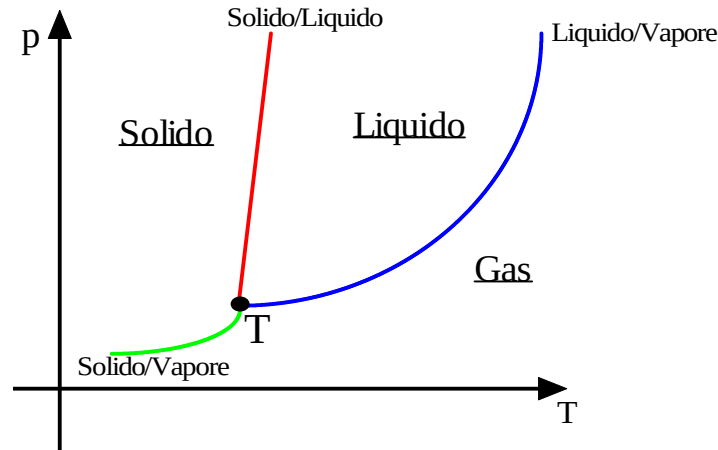
Per avere una idea chiara di quest'ultimo concetto, riportiamo un ritaglio della tabella delle proprietà termodinamiche del vapor d'acqua saturo³:

TEMP.	PRESS	VOLUME SPECIF.		ENERGIA INTERNA			ENTALPIA			ENTROPIA		
(°C)	(bar)	(m ³ /kg)		(kJ/kg)			(kJ/kg)			(kJ/kgK)		
t	p	v _l · 10 ³	v _{vs}	u _l	u _{vs} - u _l	u _{vs}	h _l	h _{vs} - h _l	h _{vs}	s _l	s _{vs} - s _l	s _{vs}
0,01	,006113	1,0002	206,136	,000	2375,3	2375,3	,001	2501,3	2501,4	,0000	9,1562	9,1562
5	,008721	1,0001	147,120	20,97	2361,3	2382,3	20,98	2489,6	2510,6	,0761	8,9496	9,0257
10	,012276	1,0004	106,379	42,00	2347,2	2389,2	42,01	2477,7	2519,8	,1510	8,7498	8,9008
15	,017051	1,0009	77,926	62,99	2333,1	2396,1	62,99	2465,9	2528,9	,2245	8,5569	8,7814
20	,02339	1,0018	57,791	83,95	2319,9	2402,9	83,96	2454,1	2538,1	,2966	8,3706	8,6672
25	,03169	1,0029	43,360	104,88	2304,9	2409,8	104,89	2442,3	2547,2	,3674	8,1905	8,5580
30	,04246	1,0043	32,894	125,78	2290,8	2416,6	125,79	2430,5	2556,3	,4369	8,0164	8,4533
35	,05628	1,0060	25,216	146,67	2276,7	2423,4	146,68	2418,6	2565,3	,5053	7,8478	8,3531
40	,07384	1,0078	19,523	167,56	2262,6	2430,1	167,57	2406,7	2574,3	,5725	7,6845	8,2570
45	,09593	1,0099	15,258	188,44	2248,4	2436,8	188,45	2394,8	2583,2	,6387	7,5261	8,1648
50	,12349	1,0121	12,032	209,32	2234,2	2443,5	209,33	2382,7	2592,1	,7038	7,3725	8,0763
55	,15758	1,0146	9,568	230,21	2219,9	2450,1	230,23	2370,7	2600,9	,7679	7,2234	7,9913
60	,19940	1,0172	7,671	251,11	2205,5	2456,6	251,13	2358,5	2609,6	,8312	7,0784	7,9096
65	,2503	1,0199	6,197	272,02	2191,1	2463,1	272,06	2346,2	2618,3	,8935	6,9375	7,8310
70	,3119	1,0228	5,042	292,95	2176,6	2469,6	292,98	2333,8	2626,8	,9549	6,8004	7,7553

³ La descrizione dettagliata di questa tabella sarà fatta nel capitolo sui **liquidi**, per cui rimandiamo a quella sede ogni considerazione

DIAGRAMMA TEMPERATURA - PRESSIONE DI UNA SOSTANZA PURA

Il campo di esistenza delle varie fasi di una sostanza pura, in funzione della pressione e della temperatura, è facilmente individuabile nel diagramma qualitativo illustrato nella figura seguente:



Tale diagramma prende il nome di **diagramma di fase** o diagramma di equilibrio della sostanza considerata. Vediamo di descrivere in che cosa consiste tale diagramma.

Le tre curve presenti rappresentano l'insieme dei punti (T,p) ai quali coesistono in equilibrio (dinamico) 2 diverse fasi della sostanza in questione: abbiamo perciò l' **equilibrio solido-liquido** (curva in alto a sinistra), l' **equilibrio liquido-vapore** (curva a destra) e l' **equilibrio solido-vapore** (curva in basso a sinistra).

Le tre regioni in cui tali curve dividono il piano cartesiano sono quelle in cui invece la sostanza in questione esiste in un solo stato di aggregazione: tra la curva solido/liquido e liquido/vapore, la sostanza è allo stato liquido; tra la curva liquido/vapore e solido/vapore, la sostanza esiste allo stato di vapore; tra la curva solido/vapore e la curva solido/liquido, la sostanza esiste allo stato solido.

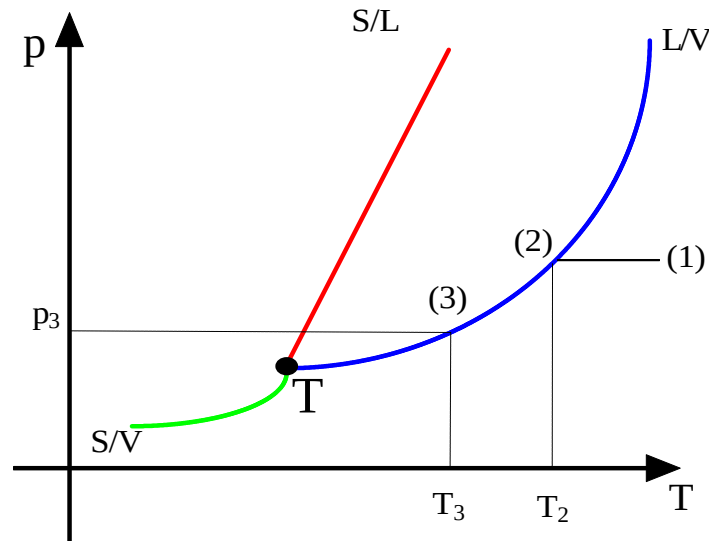
Le tre curve si incontrano in un particolare punto T, che viene detto **punto triplo** in quanto è l'unico punto in cui coesistono in equilibrio tutte e tre le fasi della sostanza. Come abbiamo già detto in precedenza, la pressione e la temperatura del punto triplo sono valori caratteristici di ogni data sostanza: questo significa che un sistema costituito da una sola sostanza pura può esistere nelle 3 fasi in equilibrio solo alla pressione ed alla temperatura del punto triplo di quella particolare sostanza.

Il diagramma mette in evidenza una cosa importante: fissata una certa temperatura sull'asse delle ascisse e mandata la parallela all'asse delle ordinate, tale retta attraversa 2 diverse regioni del grafico, nelle quali la sostanza esiste in 2 diversi stati di aggregazione; si è in grado allora di stabilire in quale dei due stati in questione la sostanza sia più stabile a quella particolare temperatura: infatti *la sostanza è più stabile in corrispondenza dei valori minori di pressione.*

Per esempio, fissiamo una certa temperatura T maggiore di quella del punto triplo: si nota che lo stato liquido è sempre più stabile dello stato solido, proprio perché presenta valori minori di p. In modo inverso, per temperature inferiori al punto triplo, lo stato solido è di gran lunga più stabile di quello liquido.

L'unico punto in cui i 3 stati di aggregazione si equivalgono dal punto di vista della stabilità è, per definizione, il punto triplo.

Vediamo ora di capire ancora meglio come si interpreta il diagramma di stato di una sostanza pura:



Consideriamo perciò un sistema costituito dal vapore di una sostanza pura alla temperatura T_1 (superiore a quella del punto triplo) ed alla pressione p_1 (molto inferiore alla tensione di vapore della sostanza liquida a quella temperatura). Siamo dunque in un punto (1) nella parte destra del diagramma. Supponiamo di operare un raffreddamento del sistema: per esempio, possiamo pensare di racchiudere il gas in un recipiente, a tenuta stagna, chiuso da un pistone in grado di esercitare una pressione esterna identica in ogni momento a quella interna. A seguito della diminuzione della temperatura, il punto rappresentativo del sistema si sposta orizzontalmente in direzione della curva di equilibrio liquido-vapore: il fatto di muoversi orizzontalmente indica che si mantiene costante la pressione e questo accade in quanto, al diminuire della temperatura, diminuisce proporzionalmente il volume del gas. Si arriva così al punto (2) sulla curva di equilibrio: è giunto cioè il momento in cui, a quella temperatura (T_2), la pressione del vapore è identica alla tensione di vapore del liquido corrispondente. Succede allora che il vapore diventa *saturo*, per cui, se noi continuiamo a sottrarre calore, esso comincia a condensare, ossia a produrre liquido. Questa fase di **condensazione** porta dunque alla formazione di una nuova fase, per cui il sistema è adesso bifasico monocomponente, ossia ha varianza 1: se continuiamo il raffreddamento, non possiamo più fissare la pressione, la quale assume quindi via via il valore indicato dalla curva di equilibrio⁴. Se ci fermiamo appena la temperatura raggiunge il valore T_3 , troveremo, nel nostro recipiente, il liquido saturo e il vapore saturo alla pressione corrispondente alla tensione di vapore del liquido alla temperatura T_3 .

Facciamo osservare che i diagrammi riportati nelle due figure precedenti sono solo indicativi del comportamento di ogni tipo di sostanza pura; al variare della sostanza, si modifica l'andamento delle varie curve e, soprattutto, assumono valori notevolmente diversi le pressioni e le temperatura del punto triplo e del cosiddetto **punto critico**: tale punto corrisponde alla coppia (p_c, T_c) , dove p_c è la **pressione critica**, ossia la massima tensione di vapore del liquido, e T_c è la **temperatura critica**, ossia la massima temperatura di esistenza della fase liquida.

La seguente tabella mostra i valori corrispondenti del punto triplo e del punto critico per tre sostanze importanti:

⁴ In altre parole, per ogni temperatura, la pressione assume il valore pari alla tensione di vapore a quella temperatura, in quanto solo così le due fasi presenti possono rimanere in equilibrio. Se decidessimo di fissare noi la pressione, una delle due fasi scomparirebbe, proprio perché verrebbe a mancare l'equilibrio.

	Punto triplo		Punto critico	
	p (bar)	T (K)	p (bar)	T (K)
Acqua	0.0061	273.16	220.9	647.3
Idrogeno	0.071	13.84	12.9	33.2
Anidride carbonica	5.2	216.55	73.8	304.2

Ricordiamo sin da ora che la fase aeriforme di una sostanza pura viene usualmente definita gas per temperature superiori alla temperatura critica, vapore surriscaldato per temperature inferiori alla temperatura critica e **vapore saturo** nel caso di condizioni di equilibrio con il solido o con il liquido.

SUPERFICIE CARATTERISTICA $F(p,v,T)=0$

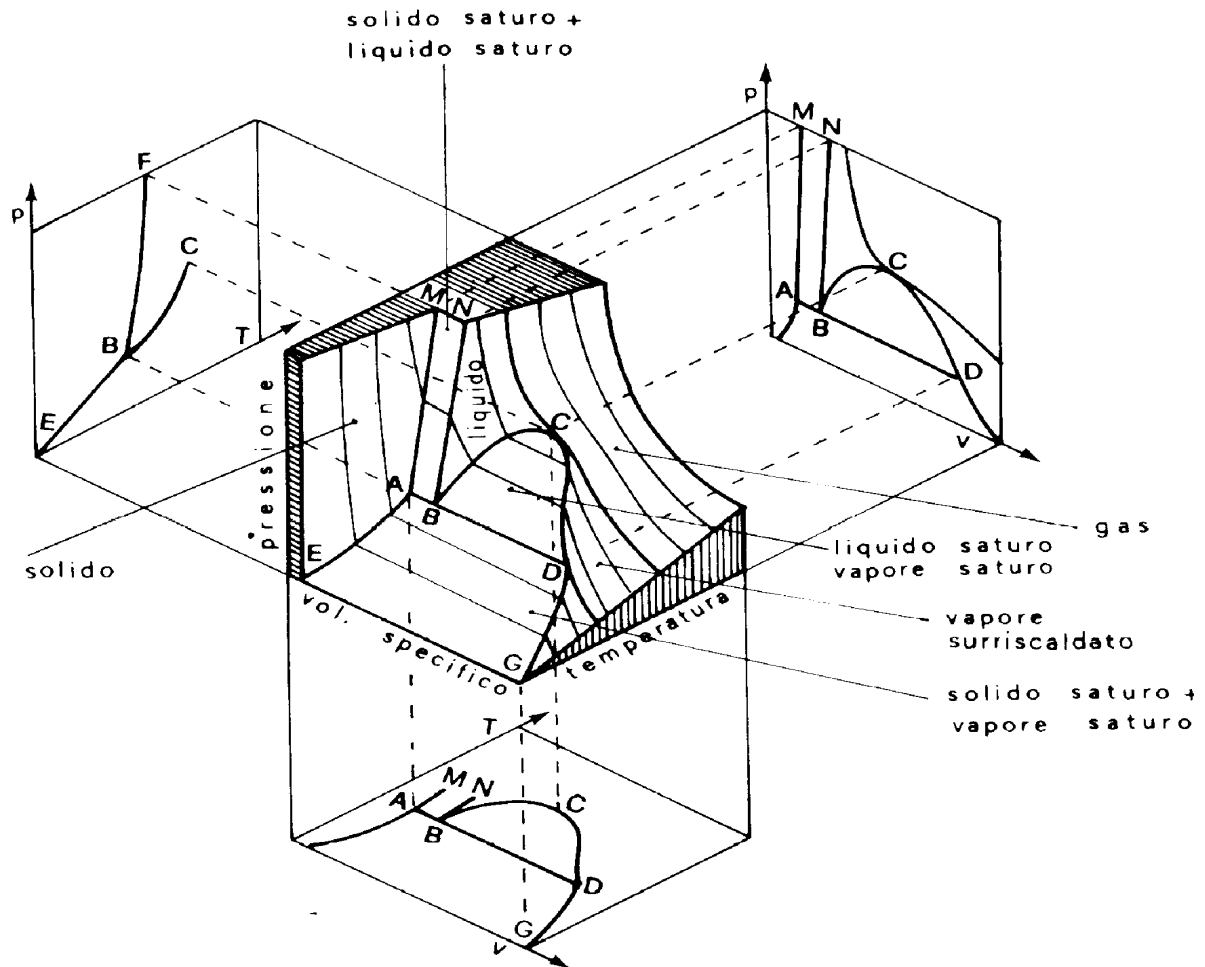
Come abbiamo detto anche in precedenza, le **equazioni di stato** di una sostanza pura costituente un sistema semplice sono delle relazioni funzionali fra 3 proprietà interne intensive⁵. Tali equazioni possono essere rappresentate in uno spazio cartesiano a 3 dimensioni, avente sugli assi tali proprietà, e qui diventano delle superfici che abbiamo chiamato *superfici di stato* o **superfici caratteristiche**.

Tra le superfici caratteristiche di maggiore importanza figura senz'altro quella rappresentativa dell'equazione di stato $f(p, v, T) = 0$, ossia della relazione funzionale tra la pressione, il volume specifico e la temperatura della sostanza considerata. Pensiamo ad esempio alla nota equazione di stato dei gas perfetti, che è $p v = R T$.

In questa sede, noi siamo in particolare interessati alla superficie caratteristica per una sostanza pura che possieda una sola fase solida⁶ e che sia caratterizzata da un volume specifico del liquido maggiore del volume specifico del solido (la quale cosa si verifica per la maggior parte delle sostanze). Nella figura seguente è rappresentata, in prospettiva nello spazio p, v, T , una parte di tale superficie e sono anche riportate le proiezioni di tale superficie (sia pure non in scala) rispettivamente sui piano $p-T$, $p-v$ e $T-v$:

⁵ Ricordiamo che, in base alla regola di Gibbs, la varianza di un sistema monofasico e monocomponente è 2, per cui il suo stato termodinamico può essere individuato da una qualsiasi coppia di proprietà interne intensive. Qualora si considerino 3 proprietà, una sarà sempre dipendente dalle altre due ed il legame è appunto quello che si definisce **equazione di stato**.

⁶ Come è stato mostrato nella prima figura di questo capitolo, un solido può essere **vetroso** (o amorfo) oppure **cristallino**: nel primo caso, le particelle costituenti sono disposte in modo caotico e disordinato, mentre nel secondo la distribuzione di tali particelle è altamente ordinata (la qual cosa si rispecchia anche nell'aspetto esterno dei cristalli, che si presentano come corpi di forma geometrica ben definita, limitati da facce piane).



Cerchiamo di individuare le principali caratteristiche di questo diagramma.

In primo luogo, le linee a tratto più marcato separano i campi di esistenza delle diverse fasi oppure di coesistenza di due fasi diverse; le linee sottili rappresentano invece delle isoterme.

Nelle zone in cui coesistono due fasi in equilibrio, i punti delle isoterme sono caratterizzati anche da uguali valori di pressione: ciò comporta che queste particolari zone della superficie caratteristica costituiscono tre settori cilindrici aventi generatrici parallele all'asse dei volumi specifici.

I 3 settori sono i seguenti:

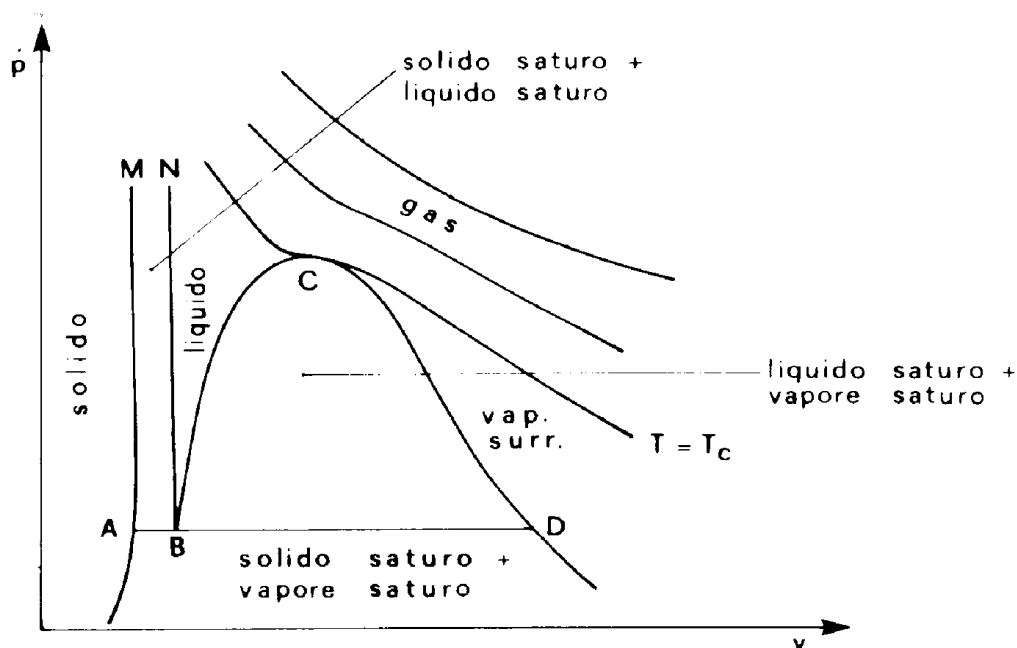
- il primo settore cilindrico (**solido saturo + liquido saturo**) è delimitato dalle curve AM e BN; queste due curve, proiettate sul piano T,p, diventano un'unica curva, che rappresenta la **curva di fusione**;
- il secondo settore cilindrico (**solido saturo + vapore saturo**) è delimitato dalle curve EA e GD, le quali, proiettate sul piano T,p, diventano un'unica curva, che rappresenta la **curva di sublimazione**;
- infine, il terzo settore cilindrico (**vapore saturo + liquido saturo**) è delimitato dalle curve BC e DC, che proiettate ancora una volta sul piano T,p, diventano la **curva di vaporizzazione**.

Queste tre settori si incontrano lungo il segmento ABD, parallelo all'asse dei volumi specifici, che si proietta sul piano T,p in un unico punto B, che rappresenta evidentemente il **punto triplo** della sostanza considerata.

E' chiaro, dalle considerazioni fatte in precedenza, che nelle regioni dell'aeriforme (gas o vapore), del liquido e del solido, laddove il sistema è costituito da un'unica fase, la varianza è 2, per cui lo stato termodinamico è univocamente determinato da una qualsiasi delle coppie di proprietà interne (p,v), (v,T) o (p,T). Al contrario, nelle regioni di equilibrio, la varianza diventa 1, il che significa che la pressione e la temperatura risultano adesso legate e non consentono di individuare univocamente lo stato del sistema: per esempio, considerato il piano T,p , se fissiamo un valore di T ed uno di p tali che il punto corrispondente sul diagramma si trovi sulla curva BC di evaporazione, a tale punto corrisponderà, sulla superficie caratteristica della sostanza, un intero segmento di retta nel campo liquido saturo + vapore saturo e tale segmento è rappresentativo di infiniti stati di equilibrio e non di uno solo. Allora, per individuare un unico stato di equilibrio, potremo scegliere, oltre ovviamente al volume specifico, o la pressione o la temperatura. L'ultimo caso è, ovviamente, quello in cui le tre fasi sono in equilibrio lungo la linea ABD corrispondente al punto triplo: in questo caso, una volta scelto il volume specifico, non potremo scegliere né T né p, in quanto lo stato termodinamico della sostanza sarà automaticamente fissato. Aggiungiamo che, in questa situazione, anziché il volume specifico si potrebbe scegliere anche l'energia interna specifica oppure l'entropia specifica.

IL DIAGRAMMA DI ANDREWS (p,v)

Anziché considerare l'intera superficie caratteristica dell'equazione $f(p, v, T) = 0$, ci concentriamo adesso sulla sua proiezione nel *piano di Clapeyron*, cioè il piano avente in ascisse il volume specifico e in ordinate la pressione:



Per comprendere tale diagramma, cominciamo ad individuare i campi di esistenza delle diverse fasi o di coesistenza di due fasi:

- le curve AM e BN delimitano il settore dell'equilibrio **solido saturo + liquido saturo**;
- le curve EA e GD delimitano il settore dell'equilibrio **solido saturo + vapore saturo**;
- le curve BC e DC delimitano il settore dell'equilibrio **liquido saturo + vapore saturo**;

Il diagramma prende il nome di **diagramma di Andrews** ed è ottenibile per via sperimentale a seguito di uguali esperimenti condotti però a diverse temperature. A questo proposito, si osserva la presenza della isoterma a temperatura T_C , detta **temperatura critica**, passante per il già citato **punto critico** del gas in esame: quando la temperatura è pari a T_C e si ha un volume specifico v_C (detto **volume critico**) del gas iniziale, anche un minimo aumento di pressione porta il sistema, in modo improvviso, dalla fase di vapore a quella liquida. Vale anche il viceversa, nel senso che alla temperatura critica, se si ha un volume critico della sostanza allo stato liquido, anche una minima diminuzione di pressione trasforma tutto il liquido in gas.

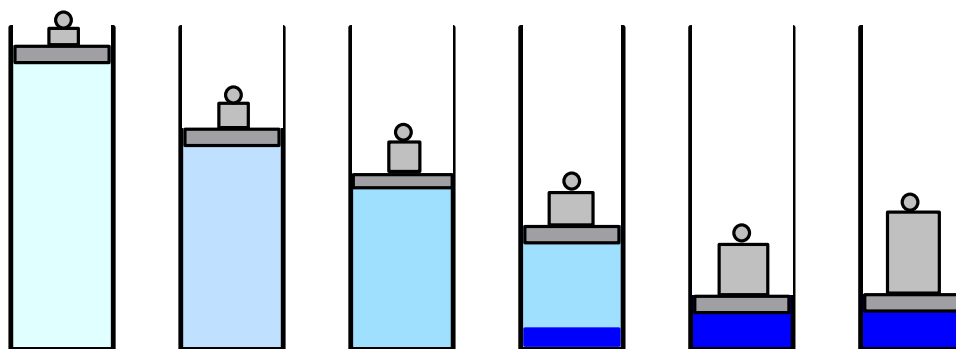
Una cosa interessante da osservare è che le linee di **sublimazione**, **fusione** e **vaporizzazione** nel pinto T,p sono diventate delle aree nel piano p,v .

E' bene inoltre ricordare che nella rappresentazione dei vari diagrammi di stato è spesso necessario ricorrere ad una notevole alterazione delle scale; ciò è necessario, in particolare, per la scala dei volumi specifici, in quanto i volumi specifici della fase aeriforme, a bassi valori di pressione, sono di alcuni ordini di grandezza superiori a quelli delle fasi liquida e solida. Per esempio, se consideriamo l'acqua al punto triplo, il volume specifico del *vapore saturo secco* (vedere più avanti) è circa 200.000 volte quello del liquido saturo.

Il diagramma di Andrews mette in evidenza una cosa interessante: si osserva infatti che, per temperature superiori a T_C , non è possibile ottenere, mediante una normale compressione, lo stato liquido a partire da quello gassoso: infatti, la temperatura è tale che l'energia cinetica delle particelle prenda sempre il sopravvento sulle forze coesive tra le molecole. Questo significa che se noi vogliamo liquefare un gas (o condensare un vapore), dobbiamo per prima cosa portarci al di sotto della temperatura critica (*principio di raffreddamento*) e poi dobbiamo comprimere il gas (o il vapore) mantenendo costante la temperatura (*principio di compressione*). Comunemente vengono detti **incoercibili** quei gas (come l'idrogeno, l'ossigeno, l'azoto, la stessa aria) la cui temperatura critica si trova molto al di sotto di quella ambiente: per liquefare questi gas è necessario raggiungere temperature estremamente basse ed esistono apposite macchine per farlo.

Richiami di Chimica sul diagramma di Andrews

Consideriamo un sistema costituito da una sostanza pura, allo stato di vapore, contenuta in un cilindro chiuso da un pistone mobile ed a tenuta stagna. Supponiamo che il pistone sia sottoposto ad una pressione esterna molto bassa e supponiamo anche che ci sia un termostato in grado di mantenere costante la temperatura.



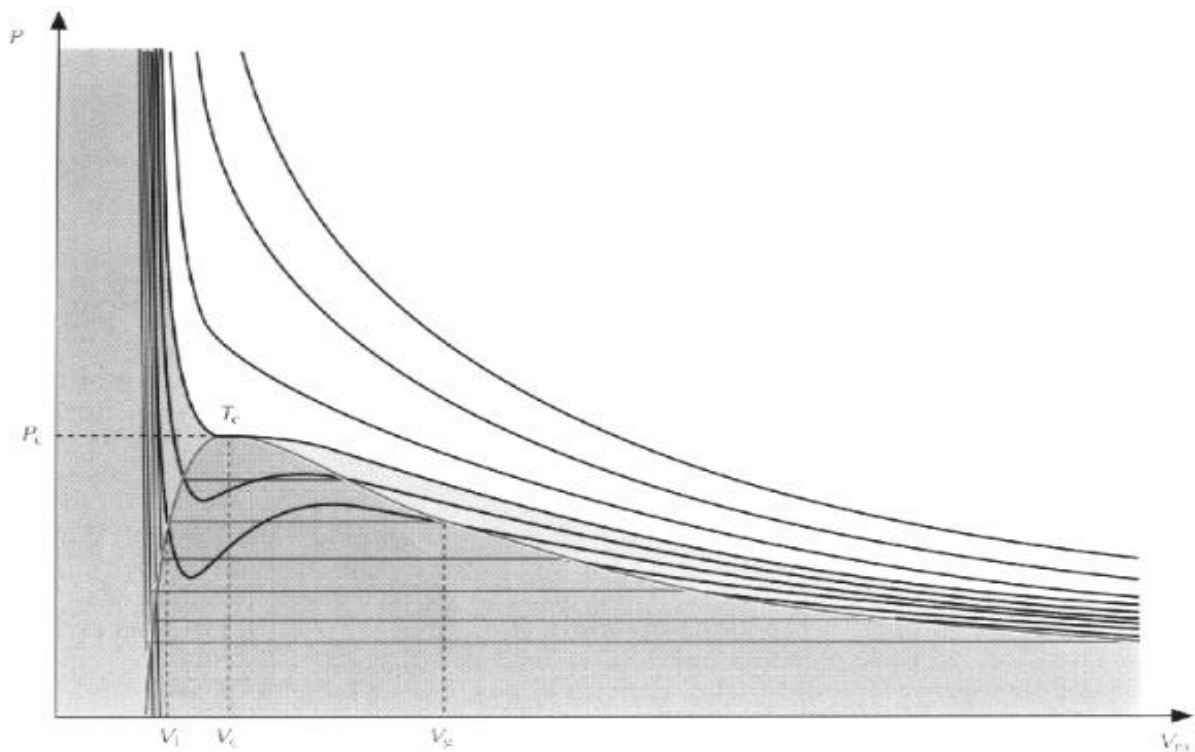
Partendo da questa situazione iniziale (figura a), aumentiamo la pressione esterna (figure b e c): il volume del vapore diminuisce secondo la legge di stato dei gas reali (o secondo quella dei gas ideali

se la temperatura è relativamente alta e la pressione comunque molto bassa). Se, aumentando ancora la pressione, quest'ultima raggiunge il valore della tensione di vapore della sostanza allo stato liquido, il vapore diventa **saturo**: possiamo adesso sottrarre calore al sistema senza che vari la temperatura, in quanto il calore eventualmente sottratto verrà tutto impiegato come calore latente di condensazione, ossia servirà alla produzione del liquido (figura d).

Dato che, a questo punto, la temperatura rimane costante, la pressione del sistema rimane costantemente sul valore della tensione di vapore del liquido a quella temperatura, mentre invece il volume totale del sistema diminuisce fortemente all'aumentare della quantità di liquido che si forma per condensazione del vapore.

Quando anche l'ultima frazione di vapore si è condensata (figura e), il volume del sistema è quello occupato dalla sola sostanza liquida, a pressione invariata. Se volessimo ottenere un'altra, sia pure minima, diminuzione del volume del sistema, dovremmo ora sottoporre il liquido (che, rispetto, ai gas, è praticamente incompressibile) a fortissime pressioni (figura f).

Adesso, se riportiamo in un diagramma la pressione del sistema in funzione del volume specifico del sistema stesso, alla temperatura d'esperienza, otterremo una curva del tipo di quelle riportate nella parte inferiore del diagramma di Andrews riportato nella figura seguente::



A basse pressioni (zona destra del diagramma), il sistema è costituito dal vapore non ancora saturo, avente un elevato volume specifico; all'aumentare della pressione, il volume del vapore diminuisce. Quando la pressione raggiunge il valore della tensione di vapore della sostanza a quella temperatura, il vapore diventa saturo: a questo punto, il volume specifico del sistema può continuare a diminuire, a pressione costante a spese della condensazione del vapore (zona centrale del diagramma). Quando quest'ultimo è completamente scomparso, occorre applicare una notevole pressione al sistema (zona sinistra del diagramma) per causare una piccolissima diminuzione del suo volume, ora occupato interamente dal liquido.

Effettuando questo tipo di esperienza a temperature via via maggiori, si osserva un comportamento analogo, con una differenza sostanziale: all'aumentare di T , diminuisce la differenza tra il volume specifico del vapore e quello del liquido. Tale differenza diventa nulla in corrispondenza della **temperatura critica** della sostanza considerata. In corrispondenza di questa temperatura, il pianerottolo a pressione costante, corrispondente alla tensione di vapore della sostanza liquida alle varie temperature, che compare nelle varie isoterme si è adesso ridotto ad un punto, corrispondente alla **pressione critica** ed al **volume specifico critico**. Poiché, alla temperatura critica, il volume

specifico del vapore saturo e de liquido coincidono (il che significa che coincidono la densità della fase gassosa e della fase liquida), è sufficiente una variazione infinitesima della pressione o della temperatura per far passare improvvisamente tutto il sistema dalla fase gassosa a quella liquida o viceversa.

Al di sopra della temperatura critica, la sostanza può esistere solo allo stato gassoso, qualunque sia la pressione alla quale viene sottoposta.

TITOLO DI UNA MISCELA

Quando sono in equilibrio due fasi, una grandezza utile per individuare lo stato del sistema è la ripartizione della massa del sistema tra le due fasi. In particolare, per le miscele liquido saturo - vapore saturo, si usa il cosiddetto **titolo**, definito come rapporto tra la massa (il peso) di vapore e la massa (il peso) totale: il titolo vale dunque

$$x = \frac{m_{\text{vap sat}}}{m_{\text{vap sat}} + m_{\text{liq}}}$$

Evidentemente, si tratta di una grandezza adimensionale compresa tra 0 (solo liquido saturo) e 1 (solo vapore saturo).

La terminologia che adotteremo indica come **vapore saturo** la miscela liquido-vapore in equilibrio e come **vapore saturo secco** la fase aeriforme di tale miscela. Per esempio, dire che in un recipiente di volume V vi è del vapore saturo di H_2O di titolo x , alla temperatura T , significa dire che il recipiente contiene una miscela di vapore d'acqua in equilibrio con acqua liquida; naturalmente, quanto più x si avvicina ad 1, tanto maggiore è la prevalenza del vapore rispetto al liquido.

CAMBIAMENTI DI FASE: EQUAZIONE DI CLAPEYRON

I cambiamenti di fase comportano, in generale, somministrazioni o sottrazioni di calore. In particolare, se consideriamo un sistema chiuso a temperatura e pressione costante, queste quantità di calore coincidono, in base alla nota formula $dh = \delta q + vdp$ (espressione del primo principio della termodinamica), con variazioni di entalpia (se $dp=0 \rightarrow dh=\delta q$): tali scambi di calore vengono allora detti *variazioni di entalpia di passaggio di fase* o, più brevemente, **calori latenti**.

Il nostro scopo è quello di ottenere una relazione che collega i *calori latenti* a grandezze ricavabili da misure di pressione, volume specifico e/o temperatura.

Con semplici passaggi analitici, si ricavano, per un qualsiasi passaggio di fase, le seguenti due relazioni generali, che definiscono la cosiddetta **equazione di Clapeyron**:

$$\Delta h = T \Delta v \frac{dp}{dT}$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{1}{T} \frac{\Delta h}{\Delta v}$$

In queste relazioni, Δh rappresenta la variazione di entalpia di passaggio di fase ad una certa temperatura T e Δv rappresenta la relativa variazione di volume specifico.

La prima delle due relazioni consente il calcolo dei calori latenti di passaggio di fase senza dover eseguire esperienze di tipo calorimetrico, mentre l'altra relazione fornisce utili indicazioni circa l'andamento delle curve di sublimazione, fusione e vaporizzazione di ogni sostanza pura.

Per esempio, un risultato importante fornito dall'equazione di Clapeyron è il seguente: *i passaggi di stato liquido→vapore, solido→vapore e solido→liquido si svolgono sempre con aumento del contenuto entalpico ($Dh>0$)*. Infatti, in tutti e tre i casi c'è un assorbimento di calore da parte del sistema ($dh=\delta q>0$).

La conseguenza di ciò è evidente: dato che, dalla prima equazione di Clapeyron possiamo scrivere che

$$\Delta h = T \Delta v \frac{dp}{dt} \longrightarrow \frac{dp}{dt} = \frac{1}{T} \frac{\Delta h}{\Delta v}$$

si deduce che, fissato il segno di Δh , il segno di $\frac{dp}{dt}$ dipende solo dal segno di $\Delta v = v_{FIN} - v_{IN}$. D'altra

parte, dato che $\frac{dp}{dt}$ è la tangente alle tre curve del diagramma di stato per un sistema

monocomponente e dato che il segno di $\frac{dp}{dt}$ regola la crescita o decrescenza di tali curve, possiamo

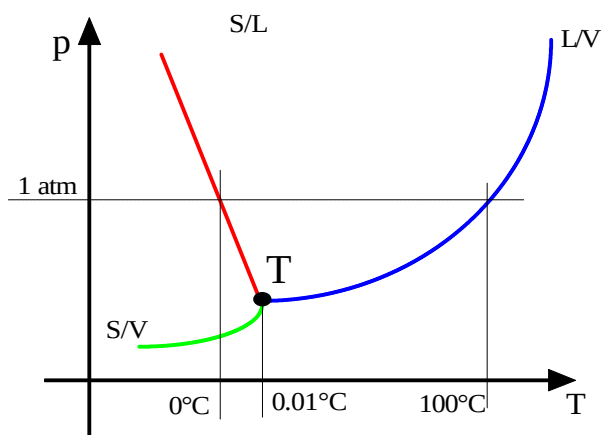
dunque affermare che è *proprio la variazione Dv di volume specifico a determinare tale crescita/decrescenza in funzione della temperatura*.

Consideriamo allora 3 importanti trasformazioni, vale a dire evaporazione, sublimazione e fusione:

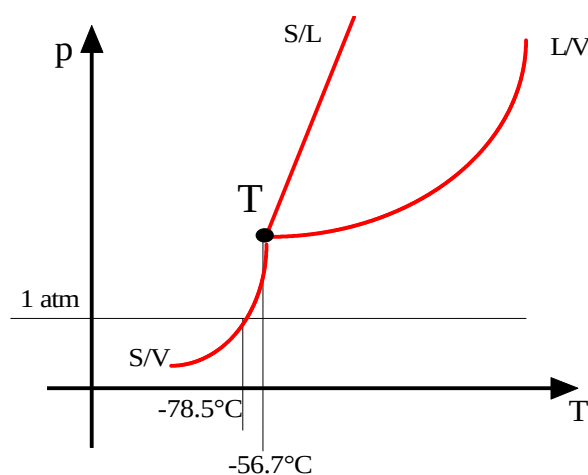
- nella **evaporazione** (liquido→vapore) si ha sempre un aumento di volume ($\Delta v = v_{VAP} - v_{LIQ} > 0$) e quindi la curva liquido/vapore è crescente;
- anche nella **sublimazione** (solido→vapore) è sempre $\Delta v = v_{VAP} - v_{SOL} > 0$, per cui anche la curva solido/vapore cresce;
- infine, nella **fusione** (solido→liquido), nella maggior parte delle sostanze si ha ancora $\Delta v = v_{LIQ} - v_{SOL} > 0$ (e la curva solido/liquido cresce), ma si può anche avere $\Delta v = v_{LIQ} - v_{SOL} < 0$ (la curva solido/liquido decresce)

Quindi, per quelle sostanze, come l'**acqua**, che si contraggono nella fusione e la cui fase solida perciò galleggia sul liquido, risulta $\frac{dp}{dT} < 0$, il che indica un *abbassamento della temperatura di fusione all'aumentare della pressione*.

Un diagramma di stato qualitativo di una sostanza come l'acqua è dunque del tipo seguente:



Per le altre sostanze, invece, che presentano sempre un $\frac{dp}{dT} > 0$, il diagramma di stato è del tipo seguente:



Richiami di Chimica

L'ENERGIA LIBERA

Il secondo principio della termodinamica è quel principio che ci consente di stabilire in quale direzione possa procedere spontaneamente una data trasformazione facendo considerazioni sull'entropia del sistema e dell'ambiente che lo circonda: il principio afferma infatti che il sistema evolve spontaneamente nella direzione per la quale la variazione totale di entropia (definita come somma della variazione di entropia del sistema e della variazione di entropia dell'intorno) risulta maggiore di zero (ossia aumenta il grado di disordine complessivo).

Per una trasformazione generica, il calcolo della variazione di entropia dell'**universo**⁷ generalmente non è agevole. Tuttavia, nel caso che la trasformazione in questione sia condotta a temperatura e a pressione

⁷ Si definisce **universo** l'insieme costituito dal sistema in esame e dall'ambiente circostante. E' evidente che l'universo è un sistema isolato, che cioè non scambia con l'esterno né energia né materia.

costante, è possibile fare considerazioni SOLO sul sistema e sulle sue proprietà: basta introdurre una nuova funzione di stato, detta **energia libera** e definita come

$$\boxed{G = H - TS}$$

La variazione di entropia dell'universo in una generica trasformazione è

$$\Delta S_{\text{UNIV}} = \Delta S_{\text{SIST}} + \Delta S_{\text{AMB}}$$

Supponiamo dunque che la trasformazione avvenga a temperatura e a pressione costante: per le trasformazioni isobare sappiamo che il calore scambiato dal sistema con l'ambiente è pari alla variazione di entalpia del sistema, per cui

$$Q_{\text{SIST}} = -Q_{\text{AMB}} = \Delta H_{\text{SIST}}$$

Ma la definizione termodinamica dell'entropia ci dice che, per una trasformazione isoterma (reversibile), si ha che $\Delta S = Q/T$, ossia che la variazione di entropia subita dal sistema è pari al rapporto tra il calore da esso scambiato e la temperatura alla quale è avvenuto lo scambio: possiamo allora riscrivere l'ultima relazione vista nella forma

$$\Delta S_{\text{AMB}} = \frac{Q_{\text{AMB}}}{T} = -\frac{Q_{\text{SIST}}}{T} = -\frac{\Delta H_{\text{SIST}}}{T}$$

La variazione di entropia dell'universo è dunque data da

$$\Delta S_{\text{UNIV}} = \Delta S_{\text{SIST}} - \frac{\Delta H_{\text{SIST}}}{T}$$

Affinché la trasformazione sia spontanea deve essere $\Delta S_{\text{UNIV}} \geq 0$ in base al 2° principio, il che equivale dunque a

$$\boxed{T\Delta S_{\text{SIST}} \geq \Delta H_{\text{SIST}}}$$

Allora, dato che la variazione di energia libera che accompagna una trasformazione isobara e isoterma è per definizione $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, possiamo concludere che una trasformazione fisica o una reazione chimica, condotta a temperatura e a pressione costanti, evolve spontaneamente nel senso per cui si ha $\Delta G \leq 0$.

In altre parole, data una qualsiasi trasformazione, condotta a pressione e a temperatura costante, noi possiamo calcolarcene la variazione di energia libera, per poi affermare quanto segue:

- se $\Delta G < 0 \rightarrow$ essa procede spontaneamente nel verso indicato;
- se $\Delta G = 0 \rightarrow$ essa è in equilibrio;
- se $\Delta G > 0$ essa procede spontaneamente nel verso opposto a quello indicato.

TRANSIZIONI DI STATO, ENTROPIA E FORME STABILI

La **variazione di stato** di una sostanza, come ad esempio il passaggio dallo stato solido a quello liquido (*fusione*) o da quello liquido a quello gassoso (*evaporazione*), è un esempio di trasformazione che non comporta alcuna variazione della composizione chimica della sostanza considerata. Anche queste trasformazioni sono ovviamente regolate dalle leggi termodinamiche: in base a quanto visto nel paragrafo precedente, questo significa, in breve, che *lo stato più stabile di una sostanza, in determinate condizioni di pressione e temperatura, sarà quello caratterizzato dalla minore energia libera*.

A questo proposito, è possibile fare una serie di considerazioni matematiche, che portano al seguente risultato: se il sistema compie una trasformazione isobara in cui non ci sia lavoro diverso da quello di espansione o compressione, risulta

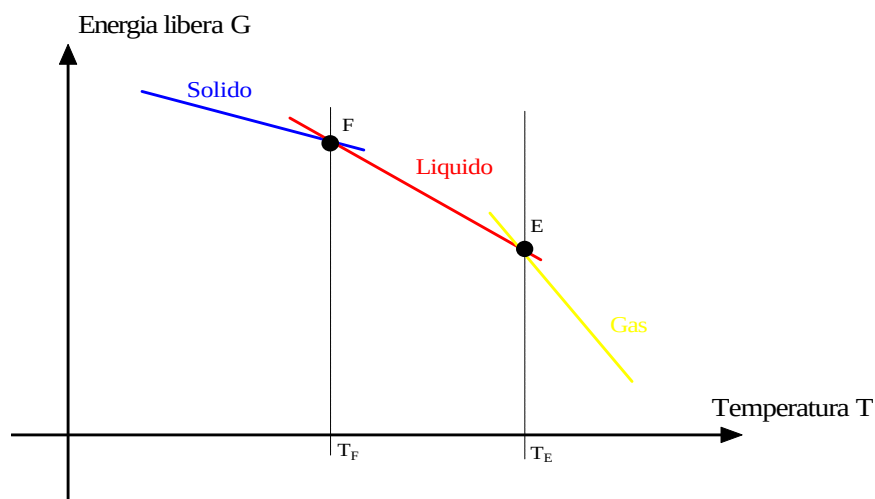
$$\frac{dG}{dT} = -S$$

A questo punto noi sappiamo anche altre 2 cose:

- intanto, in base alla sua definizione termodinamica (vedere capitolo sulla termodinamica chimica) l'entropia S di una sostanza è sempre positiva e il suo valore aumenta all'aumentare di T ;
- inoltre, l'entropia molare (cioè relativa ad 1 mole) di una sostanza gassosa è di gran lunga maggiore, a parità di T , di quella della stessa sostanza liquida, come anche l'entropia di quest'ultima è maggiore di quella del solido.

Da queste due considerazioni e dalla relazione ottenuta prima deduciamo che *l'energia libera di una sostanza pura nei diversi stati di aggregazione varierà con la temperatura quando si mantiene costante la pressione.*

Si può evidenziare meglio questo concetto mediante un diagramma nel quale, data la nostra sostanza e fissata la pressione, sono riportati in ascisse i valori di T ed in ordinate i corrispondenti valori dell'energia libera molare: infatti, in questo grafico si ottengono 3 distinte curve, ognuna delle quali rappresenta la variazione, in funzione di T , dell'energia libera molare della sostanza nei tre diversi stati di aggregazione.



Si notano due punti particolari nel grafico: il punto F in cui si intersecano la curva del solido con quella del liquido ed il punto E in cui invece si intersecano la curva del liquido e quella del vapore. Si evidenzia allora quanto segue:

- nell'intervallo $[0, T_F]$ l'energia libera del solido è sempre minore di quella del liquido, il che significa che in tale intervallo di temperatura la forma più stabile è quella solida;
- nell'intervallo $[T_F, T_E]$ l'energia libera del liquido è sempre minore sia di quella del solido sia di quella del gas, per cui in questo intervallo la forma più stabile è quella liquida;
- infine, al di sopra di T_E , è il gas ad avere l'energia libera minore degli altri due stati, per cui è il gas ad essere la forma più stabile.

EQUILIBRI DI FASE

Con riferimento all'ultima figura riportata, la temperatura T_F è quella alla quale, a quella specifica pressione, possono coesistere in equilibrio la fase solida e la fase liquida, in quanto esse risultano avere in quel punto la stessa energia libera molare: T_F si chiama perciò **temperatura di fusione** e individua il cosiddetto **punto di fusione** della sostanza in esame.

In modo del tutto analogo, la temperatura T_E è quella alla quale, a quella specifica pressione, possono coesistere in equilibrio la fase liquida e la fase gassosa: si chiama perciò **temperatura di ebollizione** e individua il **punto di ebollizione**. In questo punto coincidono l'energia libera molare della fase liquida e di quella gassosa.

CENNI DI TERMOCHIMICA

La **termochimica** si occupa dello studio dei **calori di reazione**. A tal proposito, ricordiamo quanto già visto nel capitolo sulla termodinamica: per una trasformazione condotta a pressione costante, il calore di reazione si identifica con l'entalpia di reazione. Sussistono allora le seguenti definizioni:

- si definisce **entalpia di fusione** la quantità di calore necessaria per trasformare, alla *temperatura di fusione* T_F ed alla pressione di 1 atm, 1 mole di sostanza dallo stato solido cristallino allo stato liquido. Quando ci si riferisce ad 1 g di sostanza, anziché ad 1 mole, il calore in gioco si chiama **calore latente di fusione**;
- si definisce **entalpia di evaporazione** la quantità di calore necessaria per trasformare, alla *temperatura di ebollizione* T_B ed alla pressione di 1 atm, 1 mole di sostanza dallo stato liquido allo stato gassoso. Quando ci si riferisce ad 1 g di sostanza, anziché ad 1 mole, il calore in gioco si chiama **calore latente di evaporazione**.

I Gas

INTRODUZIONE AI GAS

In un gas a temperatura normale, le forze attrattive esistenti tra le molecole non sono evidentemente tali da tenere le molecole stesse legate tra loro; quando invece il gas viene portato a temperatura molto bassa, accade che le forze a corto raggio finiscono con il prevalere sulla tendenza delle molecole a restare indipendenti una dall'altra. Quindi, cominciamo col dire che *in condizioni normali di pressione (1 atm) e temperatura (25°C), le molecole sono praticamente svincolate le une dalle altre ed è il motivo per cui un gas tende sempre ad occupare tutto il volume a propria disposizione.*

Per caratterizzare un gas abbiamo allora bisogno di diversi parametri, al contrario dei liquidi o dei solidi, per i quali basta spesso anche un solo parametro: per esempio, quando noi parliamo di 1 litro di acqua, non c'è possibilità di confusione, in quanto è lecito trascurare il fenomeno della *dilatazione cubica* dei liquidi (in relazione a sbalzi di pressione o di temperatura), per cui, ad 1 litro di acqua corrisponderà sempre un preciso volume; stessa cosa per i solidi: per studiare una sostanza allo stato solido non è in genere necessario specificare sotto quali condizioni sperimentali conduciamo la nostra analisi. Le cose sono diverse quando parliamo di un gas, soprattutto perché, per questo stato di aggregazione, la quantità è cosa ben diversa dal volume che la contiene: data una certa massa m di un gas, ossia una certa quantità di tale gas, è necessario utilizzare, per condurre ulteriori analisi, altri parametri che sono precisamente la pressione p , il volume V del recipiente che contiene il gas e la temperatura T alla quale il gas si trova.

Di queste 4 quantità (p, V, T, m), ognuna può essere espressa in funzione delle altre 3: mentre nei solidi e nei liquidi noi trascuriamo quasi sempre la dipendenza di V ed m da p e T , lo stesso non possiamo fare per i gas, dove è corretto parlare di un certo volume solo se specifichiamo in quali condizioni di pressione e temperatura lo consideriamo. Difatti, solo così possiamo ricavarci quanta massa di gas abbiamo a disposizione.

GAS PERFETTI

Definiamo **gas perfetto** o anche **gas ideale** una sostanza per la quale, in ogni stato, risulti rigorosamente verificata l'equazione caratteristica

$$pv = RT$$

che prende appunto il nome di **equazione di stato di un gas ideale**. In tale equazione compaiono la pressione p , il volume specifico v , la temperatura assoluta T ed una costante R della quale si parlerà tra un attimo.

E' possibile dimostrare, usando proprio l'equazione prima riportata, due risultati molto importanti:

- in primo luogo, si dimostra che i gas perfetti hanno una energia interna U che non dipende né dalla pressione né dal volume specifico, ma soltanto dalla temperatura: si trova, infatti, con opportuni passaggi, che

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_{T=\text{cost}} = 0 \longrightarrow u \text{ indipendente da } v$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_{T=\text{cost}} = 0 \longrightarrow u \text{ indipendente da } p$$

- in secondo luogo, si dimostra che i gas perfetti hanno anche una entalpia H che non dipende né dalla pressione né dal volume specifico, ma soltanto dalla temperatura: si trova, infatti che

$$\left(\frac{\partial h}{\partial v}\right)_{T=\text{cost}} = 0 \longrightarrow h \text{ indipendente da } v$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_{T=\text{cost}} = 0 \longrightarrow h \text{ indipendente da } p$$

E' bene sottolineare che queste ultime equazioni e l'equazione $pv = RT$ non sono mai verificate rigorosamente nel caso di sostanze reali: esse esprimono un comportamento puramente ideale. D'altra parte, stabilita una certa approssimazione, per tutte le sostanze reali esistono certamente degli stati termodinamici nei quali le equazioni precedenti sono verificate con l'approssimazione fissata: si dice allora che, in tali precisi stati termodinamici, la sostanza reale ha un comportamento da gas perfetto o, più semplicemente, che la sostanza reale in quelle condizioni è un gas perfetto. Inoltre, i gas perfetti, pur essendo una astrazione, hanno una notevole importanza sia perché ogni relazione termodinamica assume la forma analitica più semplice proprio per questo tipo di gas sia anche perché, per le approssimazioni generalmente usate in ingegneria, molte sostanze reali (in particolare quelle con temperatura critica al di sotto della temperatura ambiente) hanno un comportamento da gas perfetto per un vastissimo campo di condizioni termodinamiche.

Da queste due ultime relazioni si ricava un altro importante risultato: ricordando che i calori specifici, a volume costante ed a pressione costante, sono stati definiti, rispettivamente, mediante le relazioni $c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_{v=\text{cost}}$ e $c_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_{p=\text{cost}}$, appare evidente che, per i gas perfetti, anche queste due grandezze sono funzioni solo della temperatura.

Ci sono, poi, delle eccezioni anche a questa proprietà: infatti, sia i gas monoatomici sia in gas poliatomici entro certi intervalli di temperature, quando hanno comportamento da gas perfetto, risultano caratterizzati da valori costanti di c_v e c_p , ossia indipendenti anche dalla temperatura: questa proprietà, che tra l'altro semplifica molto la relazioni termodinamiche, ha suggerito l'introduzione del concetto dei cosiddetti **gas piucchepperfetti**, definiti come gas perfetti a calori specifici costanti.

GAS A COMPORTAMENTO PERFETTO

Come abbiamo detto nel paragrafo precedente, l'equazione di stato $f(p, v, T) = 0$ di un gas perfetto è espressa dalla relazione $p v = R T$. Compare qui la costante R che è caratteristica della particolare sostanza considerata: essa infatti ha espressione $R = \frac{R_0}{M}$, dove R_0 è la cosiddetta **costante universale dei gas**, identica cioè per tutti i gas, mentre M è il peso molecolare della particolare sostanza. Le dimensioni di R_0 sono le seguenti:

$$\text{Sistema Internazionale} \longrightarrow R_0 = 8.31 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{mole} \cdot \text{K}}$$

$$\text{Sistema Tecnico} \longrightarrow R_0 = 848 \frac{\text{kp} \cdot \text{m}}{\text{kp} \cdot \text{mole} \cdot \text{K}} = 1.99 \frac{\text{kcal}}{\text{kp} \cdot \text{mole} \cdot \text{K}}$$

Nella tabella seguente sono riportati i valori di M e anche direttamente di R per alcune sostanze di uso frequente, sia nel Sistema Internazionale sia nel Sistema Tecnico:

Sistema Internazionale		Sostanza	Sistema Tecnico	
R (J/kgK)	M (kg/kgmole)		M (kp/kgmole)	R (m/K)
2078	4,002	He	4,002	211,8
4124	2,016	H ₂	2,016	420,5
259,8	32,00	O ₂	32,00	26,49
296,8	28,02	N ₂	28,02	30,26
296,8	28,01	CO	28,01	30,27
287,0	28,97	Aria	28,97	29,27
188,9	44,01	CO ₂	44,01	19,26
461,4	18,02	H ₂ O	18,02	47,05
488,1	17,03	NH ₃	17,03	49,79

Esempio numerico

In una bombola di 150 litri vi è dell'ossigeno alla pressione di 7.5 atm ed alla temperatura di 20°C. Quanto ossigeno vi è contenuto?

Una parte dell'ossigeno viene opportunamente utilizzata; allorché la pressione è ridotta a 1.5 atm, con la temperatura invariata, quanto ossigeno c'è ancora nella bombola?

La risoluzione dell'esercizio è immediata se si applica l'equazione di stato dei gas perfetti nella forma $pV = mRT$:

- prima della sottrazione dell'ossigeno, possiamo scrivere che

$$m = \frac{pV}{RT} = \frac{(7.5 \cdot 1.013 \cdot 10^5) \cdot 150}{259.8 \cdot (20 + 273)} \cong 1.5 \cdot 10^3 \text{ kg}$$

- dopo la sottrazione dell'ossigeno, il volume e la temperatura rimangono uguali, mentre la pressione diventa 1/5 di quella iniziale, per cui anche la massa di ossigeno rimanente sarà 1/5 di quella iniziale.

Esempio numerico

In un recipiente vi è dell'ossigeno O_2 , alla pressione di 3 atm ed alla temperatura di $20^\circ C$. Volendo portare tale gas alla pressione di 4 atm, si pensa di realizzare la trasformazione tramite innalzamento di temperatura. A quale temperatura dovrà portarsi il sistema?

Ancora una volta, ci basta applicare l'equazione $pV = mRT$ allo stato iniziale ed a quello finale della trasformazione:

- considerando lo stato finale, la temperatura è $T_{FIN} = \frac{p_{FIN} V}{mR}$;
- considerando invece lo stato iniziale, possiamo scrivere che $\frac{V}{mR} = \frac{T_{IN}}{p_{IN}}$;

Sostituendo l'espressione del termine V/mR (che rimane invariato nella trasformazione) in quella di T_{FIN} , otteniamo

$$T_{FIN} = \frac{p_{FIN}}{p_{IN}} T_{IN} = \frac{4}{3} (20 + 273) \cong 391K = 118^\circ C$$

Esempio numerico

Alla temperatura di $-50^\circ C$ ed alla pressione di 50 bar, una certa quantità di azoto N_2 occupa il volume di $80cm^3$. Quale sarà il volume occupato a $30^\circ C$ ed alla pressione di 5 bar?

Applichiamo come al solito l'equazione di stato dei gas perfetti:

- considerando lo stato finale, il volume è $V_{FIN} = \frac{mRT_{FIN}}{p_{FIN}}$; l'incognita è la massa m di azoto;
- considerando allora lo stato iniziale, possiamo scrivere che $m = \frac{p_{IN} V_{IN}}{RT_{IN}}$; sostituendo nell'espressione di V_{FIN} , otteniamo che

$$V_{FIN} = \frac{RT_{FIN}}{p_{FIN}} \cdot \frac{p_{IN} V_{IN}}{RT_{IN}} = \frac{T_{FIN}}{T_{IN}} \cdot \frac{p_{IN}}{p_{FIN}} V_{IN} = \frac{30 + 273}{-50 + 273} \cdot \frac{50}{5} \cdot 80 = 1087cm^3$$

Volume molare, densità e peso specifico

L'equazione di stato dei gas perfetti può anche essere scritta in altri modi. Per esempio, moltiplicando ambo i membri per la massa m del gas considerato, si ottiene

$$pV = mRT$$

dove V è questa volta il volume non più riferito all'unità di massa. D'altra parte, il rapporto m/M è il numero di chilogrammi, per cui possiamo anche riscriverla nella forma

$$pV = nR_0 T$$

Se, poi, facciamo riferimento a $n=1$ chilomole, allora la forma dell'equazione diventa

$$p\bar{V} = R_0 T$$

dove $\bar{V}$ è il **volume molare** o *volume di Avogadro*.

Ancora, se consideriamo che l'inverso $\frac{1}{\bar{V}}$ del volume specifico rappresenta il **peso specifico** (simbolo: γ) nel Sistema Tecnico e la **densità** (massa per unità di volume - simbolo: ρ) nel Sistema Internazionale, possiamo riscrivere l'equazione di stato nelle due forme

$$\begin{array}{ll} \text{Sistema Internazionale} & \longrightarrow \rho = \frac{p}{RT} \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right] \\ \text{Sistema Tecnico} & \longrightarrow \gamma = \frac{p}{RT} \left[\frac{\text{kp}}{\text{m}^3} \right] \end{array}$$

Queste due espressioni sono utili in quanto indicano che, a parità di pressione e temperatura, la densità (e/o il peso specifico) è maggiore quanto minore è R , ossia quanto maggiore è il peso molecolare. In altre parole, la densità (e/o il peso specifico) di un gas è inversamente proporzionale al peso molecolare.

Inoltre, noti che siano la densità ρ_0 o il peso specifico γ_0 di un gas perfetto in un certo stato termodinamico caratterizzato da T_0 e p_0 , è possibile ricavare la densità ρ o il peso specifico γ in qualsiasi altro stato T, p : infatti, tenendo conto delle definizioni fornite prima, basta esprimere R in funzione degli altri parametri per ottenere le relazioni

$$\begin{aligned} \rho &= \frac{1}{R} \frac{p}{T} = \rho_0 \frac{T_0}{p_0} \frac{p}{T} = \rho_0 \frac{T_0}{T} \frac{p}{p_0} \\ \gamma &= \frac{1}{R} \frac{p}{T} = \gamma_0 \frac{T_0}{T} \frac{p}{p_0} \end{aligned}$$

Esempio numerico

Calcolare il peso specifico nel Sistema Tecnico e la densità nel Sistema Internazionale dell'azoto in condizioni standard di 0°C e 760mm_{Hg} .

Come abbiamo visto in precedenza, le definizioni di densità e peso specifico sono le seguenti:

$$\rho = \frac{1}{R} \frac{p}{T} \qquad \gamma = \frac{1}{R} \frac{p}{T}$$

Queste relazioni mostrano il motivo per cui è necessario specificare le condizioni di temperatura e di pressione alle quali si vuole effettuare il calcolo: usando le opportune unità di misura, abbiamo che

$$\rho = \frac{1}{296.8} \frac{1.013 \cdot 10^5}{273} = 1.25 \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right]$$

$$\gamma = \frac{1}{30.26} \frac{1.033 \cdot 10^4}{273} = 1.25 \left[\frac{\text{kp}}{\text{m}^3} \right]$$

Esempio numerico

Un gas, chimicamente non identificato ma comunque a comportamento ideale, ha un peso specifico standard di 1.5 kp/m^3 (a 0°C e 1 atm). Calcolare il peso specifico nelle condizioni di $700 \text{ mm}_{\text{Hg}}$ e 100°C .

Dovendo applicare la definizione $\gamma = \frac{1}{R} \frac{p}{T} \left[\frac{\text{kp}}{\text{m}^3} \right]$, dobbiamo esprimere la pressione in kp/m^2 e la temperatura in gradi Kelvin. L'unica difficoltà è nella pressione, per la quale possiamo scrivere la seguente proporzione (tenendo conto che 1 atm corrisponde a $760 \text{ mm}_{\text{Hg}}$):

$$760\text{mm}_{\text{Hg}} : 1.033 \cdot 10^4 \left(\frac{\text{kp}}{\text{m}^2} \right) = 700\text{mm}_{\text{Hg}} : x \left(\frac{\text{kp}}{\text{m}^2} \right)$$

Da qui deduciamo che

$$x \left(\frac{\text{kp}}{\text{m}^2} \right) = \frac{700\text{mm}_{\text{Hg}}}{760\text{mm}_{\text{Hg}}} \cdot 1.033 \cdot 10^4 \left(\frac{\text{kp}}{\text{m}^2} \right) = 9514 \left(\frac{\text{kp}}{\text{m}^2} \right)$$

A questo punto, ci serve conoscere la costante R relativa al gas considerato e lo possiamo fare sfruttando il valore del peso specifico standard:

$$\gamma_0 = \frac{1}{R} \frac{p_0}{T_0} \longrightarrow R = \frac{1}{\gamma_0} \frac{p_0}{T_0} = \frac{1}{1.5} \frac{1.033 \cdot 10^4}{273} = 25.22 \left[\frac{\text{m}}{\text{K}} \right] \longrightarrow \gamma = \frac{1}{R} \frac{p}{T} = \frac{1}{25.22} \frac{9514}{373} = 1.01 \left[\frac{\text{kp}}{\text{m}^3} \right]$$

Calori specifici, energia interna ed entalpia

Abbiamo detto prima che, per un gas perfetto, l'energia interna e l'entalpia sono funzioni della sola temperatura: allora, in base alle relazioni $c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_{v=\text{cost}}$ e $c_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_{p=\text{cost}}$, possiamo scrivere che

$$\begin{aligned} du &= c_v dT \\ dh &= c_p dT \end{aligned}$$

dove ricordiamo che anche c_v e c_p sono funzioni solo della temperatura.

Inoltre, consideriamo la definizione $h = u + pv$ dell'entalpia e differenziamo ambo i membri:

$$dh = du + pdv + vdp$$

da cui otteniamo che $dh - du = pdv + vdp$: sostituendo le espressioni di du e dh , questa diventa

$$c_p dT - c_v dT = pdv + vdp$$

D'altra parte, se differenziamo l'equazione di stato dei gas ideali, otteniamo $vdp + pdv = RdT$, per cui, sostituendo a secondo membro ed eliminando il dT comune ai due membri, concludiamo che

$$c_p - c_v = R$$

Questa è la cosiddetta **relazione di Mayer** ed evidenzia che, per i gas perfetti, il calore specifico a pressione costante è maggiore di quello a volume costante.

Al fine di chiarire bene il significato di questa relazione, possiamo ottenerla anche in altro modo. Partiamo dal primo principio della termodinamica nella forma $\delta q = du + d\ell = du + pdv$: avendo detto che $du = c_v dT$, il primo principio diventa

$$\delta q = c_v dT + pdv$$

Se consideriamo una trasformazione a pressione costante, quest'ultima relazione diventa

$$(\delta q)_{p=\text{cost}} = c_v dT + pdv$$

Ma, per definizione, è $(\delta q)_{p=\text{cost}} = c_p dT$, per cui abbiamo che

$$c_p dT = c_v dT + pdv$$

D'altra parte, differenziando l'equazione di stato $pv=RT$ otteniamo $vdp + pdv = RdT$: se la trasformazione è a pressione costante ($dp=0$), il termine vdp scompare e quindi possiamo sostituire $pdv=RdT$ nell'equazione di prima, ottenendo

$$c_p dT = c_v dT + RdT \xrightarrow{\text{da cui}} c_p - c_v = R$$

Il significato di questa relazione è allora il seguente: per ottenere un certo aumento di temperatura, la quantità di calore da somministrare a pressione costante ($(\delta q)_{p=\text{cost}} = c_p dT$) è maggiore di quella da somministrare a volume costante ($(\delta q)_{v=\text{cost}} = c_v dT$): questo perché, nel primo caso, in base alla relazione $(\delta q)_{p=\text{cost}} = c_p dT = c_v dT + R dT$, una parte del calore non rimane nel sistema come aumento di energia interna, ma ritorna nell'ambiente sotto forma di lavoro di variazione di volume ($R dT$).

Per i gas piúcheperfetti, che abbiamo definito come gas aventi calori specifici c_v e c_p costanti con la temperatura oltre che con pressione e volume specifico, le relazioni infinitesime $du = c_v dT$ e $dh = c_p dT$ scritte prima diventano, in termini finiti, rispettivamente $\Delta u = c_v \Delta T$ e $\Delta h = c_p \Delta T$.

Se, invece, consideriamo i gas semplicemente perfetti, per i quali cioè i calori specifici c_v e c_p sono funzioni solo della temperatura, le espressioni analitiche di tali calori specifici sono piuttosto complesse e quindi poco comode. Di conseguenza, si preferisce generalmente usare degli sviluppi in serie: per esempio, il calore specifico a pressione costante si può esprimere come

$$c_p = a + bT + cT^2 + dT^3 + \dots$$

dove, nella maggior parte dei casi, è sufficiente arrestarsi al secondo o al massimo al terzo termine.

Nella seguente tabella sono riportati i valori di c_p , c_v e $k=c_p/c_v$ per alcune sostanze nel caso di comportamento da gas piúcheperfetto:

Sistema Internazionale			Sostanza	Sistema Tecnico		
c_p (kJ/kg K)	c_v (kJ/kg K)	k		k	c_v (kcal/kpK)	c_p (kcal/kpK)
5,19	3,11	1,67	He	1,67	0,743	1,24
14,2	10,1	1,41	H ₂	1,41	2,41	3,39
0,917	0,656	1,40	O ₂	1,40	0,157	0,219
1,04	0,743	1,40	N ₂	1,40	0,177	0,248
1,04	0,743	1,40	CO	1,40	0,177	0,248
1,01	0,717	1,40	Aria	1,40	0,171	0,241

Nella tabella seguente sono invece riportati i valori dei coefficienti a , b e c relativi all'equazione $c_p = a + bT + cT^2 + \dots$ per alcune sostanze di interesse:

Sistema Internazionale			Sostanza	Sistema Tecnico		
a (kJ/kg K)	b · 10 ⁴ (kJ/kg K ²)	c · 10 ⁷ (kJ/kg K ³)		a (kcal/kp K)	b · 10 ⁴ (kcal/kp K ²)	c · 10 ⁷ (kcal/kp K ³)
14,4	- 4,16	10,0	H ₂	3,44	- 0,995	2,39
0,797	4,25	- 1,33	O ₂	0,190	1,02	- 0,318
0,964	2,11	- 0,122	N ₂	0,230	0,505	- 0,0291
0,947	2,74	- 0,418	CO	0,226	0,655	- 0,100
0,919	2,58	0,401	Aria	0,220	0,617	- 0,0958
0,606	9,60	- 3,24	CO ₂	0,145	2,29	- 0,773
1,52	19,4	- 1,79	NH ₃	0,363	4,63	- 0,427

Entropia

Consideriamo sempre un gas perfetto, al quale vogliamo adattare la *prima equazione di Gibbs*, che ricordiamo essere

$$ds = \frac{du}{T} + p \frac{dv}{T}$$

Abbiamo detto che $du = c_v dT$, per cui l'equazione diventa

$$ds = \frac{1}{T} c_v dT + p \frac{dv}{T}$$

Inoltre, dall'equazione di stato $pv = RT$ ricaviamo che $p/T = R/v$ e quindi l'equazione diventa

$$ds = c_v \frac{dT}{T} + R \frac{dv}{v}$$

Questa relazione consente il calcolo della variazione di entropia specifica, per i gas perfetti, in funzione delle temperature e dei volumi specifici.

Se al posto dei volumi specifici vogliamo invece usare le pressioni, possiamo procedere in quest'altro modo: partendo dalla seconda equazione di Gibbs

$$ds = \frac{dh}{T} - v \frac{dp}{T}$$

e ricordando che $dh = c_p dT$, otteniamo

$$ds = \frac{1}{T} c_p dT - v \frac{dp}{T}$$

Dall'equazione di stato dei gas perfetti otteniamo inoltre che $\frac{v}{T} = \frac{R}{p}$, per cui l'equazione da usare diventa

$$ds = c_p \frac{dT}{T} - R \frac{dp}{p}$$

Possiamo infine ottenere l'espressione della variazione infinitesima di entropia specifica in funzione delle pressioni e dei volumi specifici: si parte in questo caso dall'equazione di stato $pv = RT$ che, differenziata, diventa

$$p dv + v dp = R dT$$

Dividendo il primo membro per pv ed il secondo per $RT(=pv)$, questa diventa

$$\frac{dv}{v} + \frac{dp}{p} = \frac{dT}{T}$$

A questo punto, riprendendo la relazione $ds = c_v \frac{dT}{T} + R \frac{dv}{v}$ ricavata prima, possiamo sostituire l'espressione di dT/T appena ottenuta, ricavando

$$ds = c_v \left(\frac{dv}{v} + \frac{dp}{p} \right) + R \frac{dv}{v} = (c_v + R) \frac{dv}{v} + c_v \frac{dp}{p}$$

Ricordando infine che $c_p - c_v = R$, possiamo concludere con la relazione

$$ds = c_p \frac{dv}{v} + c_v \frac{dp}{p}$$

Questa relazione, come le due precedenti, è valida anche per i gas più che perfetti, con il vantaggio che, per tali gas, i due calori specifici sono delle costanti e quindi l'integrazione è immediata:

$$\begin{aligned} ds &= c_v \frac{dT}{T} + R \frac{dv}{v} \longrightarrow \Delta s = c_v \ln \frac{T_{\text{FIN}}}{T_{\text{IN}}} + R \ln \frac{v_{\text{FIN}}}{v_{\text{IN}}} \\ ds &= c_p \frac{dT}{T} - R \frac{dp}{p} \longrightarrow \Delta s = c_p \ln \frac{T_{\text{FIN}}}{T_{\text{IN}}} - R \ln \frac{p_{\text{FIN}}}{p_{\text{IN}}} \\ ds &= c_p \frac{dv}{v} + c_v \frac{dp}{p} \longrightarrow \Delta s = c_p \ln \frac{v_{\text{FIN}}}{v_{\text{IN}}} + c_v \ln \frac{p_{\text{FIN}}}{p_{\text{IN}}} \end{aligned}$$

Esempio numerico

In un recipiente vi è dell'ossigeno O_2 , alla pressione di 3 atm ed alla temperatura di 20°C. Volendo portare tale gas alla pressione di 4 atm, si pensa di realizzare la trasformazione tramite innalzamento di temperatura. Calcolare la temperatura finale necessaria, nonché la variazione di energia interna, di entalpia e di entropia specifiche.

La prima parte dell'esercizio si risolve semplicemente applicando l'equazione $pV = mRT$, così come visto in precedenza:

- considerando lo stato finale, la temperatura è $T_{\text{FIN}} = \frac{p_{\text{FIN}} V}{mR}$;
- considerando invece lo stato iniziale, possiamo scrivere che $\frac{V}{mR} = \frac{T_{\text{IN}}}{p_{\text{IN}}}$;

Sostituendo l'espressione del termine V/mR (che rimane invariato nella trasformazione) in quella di T_{FIN} , otteniamo

$$T_{\text{FIN}} = \frac{p_{\text{FIN}}}{p_{\text{IN}}} T_{\text{IN}} = \frac{4}{3} (20 + 273) \cong 391\text{K} = 118^\circ\text{C}$$

Adesso, per il calcolo di Δu , Δh e Δs possiamo applicare le relazioni enunciate nei precedenti paragrafi. In particolare, possiamo subito applicare le relazioni

$$du = c_v dT$$

$$dh = c_p dT$$

Supponendo che c_p e c_v rimangano costanti con la temperatura (proprietà che caratterizza i *gas piucheperfetti*), per cui possiamo prenderne i valori indicati dalle apposite tabelle, possiamo integrare immediatamente

$$\Delta u = c_v \Delta T = 0.656 \cdot 98 = 64.3 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} = 14.7 \frac{\text{kcal}}{\text{kp}}$$

$$\Delta h = c_p \Delta T = 0.917 \cdot 98 = 90 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} = 21.46 \frac{\text{kcal}}{\text{kp}}$$

Infine, per il calcolo della variazione di entropia specifica, ci conviene la relazione

$$\Delta s = c_p \ln \frac{v_{\text{FIN}}}{v_{\text{IN}}} + c_v \ln \frac{p_{\text{FIN}}}{p_{\text{IN}}}$$

La convenienza deriva dal fatto che, essendo $v_{\text{FIN}} = v_{\text{IN}}$, il primo termine a secondo membro scompare e rimane $\Delta s = c_v \ln \frac{p_{\text{FIN}}}{p_{\text{IN}}} = 0.656 \cdot \ln \frac{4}{3} = 0.19 \frac{\text{kJ}}{\text{kgK}} = 0.045 \frac{\text{kcal}}{\text{kpK}}$.

Esempio numerico

2.57kp di O_2 , alla pressione costante di 2 atm, vengono portati da 70°C a 690°C. Determinare la variazione di entalpia, energia interna e entropia.

Il problema è molto simile al precedente, con la differenza che interessano le variazioni dei potenziali termodinamici non più riferiti all'unità di massa.

Supponendo anche qui che c_p e c_v rimangano costanti con la temperatura, abbiamo, in termini specifici, che

$$\Delta u = c_v \Delta T = 0.157 \cdot 620 = 97.34 \frac{\text{kcal}}{\text{kp}}$$

$$\Delta h = c_p \Delta T = 0.219 \cdot 620 = 136 \frac{\text{kcal}}{\text{kp}}$$

$$\Delta s = c_p \ln \frac{T_{\text{FIN}}}{T_{\text{IN}}} - R \ln \frac{p_{\text{FIN}}}{p_{\text{IN}}} = c_p \ln \frac{T_{\text{FIN}}}{T_{\text{IN}}} = 0.219 \ln \frac{690 + 273}{70 + 273} = 0.226 \frac{\text{kcal}}{\text{kpK}}$$

Per considerare la massa dell'ossigeno, basta osservare che 1kp=9.807N; da qui, ricordando che l'accelerazione di gravità è **$g=9.81 \text{ m/s}^2$** , deduciamo che la massa di ossigeno è $m=2.57\text{kg}$, per cui

$$\Delta U = m \Delta u = 250.2 \text{kcal}$$

$$\Delta H = m \Delta h = 349.5 \text{kcal}$$

$$\Delta S = m \Delta s = 0.58 \frac{\text{kcal}}{\text{K}}$$

Esempio numerico

Dell'azoto N_2 , contenuto in un recipiente a pareti rigide di $9.52m^3$ alla pressione di 2.06 kp/cm^2 ed alla temperatura di 40°C , viene portato alla temperatura di 725°C . Calcolare la variazione di entalpia, energia interna ed entropia.

Il problema è praticamente identico al precedente.

In termini specifici, possiamo cominciare a scrivere quanto segue:

Supponendo anche qui che c_p e c_v rimangano costanti con la temperatura, abbiamo, in termini specifici, che

$$\Delta u = c_v \Delta T = 0.177 \cdot 685 = 121.24 \frac{\text{kcal}}{\text{kp}}$$

$$\Delta h = c_p \Delta T = 0.248 \cdot 685 = 170 \frac{\text{kcal}}{\text{kp}}$$

$$\Delta s = c_v \ln \frac{T_{\text{FIN}}}{T_{\text{IN}}} + R \ln \frac{v_{\text{FIN}}}{v_{\text{IN}}} = c_v \ln \frac{T_{\text{FIN}}}{T_{\text{IN}}} = 0.177 \ln \frac{725 + 273}{40 + 273} = 0.205 \frac{\text{kcal}}{\text{kpK}}$$

Ci serve adesso la massa del gas e la possiamo calcolare applicando l'equazione di stato dei gas perfetti:

$$m = \frac{p_{\text{IN}} V}{RT_{\text{IN}}} = \frac{2.06 \left(\frac{\text{kp}}{\text{cm}^2} \right) \cdot 9.52 (\text{m}^3)}{30.26 \left(\frac{\text{m}}{\text{K}} \right) \cdot 313 (\text{K})} = 20.7 (\text{kp}) \longrightarrow \begin{cases} \Delta U = m \Delta u = 2510 \text{kcal} \\ \Delta H = m \Delta h = 3520 \text{kcal} \\ \Delta s = 4.24 \frac{\text{kcal}}{\text{K}} \end{cases}$$

TRASFORMAZIONI PER I GAS PERFETTI

Vogliamo adesso analizzare le equazioni che caratterizzano le principali trasformazioni cui sono sottoposti i gas perfetti.

Trasformazione a pressione costante

Considerata una trasformazione a pressione costante, applicando l'equazione di stato $p v = RT$ allo stato iniziale ed a quello finale otteniamo rispettivamente $p_{\text{IN}} v_{\text{IN}} = RT_{\text{IN}}$ e $p_{\text{FIN}} v_{\text{FIN}} = RT_{\text{FIN}}$: esplicitando la R in delle due e sostituendo nell'altra, otteniamo, tenendo conto che $p_{\text{IN}} = p_{\text{FIN}}$, che

$$\boxed{\frac{v_{\text{FIN}}}{v_{\text{IN}}} = \frac{T_{\text{FIN}}}{T_{\text{IN}}}}$$

Se vogliamo calcolare il lavoro di variazione di volume in una trasformazione di questo tipo, ci basta considerare che, differenziando l'equazione $p v = RT$, si ottiene $p dv = R dT$, dove il termine $v dp$ è nullo proprio perché è $dp = 0$: da lì, per integrazione, otteniamo che

$$L = m \int_{IN}^{FIN} R dT = mR\Delta T$$

In modo analogo, se vogliamo calcolare la quantità di calore scambiata dal sistema, ci basta ricordare che, per una trasformazione isobara, risulta $\boxed{Q = \Delta H}$. Ricordando inoltre che $dh = c_p dT$, possiamo scrivere che

$$Q = \Delta H = m \int_{IN}^{FIN} c_p dT$$

Ovviamente, se il gas considerato è piucheperfetto, ossia se c_p è costante con la temperatura, l'integrazione diventa immediata e si ottiene $Q = \Delta H = mc_p \Delta T$. Se, invece, il gas è semplicemente perfetto, allora l'integrazione diventa solo leggermente più complicata in quanto bisogna assumere per c_p il suo sviluppo in serie.

Infine, per il calcolo della variazione di entropia, possiamo servirci semplicemente di una delle tre relazioni ricavate alla fine del paragrafo precedente: in generale, risulta dunque che

$$\Delta S = m \int_{IN}^{FIN} c_p \frac{dT}{T} = m \int_{IN}^{FIN} c_p \frac{dv}{v}$$

Se, invece, il gas è piucheperfetto, allora l'integrazione diventa immediata:

$$\Delta S = mc_p \ln \frac{T_{FIN}}{T_{IN}} = mc_p \ln \frac{v_{FIN}}{v_{IN}}$$

Trasformazione a volume costante

Considerata una trasformazione a volume costante, applicando l'equazione di stato $pv=RT$ allo stato iniziale ed a quello finale otteniamo rispettivamente $p_{IN}v_{IN} = RT_{IN}$ e $p_{FIN}v_{FIN} = RT_{FIN}$: esplicitando la R in delle due e sostituendo nell'altra, otteniamo, tenendo conto che $v_{IN}=v_{FIN}$, che

$$\boxed{\frac{p_{FIN}}{p_{IN}} = \frac{T_{FIN}}{T_{IN}}}$$

Ovviamente, se il volume costante, non c'è lavoro di variazione di volume. C'è invece scambio di calore: in base al primo principio, se $L=0$, risulta $Q=\Delta U$; inoltre, sappiamo che $du = c_v dT$, possiamo scrivere che

$$Q = \Delta U = m \int_{IN}^{FIN} c_v dT$$

Se il gas considerato è piucheperfetto, c_v è costante con la temperatura e quindi l'integrazione diventa immediata: si ottiene $Q = \Delta U = mc_v \Delta T$. Se, invece, il gas è semplicemente perfetto, allora l'integrazione va fatta considerando per c_p il suo sviluppo in serie.

Per il calcolo della variazione di entropia, poi, basta servirsi ancora una volta delle relazioni generali ricavate in precedenza: in generale, risulta dunque che

$$\Delta S = m \int_{IN}^{FIN} c_v \frac{dT}{T} = m \int_{IN}^{FIN} c_v \frac{dp}{p}$$

Se il gas è piucheperfetto, allora l'integrazione diventa immediata:

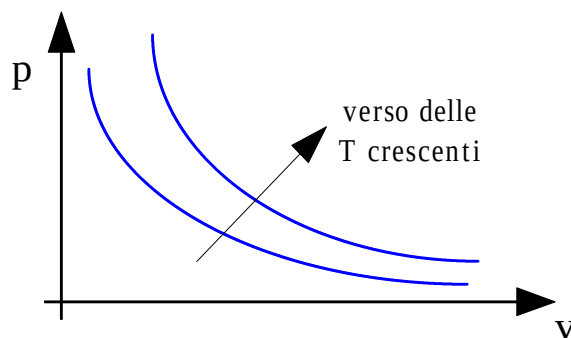
$$\Delta S = mc_v \ln \frac{T_{FIN}}{T_{IN}} = mc_v \ln \frac{p_{FIN}}{p_{IN}}$$

Trasformazione a temperatura costante

Il discorso è ancora analogo ai due casi precedenti: applicando l'equazione di stato $p v = RT$ allo stato iniziale ed a quello finale si ottiene rispettivamente $p_{IN} v_{IN} = RT_{IN}$ e $p_{FIN} v_{FIN} = RT_{FIN}$, da cui, esplicitando la R e tenendo conto che $T_{IN} = T_{FIN}$, si ottiene $p_{FIN} v_{FIN} = p_{IN} v_{IN}$. Questa uguaglianza indica che la linea della trasformazione isoterma, nel piano di Clapeyron, ha equazione

$$p v = \text{costante}$$

e consiste perciò in un ramo di iperbole equilatera:



Il verso delle temperature crescenti è indicato in figura ed è per esempio ottenibile con riferimento ad una generica isobara tramite l'applicazione dell'equazione $\frac{v_{FIN}}{v_{IN}} = \frac{T_{FIN}}{T_{IN}}$ tipica di tale trasformazione: in base a questa relazione, infatti, la temperatura è funzione crescente del volume specifico.

In base alla legge $p v = \text{costante}$, ci accorgiamo subito che *una trasformazione isoterma non è altro che una trasformazione politropica con esponente unitario*. Di conseguenza, per il lavoro di variazione di volume valgono le stesse relazioni a suo tempo viste per le politropiche, a patto di porre $n=1$:

$$L = m p_{IN} v_{IN} \ln \frac{v_{FIN}}{v_{IN}} = m p_{IN} v_{IN} \ln \frac{p_{FIN}}{p_{IN}}$$

Naturalmente, considerando che $p_{IN} v_{IN} = RT_{IN} = RT$, possiamo anche scrivere che

$$L = mRT \ln \frac{v_{FIN}}{v_{IN}} = mRT \ln \frac{p_{IN}}{p_{FIN}}$$

Un'altra osservazione interessante è la seguente: abbiamo detto che, per i gas perfetti, l'energia interna e l'entalpia sono funzioni soltanto della temperatura; di conseguenza, una trasformazione isoterma è anche ad energia interna costante ($DU=0$) e ad entalpia costante ($DH=0$).

Naturalmente, se $\Delta U=0$, in base al primo principio risulta $\boxed{Q=L}$, per cui

$$Q = mRT \ln \frac{v_{FIN}}{v_{IN}} = mRT \ln \frac{p_{IN}}{p_{FIN}}$$

Infine, per il calcolo della variazione di entropia, possiamo servirci ancora una volta delle relazioni generali ricavate in precedenza: in particolare, abbiamo che

$$ds = R \frac{dv}{v} \longrightarrow \Delta s = R \ln \frac{v_{FIN}}{v_{IN}}$$

$$ds = -R \frac{dp}{p} \longrightarrow \Delta s = -R \ln \frac{p_{FIN}}{p_{IN}} = R \ln \frac{p_{IN}}{p_{FIN}}$$

Trasformazione adiabatica (internamente) reversibile

Abbiamo in precedenza dimostrato che una trasformazione adiabatica reversibile o almeno internamente reversibile è sempre una trasformazione isoentropica, avente cioè $\boxed{ds=0}$. Di conseguenza, l'equazione della linea della trasformazione, nel piano di Clapeyron, si può ottenere solo a patto di conoscere l'equazione $s = s(p, v)$.

Nel caso particolare di un gas piucheperfetto, possiamo anche particularizzare questo discorso. Infatti, abbiamo in precedenza ricavato che, in generale, risulta

$$ds = c_p \frac{dv}{v} + c_v \frac{dp}{p}$$

Se $ds=0$, per integrazione otteniamo da qui che

$$0 = c_p \ln \frac{v_{FIN}}{v_{IN}} + c_v \ln \frac{p_{FIN}}{p_{IN}}$$

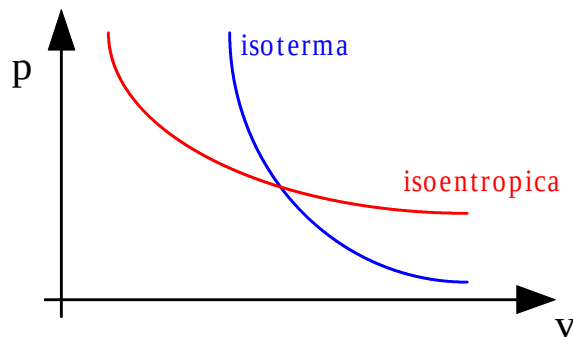
Dividendo ambo i membri per c_v , ponendo $\boxed{k = \frac{c_p}{c_v}}$ e facendo qualche passaggio, otteniamo

$$k \ln \frac{v_{FIN}}{v_{IN}} + \ln \frac{p_{FIN}}{p_{IN}} = 0 \longrightarrow k \ln \frac{v_{FIN}}{v_{IN}} = -\ln \frac{p_{FIN}}{p_{IN}} \longrightarrow \ln \left(\frac{v_{FIN}}{v_{IN}} \right)^k = \ln \frac{p_{IN}}{p_{FIN}}$$

Infine, eliminando i logaritmi, otteniamo $p_{FIN} v_{FIN}^k = p_{IN} v_{IN}^k$, il che equivale a dire che *l'equazione della linea di una trasformazione isoentropica di un gas piucheperfetto, nel piano di Clapeyron, è quella rappresentativa dell'equazione* $pv^k = \text{costante}$, *ossia è una politropica di esponente*

$$k = \frac{c_p}{c_v}.$$

Ovviamente, sapendo che $c_p > c_v$, deduciamo che $k > 1$ e quindi che la linea della trasformazione è una iperbole non equilatera; in ogni punto, la pendenza di tale iperbole è maggiore di quella dell'isoterma passante per lo stesso punto, come indicato nella figura seguente:



Per quanto riguarda il lavoro di variazione di volume, basta riportare semplicemente l'equazione ricavata a suo tempo per le trasformazioni politropiche, ossia

$$L = m p_{IN} v_{IN}^k \frac{1}{k-1} \left[\frac{1}{v^{k-1}} \right]_{v_{IN}}^{v_{FIN}}$$

Inoltre, partendo dall'equazione $pv^k = \text{costante}$ e usando l'equazione di stato $pv = RT$, è possibile ricavare anche l'equazione di una isoentropica in funzione di temperatura e volume specifico oppure in funzione di temperatura e pressione: in particolare, si ottiene

$$\boxed{\begin{aligned} T v^{\frac{k}{k-1}} &= \text{costante} \\ T p^{\frac{1}{k-1}} &= \text{costante} \end{aligned}}$$

Per concludere, se la trasformazione adiabatica è qualunque, cioè non necessariamente quasi statica, è possibile calcolare il lavoro tenendo conto che, essendo $Q=0$, risulta $\Delta U = -L$: allora, ricordando che $du = c_v dT$, si può scrivere che

$$L = -\Delta U = -m \int_{IN}^{FIN} c_v dT$$

Se il gas è piucheperfetto, il calore specifico è costante e si può perciò concludere che

$$L = -\Delta U = -mc_v \Delta T = mc_v (T_{\text{IN}} - T_{\text{FIN}})$$

Trasformazione di sistema isolato

Come già visto in precedenza, un sistema si dice **isolato** quando, in ogni istante, risulta nullo lo scambio di ogni tipo di energia tra il sistema stesso e l'ambiente: ciò significa che $Q = L = 0$ lungo la trasformazione e quindi, dal primo principio, che $U_{\text{IN}} = U_{\text{FIN}} = \text{cost}$.

Allora, se il gas è perfetto, essendo l'energia interna funzione della sola temperatura, necessariamente quest'ultima deve rimanere costante: possiamo dunque concludere che la trasformazione di un sistema isolato è una trasformazione necessariamente isoterma, per la quale valgono perciò le stesse considerazioni fatte in precedenza.

Trasformazione politropica

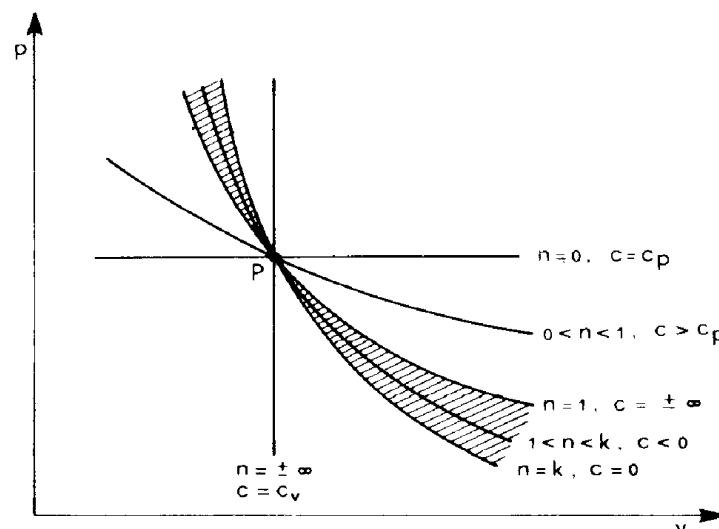
Abbiamo già visto in precedenza che, in linea del tutto generale, una trasformazione si dice **politropica** se, nel piano di Clapeyron, la linea della trasformazione ha equazione del tipo

$$pv^n = \text{costante}$$

dove n , detto **esponente della politropica**, è un numero che può assumere qualunque valore tra $-\infty$ e $+\infty$. Abbiamo inoltre visto poco fa che quella equazione è del tutto equivalente alle seguenti altre due:

$$\begin{aligned} Tv^{n-1} &= \text{costante} \\ Tp^{\frac{n}{n-1}} &= \text{costante} \end{aligned}$$

Nella figura seguente sono evidenziate le curve di trasformazioni politropiche, nel piano di Clapeyron, al variare dell'esponente n :



Per quanto riguarda il lavoro di variazione di volume, abbiamo già calcolato anch'esso.

Vediamo adesso di ricavare l'espressione per il **calore specifico di una trasformazione politropica** subita da un gas perfetto. Il punto di partenza è il primo principio scritto nella forma $du = \delta q - pdv$; nel caso di gas perfetto, sappiamo che $du = c_v dT$ e inoltre si definisce *calore specifico della politropica* la quantità c_n tale che $(\delta q)_{politr.} = c_n dT$. Con tali posizioni, il primo principio diventa

$$c_v dT = c_n dT - pdv$$

Cerchiamo di scrivere meglio il termine pdv : differenziando l'equazione $pv^n = \text{costante}$, otteniamo $v^n dp + npv^{n-1} dv = 0$, da cui si ottiene che

$$pdv = -\frac{1}{n} vdp$$

Inoltre, differenziando l'equazione $pv = RT$, si ottiene $pdv + vdp = RdT$, da cui $vdp = RdT - pdv$: sostituendo nell'espressione di pdv , otteniamo dunque

$$pdv = -\frac{1}{n} (RdT - pdv) = -\frac{1}{n} RdT + \frac{1}{n} pdv \xrightarrow{\text{da cui}} pdv = -\frac{\frac{1}{n}}{1 - \frac{1}{n}} RdT = -\frac{1}{n-1} RdT$$

Sostituendo questa espressione di pdv nella relazione $c_v dT = c_n dT - pdv$ ricavata prima, possiamo dunque scrivere che

$$c_n dT = c_v dT - \frac{1}{n-1} RdT = \left(c_v - \frac{1}{n-1} R \right) dT$$

Ricordando infine che $k = \frac{c_p}{c_v}$ e che $c_p - c_v = R$, è facile concludere che il calore specifico di una politropica, per un gas perfetto, ha espressione

$$c_n = c_v \frac{n-k}{n-1}$$

Inoltre, proprio usando l'espressione ricavata prima per il termine pdv , possiamo calcolarsi una ulteriore espressione del lavoro di variazione di volume per una politropica: basta integrare per ottenere

$$L = -\frac{1}{n-1} R\Delta T$$

A questo punto, se il gas considerato è piucheperfecto, le politropiche godono di una importante proprietà: infatti, in base alla relazione $c_n = c_v \frac{n-k}{n-1}$, si evince che il calore specifico lungo la trasformazione è costante. Di conseguenza, la quantità di calore scambiata lungo una politropica può essere calcolata facilmente per integrazione dell'espressione $(\delta q)_{politr.} = c_n dT$: si ottiene

$$Q = mc_n \Delta T = mc_v \frac{n-k}{n-1} \Delta T$$

Infine, per quanto riguarda la variazione di entropia durante una politropica, ricordando che $ds = \frac{\delta q}{T}$ e che $(\delta q)_{\text{politr.}} = c_n dT$, possiamo facilmente ottenere che

$$\Delta S = mc_n \ln \frac{T_{\text{FIN}}}{T_{\text{IN}}}$$

Naturalmente, anche per una trasformazione politropica sono utilizzabili le relazioni

$$\begin{aligned} ds &= c_v \frac{dT}{T} + R \frac{dv}{v} \longrightarrow \Delta s = c_v \ln \frac{T_{\text{FIN}}}{T_{\text{IN}}} + R \ln \frac{v_{\text{FIN}}}{v_{\text{IN}}} \\ ds &= c_p \frac{dT}{T} - R \frac{dp}{p} \longrightarrow \Delta s = c_p \ln \frac{T_{\text{FIN}}}{T_{\text{IN}}} - R \ln \frac{p_{\text{FIN}}}{p_{\text{IN}}} \\ ds &= c_p \frac{dv}{v} + c_v \frac{dp}{p} \longrightarrow \Delta s = c_p \ln \frac{v_{\text{FIN}}}{v_{\text{IN}}} + c_v \ln \frac{p_{\text{FIN}}}{p_{\text{IN}}} \end{aligned}$$

le quali, però, rispetto alla formula ricavata poco fa, presentano lo svantaggio della conoscenza di due delle tre grandezze p, v, T .

GAS A COMPORTAMENTO NON PERFETTO

Abbiamo detto in precedenza che *i gas ideali sono una pura astrazione*. Nella pratica, i gas reali si approssimano al comportamento di quelli ideali solo in condizioni di bassa pressione ed alta temperatura. Infatti, in queste condizioni, risulta bassa la densità del gas, per cui il volume delle molecole si può considerare più o meno trascurabile rispetto al volume complessivo occupato dal gas.

Per descrivere con più efficacia un gas reale, è necessario applicare qualche piccola modifica al modello del gas ideale; senza scendere nei dettagli, ci limitiamo a dire che l'equazione di stato tra p, v e T di un gas reale si può scrivere nella forma

$$pv = zRT$$

dove z è detto **coefficiente di comprimibilità** del gas e dipende sia dalla sostanza considerata sia dallo stato termodinamico in esame. In pratica, *il coefficiente z tiene conto di tutte le imperfezioni del gas reale considerato rispetto al corrispondente gas ideale*.

Il termine *comprimibilità* deriva chiaramente dal fatto che si tratta del rapporto tra il volume specifico effettivo e quello (detto *volume ideale*) che il gas avrebbe, alla stessa pressione ed alla stessa temperatura, in comportamento di gas ideale:

$$z = \frac{pv}{RT} = \frac{v}{\frac{RT}{p}} = \frac{v}{v_{ideale}}$$

Chiaramente, nei gas ideali questo coefficiente è sempre uguale ad 1 per qualsiasi valore di temperatura, pressione e volume.

Parametri ridotti e legge degli stati corrispondenti

Definiamo adesso i seguenti parametri:

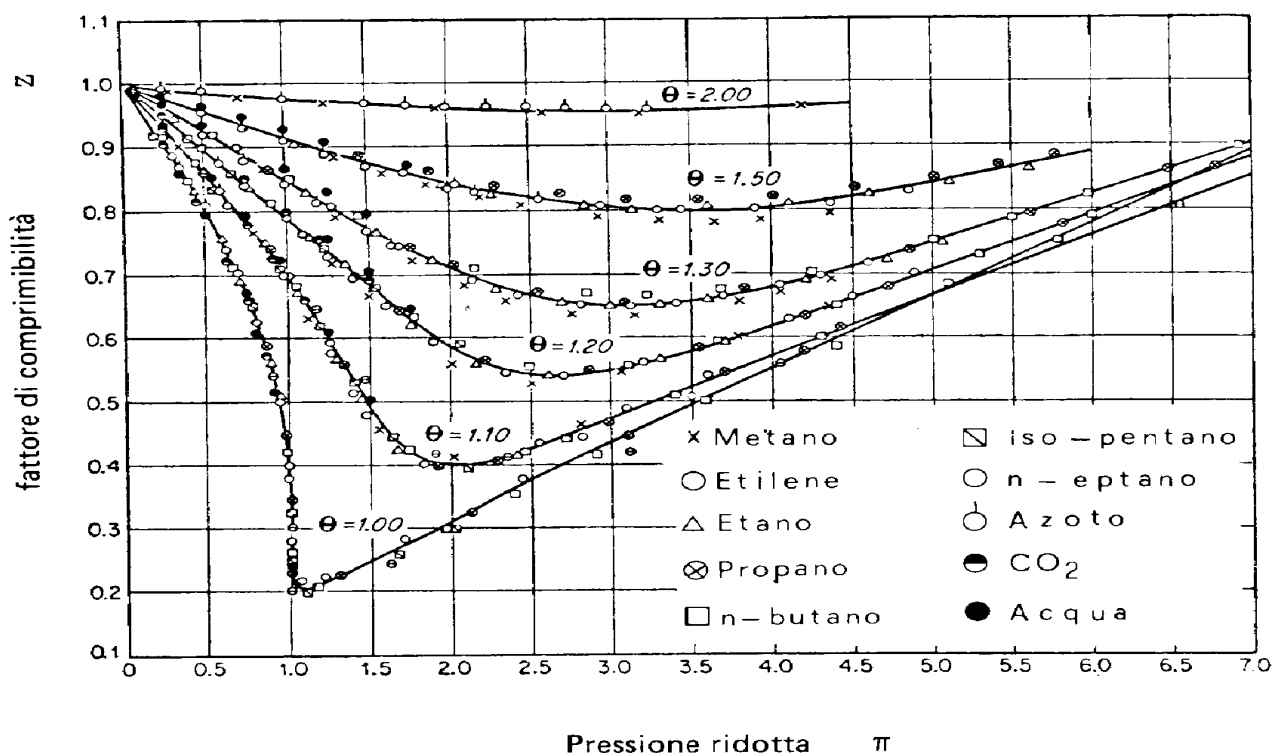
$$\pi = \frac{p}{p_c} \quad \text{pressione ridotta}$$

$$\theta = \frac{T}{T_c} \quad \text{temperatura ridotta}$$

$$\phi = \frac{v}{v_c} \quad \text{volume specifico ridotto}$$

Questi 3 parametri vengono detti **parametri ridotti** e corrispondono evidentemente ai rapporti della pressione, della temperatura e del volume specifico rispettivamente con la pressione critica, la temperatura critica ed il volume specifico critico. L'utilità di questi parametri sta nella possibilità di tracciare particolari grafici dai quali dedurre alcune proprietà dei gas reali.

In primo luogo, riportando i valori del coefficienti di comprimibilità di varie sostanze in funzione della pressione ridotta π , mediante la relazione $pv = zRT$, si ottiene il seguente diagramma:



Si osserva allora che le curve a temperatura ridotta $\theta = \text{costante}$ sono quasi indipendenti dalla sostanza: in altre parole, ciascuna di queste curve corrisponde ad una equazione del tipo $z = f(\pi, \theta)$. Questo fatto rappresenta uno degli aspetti della cosiddetta **legge degli stati corrispondenti**, in base alla quale sostanze diverse, in stati termodinamici caratterizzati da uguali valori dei parametri ridotti, hanno un comportamento simile.

In altre parole, esiste una corrispondenza di comportamento delle sostanze se considerate rispetto ai parametri ridotti. In effetti, questa legge non è molto rigorosa, ma per la fase aeriforme risulta valida con una approssimazione generalmente accettabile in campo ingegneristico.

E' anche possibile tracciare l'andamento del coefficiente di comprimibilità a volume specifico ridotto ϕ costante: ci si accorge, in questo caso, che le curve dipendono strettamente dalla sostanza considerata. D'altra parte, questo risultato può essere evidenziato anche analiticamente: esprimendo z in funzione dei parametri critici, possiamo intanto scrivere che

$$z = \frac{pV}{RT} = \frac{(\pi p_c)(\phi v_c)}{R(\theta T_c)} = \frac{1}{R} \frac{p_c v_c}{T_c} \frac{\pi \phi}{\theta}$$

Indicando adesso con $z_c = \frac{p_c v_c}{RT_c}$ il valore del coefficiente di comprimibilità nel punto critico, otteniamo che $z = z_c \frac{\pi \phi}{\theta}$. Dato che z_c dipende chiaramente dalla sostanza considerata, è evidente che anche z viene ad avere la stessa dipendenza.

Questa piccola difficoltà si può aggirare utilizzando, al posto del volume specifico ridotto, il cosiddetto *volume specifico ridotto ideale*. I grafici sperimentali mostrano infatti che, mentre z_c dipende dalla sostanza considerata, il prodotto ϕz_c non dipende più dalla sostanza, ma risulta funzione solo di π e θ : analiticamente, si ha infatti, da $z = z_c \frac{\pi \phi}{\theta}$, che $z_c \phi = z \frac{\theta}{\pi}$ e, avendo detto prima che risulta $z = f(\pi, \theta)$, abbiamo che

$$z_c \phi = \frac{\theta}{\pi} f(\pi, \theta) = g(\pi, \theta)$$

Alla quantità $\phi' = z_c \phi$ si dà il nome di **volume specifico ridotto ideale**: è possibile tracciare, nel piano (z, π) , curve a $\phi' = \text{cost}$ che risultano indipendenti dalla sostanza, ovviamente nei limiti entro cui risulta $z = f(\pi, \theta)$. La conseguenza di ciò è che, nella legge degli stati corrispondenti, come parametri ridotti bisogna considerare la pressione ridotta, la temperatura ridotta ed il volume specifico ridotto ideale.

CRITERI PER LA VALUTAZIONE DEL COMPORTAMENTO DA GAS PERFETTO

In generale, ricordiamo che, per valutare se un gas reale ha comportamento da gas perfetto nei limiti della approssimazione fissata, non è sufficiente calcolare sperimentalmente il coefficiente di comprimibilità e verificare se esso valga 1 oppure no. Infatti, *per avere idealità anche in presenza di $z=1$, deve accadere che l'entalpia e l'energia interna risultino funzioni solo della temperatura*.

Quindi, anche nel caso di $z=1$, è necessario calcolare i discostamenti di u e di h al fine di verificare se essi risultino trascurabili. Questa circostanza si verifica senz'altro quando $\pi \rightarrow 0$.

Per alcune sostanze, tra le quali citiamo l'ossigeno, l'azoto e l'idrogeno, ciò si verifica senz'altro per pressioni inferiori a 10 atm e per temperatura non inferiori alla temperatura ambiente: di conseguenza, in tali condizioni termodinamiche, non è necessario calcolare il coefficiente z ed i discostamenti di u ed h .

Autore: **SANDRO PETRIZZELLI**
e-mail: sandry@iol.it
sito personale: <http://users.iol.it/sandry>
succursale: <http://digilander.iol.it/sandry1>