

RAPPRESENTAZIONE GRAFICA DEGLI STATI FISICI DELLA MATERIA

I vari stati fisici della materia vengono tradizionalmente rappresentati in forma grafica in un diagramma chiamato **SUPERFICIE (p, v, T)**, che rappresenta la superficie tridimensionale nello spazio. Conoscendo i valori di almeno due grandezze intensive e considerando diversi stati di equilibrio è possibile realizzare un diagramma termodinamico che avrà in ascissa i valori della temperatura, in ordinata il volume specifico e sull'asse z la pressione. Si ottiene una superficie più o meno complessa che rappresenta i vari stadi di equilibrio del sistema. Non possono esistere stati di equilibrio al di fuori di questa superficie.

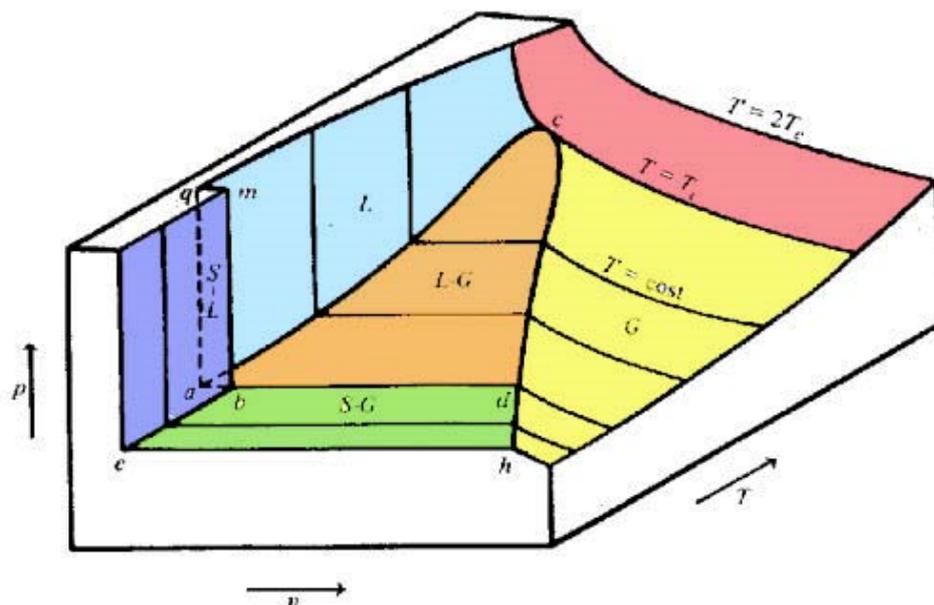


Figura 1 - Diagramma (p, v, T) dell' acqua.

Definiamo quindi un sistema di assi cartesiani ortogonali, su ognuno dei quali vengono riportati i valori di p , v e T , a cui corrisponde un punto nel grafico; unendo poi tutti i punti si ottiene (per ogni sostanza chimicamente pura) una superficie su cui ogni punto corrisponde ad un particolare stato fisico di equilibrio del sistema.

Sulla superficie (p , v e T) si distinguono tre regioni **Solido** (blu), **Liquido** (azzurro) e **Gas** (giallo, detto anche Aeriforme), caratterizzate dalla presenza di una sola fase. Oltre a queste vi sono regioni di transizione in cui sono presenti due fasi in equilibrio: **S-L** (tratteggiata), **S-G** (verde), **L-G** (arancione). La compresenza di tutte e tre le fasi si ha invece sulla linea del **punto triplo** (T). In particolare, la regione in cui esiste lo stato di equilibrio liquido – gas (arancione) è delimitata dalla curva “a campana”, chiamata **CURVA di ANDREWS**.

A temperatura (e pressione) molto elevata, al di sopra del culmine della Curva di Andrews (detto “punto critico”) non avvengono più cambiamenti di fase visibili (non c'è più differenza fra fase liquida e gassosa). Siamo nella regione rossa, detta “fluido supercritico”. Assistiamo quindi a un cambiamento di fase dallo stato liquido a quello gassoso senza ebollizione (come nelle centrali elettriche in cui uno scambiatore di calore porta l'acqua liquida ad una pressione talmente alta da trasformarla in vapore).

A temperature ancora più elevate (sempre nell'area rossa, al limite superiore del diagramma) si vedono curve isoterme continue che corrispondono a delle curve tipo $pV = \text{costante}$, perché ci troviamo nella regione dei gas perfetti e di conseguenza tali curve rispondono alla **LEGGE DEI GAS PERFETTI, che interconnette p , v , T :**

$$p \cdot v = R \cdot T$$

$$p \cdot V = n \cdot R_0 \cdot T$$

$$p \cdot V = M \cdot R \cdot T$$

Esiste un' isoterma speciale chiamata **ISOTERMA CRITICA**, che separa i vapori (giallo, vapore saturo, arancione, vapore surriscaldato) dai gas. E' necessario quindi chiarire la differenza fra vapore e gas: è una distinzione basata unicamente sulla temperatura del punto critico (C), essendo entrambi aeriformi non differiscono per lo stato di aggregazione. Se la temperatura è minore di quella critica si parla di vapore, se la temperatura è superiore si parla di gas. La temperatura critica è una soglia che ci dice che per ogni aeriforme è possibile il passaggio allo stato liquido, se sottoposto a adeguata pressione, solo se si trova ad una temperatura ad essa inferiore. In caso contrario non c'è distinzione fra fase liquida e fase aeriforme.

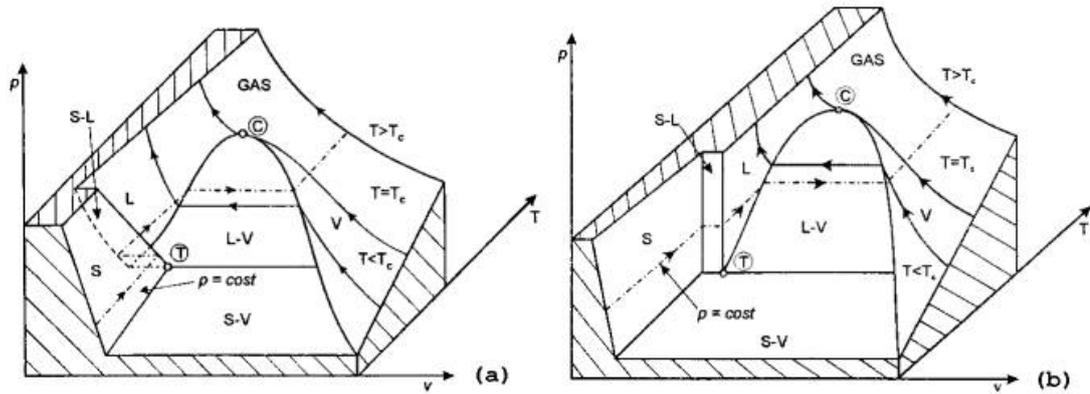


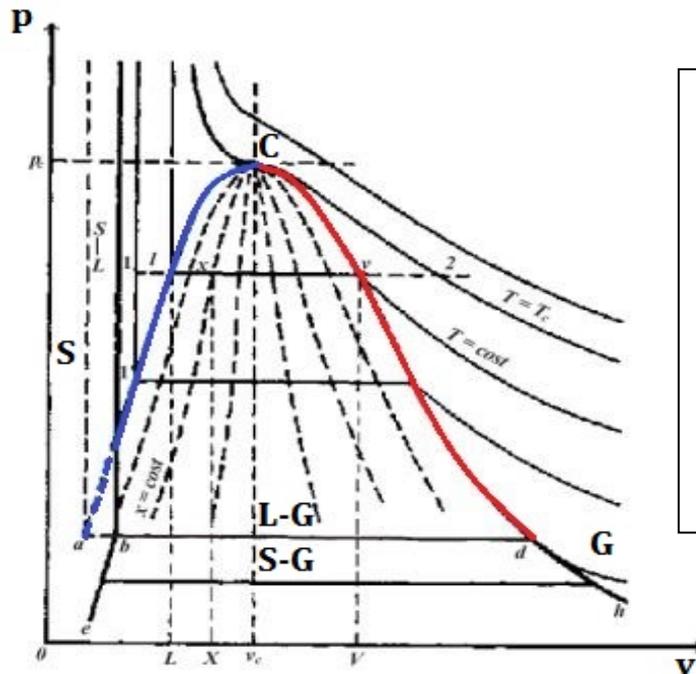
Figura 2- Diagramma collinare per una sostanza che come l'acqua diminuisce di volume durante la fusione (a) o che aumenta di volume (b).

Il grafico dell'acqua differisce da quello delle altre sostanze per il comportamento che ha durante la fusione. La maggior parte delle sostanze durante il processo di liquefazione aumenta il proprio volume specifico (Fig.2b), mentre l'acqua lo diminuisce (Fig.2a). Il comportamento dell'acqua è invece uguale a quello delle altre sostanze nel passaggio dal liquido all'aeriforme, dove si ha sempre un aumento di volume.

Per una migliore comprensione si è soliti proiettare il grafico (p,v,T) su di un piano. Si ottengono i diagrammi (p,v) o (p,t).

Diagramma (p,v)

Proiettando il diagramma in direzione delle temperature otteniamo un grafico dalla caratteristica forma a campana che avrà in ascissa il volume specifico e in ordinata la pressione.



La **curva limite inferiore** corrisponde alla linea blu **ac**

mentre

la **curva limite superiore** coincide con la linea rossa **cd**.

Figura 3- Diagramma p v

Consideriamo il punto critico, cioè il punto dove si incontrano la curva limite inferiore e quella superiore.

In corrispondenza del punto C vi è una isoterma particolarmente importante: l'isoterma critica. Il punto C si chiama punto critico e rappresenta la massima temperatura a cui la sostanza può trovarsi nella fase liquida, al di sopra di questa temperatura, la sostanza si può trovare solo in stato gassoso.

Essa corrisponde per ogni sostanza ad un volume specifico critico v_c e ad una pressione critica p_c . Da un punto di vista geometrico, l'isoterma critica corrisponde alla massima temperatura per cui l'isoterma presenta un flesso, ed è l'unica temperatura in corrispondenza della quale si ha un flesso a tangente orizzontale. A temperature superiori al triplo di quella del punto critico le isoterme si comportano come i gas perfetti.

L'equilibrio tra liquido e vapore è rappresentato sul diagramma di Andrews da una regione delimitata da una curva a campana. All'interno della campana di Andrews, al diminuire del volume non si hanno variazioni apprezzabili di pressione; come si vede dalla figura, l'isoterma diventa una retta orizzontale tra i punti M ed N. Nel punto M si ha poi un brusco incremento della pressione, che può tendere a un valore infinito senza diminuzione apprezzabile del volume: ciò indica che non si può comprimere ulteriormente il liquido.

Il termine vapore viene utilizzato quando una sostanza che si trova nello stato aeriforme è al di sotto della temperatura critica, mentre si usa il termine gas per indicare la stessa sostanza a temperatura maggiore della temperatura critica.

Per ogni temperatura esiste una pressione di equilibrio liquido vapore, che chiamiamo **pressione di saturazione** ed è tabellata. Quando la pressione del vapore è pari alla pressione di saturazione abbiamo vapore saturo. La temperatura è vincolata dalla pressione.

A temperatura elevata (almeno tre volte quella del punto critico) le isoterme si comportano come i gas perfetti e quindi seguono la legge:

$$p \cdot v = R \cdot T \quad \text{in cui } p \cdot v \text{ è costante, se } T = \text{cost}$$

Nel campo dei vapori saturi, invece (cioè sotto la campana di Andrews) bisogna usare una tabella che definisce la corrispondenza fra temperatura e pressione, e consente anche di determinare le altre grandezze termofisiche specifiche: volume specifico, entalpia specifica, energia interna specifica, entropia specifica.

| Temperatu | | Pressione | | | Entalpia specifica | | | Entropia specifica | | | Volume specifico | |
|-----------|-----------|-----------|----------|----------|--------------------|------------|--------|--------------------|-----------|-----------|------------------|--|
| T | Pressione | Hl | Hd | Hv | Sl | Sd | Sv | VI | Vd | Vv | | |
| °C | Bar | kJ/kg | kJ/kg | kJ/kg | kJ/kgK | kJ/kgK | kJ/kgK | mc/kg | mc/kg | mc/kg | | |
| 0 | 0.006228 | 0 | 2500.776 | 2500.776 | 0 | 9.1544 | 9.1544 | 0.0010001 | 206.299 | 206.3 | | |
| 1 | 0.006695 | 4.229 | 2498.264 | 2502.45 | 0.0155 | 9.1126 | 9.1281 | 0.0010001 | 192.599 | 192.6 | | |
| 2 | 0.007193 | 8.415 | 2496.17 | 2504.544 | 0.0406 | 9.0611 | 9.1017 | 0.0010001 | 179.899 | 179.9 | | |
| 3 | 0.007724 | 12.644 | 2493.658 | 2506.218 | 0.0456 | 9.0301 | 9.0757 | 0.0010001 | 168.199 | 168.2 | | |
| 4 | 0.008289 | 16.831 | 2491.565 | 2508.312 | 0.0611 | 8.9887 | 9.0498 | 0.0010001 | 157.299 | 157.3 | | |
| 5 | 0.008891 | 21.06 | 2489.053 | 2509.987 | 0.0762 | 8.948 | 9.0242 | 0.0010001 | 147.199 | 147.2 | | |
| 6 | 0.009532 | 25.246 | 2486.541 | 2511.661 | 0.0913 | 8.9074 | 8.9987 | 0.0010001 | 137.799 | 137.8 | | |
| 7 | 0.01021 | 29.433 | 2484.447 | 2513.755 | 0.1063 | 8.8673 | 8.9736 | 0.0010001 | 129.099 | 129.1 | | |
| 8 | 0.010932 | 33.662 | 2481.935 | 2515.429 | 0.1214 | 8.827 | 8.9484 | 0.0010002 | 120.999 | 121 | | |
| 9 | 0.011699 | 37.849 | 2479.842 | 2517.523 | 0.1365 | 8.7872 | 8.9237 | 0.0010003 | 113.399 | 113.4 | | |
| 10 | 0.012513 | 42.035 | 2477.33 | 2519.198 | 0.1511 | 8.7484 | 8.8995 | 0.0010004 | 106.399 | 106.4 | | |
| ... | | | | | | | | | | | | |
| 370 | 210.54 | 1390.2 | 452.6 | 2342.8 | 41108 | 0.00007036 | 4.8144 | 0.0022136 | 0.0027592 | 0.0049728 | | |
| 371 | 213.06 | 1910.5 | 407.4 | 2317.9 | 41414 | 0.00006324 | 4.7738 | 0.0022778 | 0.0024455 | 0.0047233 | | |
| 372 | 215.62 | 1935.6 | 351.4 | 2287 | 41794 | 0.00005446 | 4.724 | 0.0023636 | 0.0020753 | 0.0044389 | | |
| 373 | 218.2 | 1970.5 | 273.5 | 2244 | 42326 | 0.00004233 | 4.6559 | 0.0024963 | 0.0015877 | 0.004084 | | |
| 373.5 | 219.5 | 1997 | 215.2 | 2212.2 | 42730 | 0.00003328 | 4.6058 | 0.0026079 | 0.0012372 | 0.0038451 | | |
| 374 | 220.81 | 2046.7 | 109.5 | 2156.2 | 43493 | 0.00001692 | 4.5185 | 0.0028427 | 0.0006232 | 0.0034659 | | |
| 374.15 | 221.2 | 2107.4 | 0 | 2107.4 | 44429 | 0 | 4.4429 | 3.17E-07 | 0 | 3.17E-07 | | |

Questa tabella "nasconde" anche il calore latente di vaporizzazione r, infatti lo otteniamo guardando la colonna dell' entalpia differenziale Hd.

I cambiamenti di stato fra liquido e vapore avvengono gradualmente, ciò che cambia è il volume specifico della miscela in base alle percentuali di acqua e vapore presenti. Al fine di riuscire a determinare le percentuali di liquido e aeriforme è opportuno introdurre la grandezza **titolo**. Il **titolo** (x) è dato dal rapporto fra la massa di vapore e la massa totale, ossia la somma della massa del vapore e della massa del liquido.

x = titolo del vapore

$$x = \frac{M_{vap}}{M_{vap} + M_{Liq}} \quad [0...1]$$

Assume valore 0 quando sono sulla curva limite inferiore (blu) e 1 quando sono sulla curva limite superiore (rossa).

Il titolo in pratica ci dice quanta frazione del vapore è in forma gassosa, la frazione non gassosa (frazione liquida) è chiamata comunque anch'essa vapore, l'intera massa è chiamata vapore saturo (composta di vapore in forma liquida e vapore in forma gassosa).

Di fatto il titolo varia linearmente in funzione del volume specifico:

$$v(x) = v(L) + x \cdot (v_{Vap} - v_{Liq}) = v_{Liq} + x \cdot v_{diff}$$

Analogamente al volume specifico, all'interno di questa zona dei vapori saturi siamo in grado di calcolare tutte le grandezze specifiche (cioè riferite all'unità di massa di fluido) in funzione del titolo x , conoscendo dalla tabella i valori della proprietà specifica riferita alla sola fase liquida (pedice l) ed il valore della proprietà "differenziale" (pedice d , pari alla differenza fra valore del vapore saturo secco e del liquido):

- **volume specifico:** $v(x) = v_l + x \cdot v_d$
- **energia interna specifica:** $u(x) = u_l + x \cdot u_d$
- **entropia specifica:** $s(x) = s_l + x \cdot s_d$
- **entalpia specifica:** $h(x) = h_l + x \cdot h_d$

dove v_d , u_d , s_d e h_d rappresentano rispettivamente volume specifico, energia interna specifica, entropia specifica ed entalpia specifica differenziali.

Diagramma (p,t)

E' possibile proiettare il diagramma tridimensionale anche nella direzione del volume specifico, in questo caso si ottiene un grafico che avrà in ascissa la temperatura e in ordinata la pressione.

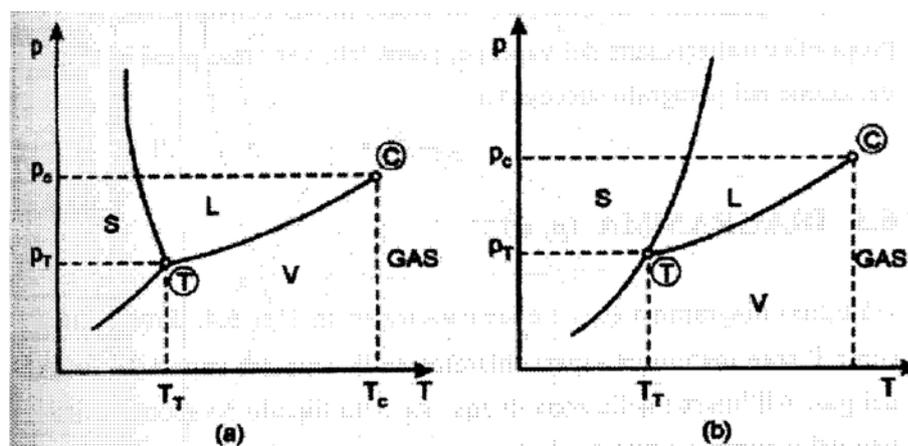


Figura 4 - Diagrammi pressione-temperatura per sostanze che si comportano come l'acqua (a) o come la maggior parte delle altre sostanze (b).

Nel diagramma sono individuabili **tre zone** che rappresentano le regioni di stabilità per i tre stati di aggregazione. **Le linee che separano le tre regioni sono dette curve di equilibrio e indicano l'equilibrio fra due differenti stati.** Il grafico dell'acqua differisce da quello di altre sostanze pure. La pendenza della curva di equilibrio solido-liquido verso l'asse delle ordinate (pendenza negativa) è tipica dell'acqua (Fig.4a) e di quelle sostanze che durante la solidificazione aumentano di volume. Tutte le altre sostanze hanno una curva di equilibrio solido-liquido con pendenza positiva (Fig.4b).

Le tre curve di equilibrio si incontrano nel punto triplo (T) dove per la compresenza di tutte e tre le fasi non ci sono gradi di libertà e pressione, volume specifico e temperatura sono determinate in modo univoco. Il punto triplo, così come il diagramma di stato, è caratteristico per ogni sostanza e

dipende dalle forze attrattive che si stabiliscono fra le particelle della materia. Nel caso dell'acqua il punto triplo si trova ad una temperatura **T=0.001 °C** e a una pressione di **p=611 Pa**. Operativamente si può raggiungere questo punto solo operando in laboratorio. Un altro punto caratteristico è il **punto critico (C)**, la cui temperatura serve come soglia per distinguere i vapori dai gas.

| Sostanza | T (K) | p (kPa) |
|------------------|--------------|----------------|
| Acetone | 192.4 | 120 |
| Acido cloridrico | 156.96 | 13.9 |
| Acqua | 273.16 | 0.6117 |
| Ammoniaca | 195.40 | 6.076 |
| Azoto | 63.18 | 12.6 |

Punto triplo di alcune sostanze



BREVE INTRODUZIONE DI CHIMICA



La materia è fatta di atomi. L'atomo è la più piccola parte di un elemento che ne conserva le caratteristiche chimiche e fisiche. L'atomo è costituito da piccolissime particelle (particelle sub-atomiche): protoni con carica positiva (+1), elettroni con carica negativa (-1) e neutroni con carica neutra (0). I protoni e i neutroni costituiscono il nucleo dell'atomo e gli elettroni si trovano a distanza molto elevata dal nucleo. In questo modo gli orbitali che hanno carica negativa sono attratti dal nucleo che è caricato positivamente ed è tenuto compatto dai neutroni.

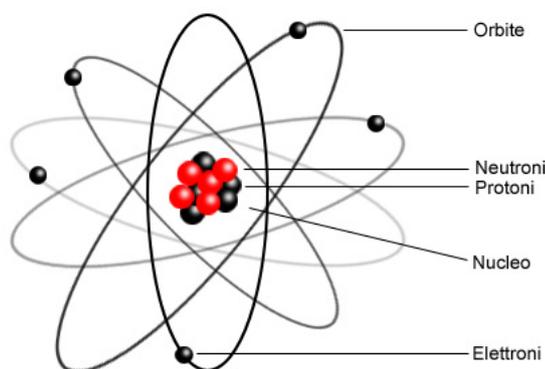


Figura 5 - Schema di un atomo

L'ordine di grandezza delle masse è

- protone: $1,673 \cdot 10^{-27}$ kg
- neutrone: $1,675 \cdot 10^{-27}$ kg
- elettrone: $9,11 \cdot 10^{-31}$ kg

La carica dell'elettrone è uguale (e di segno contrario) alla carica del protone. Tutti gli elementi finora noti sono ordinati nella tavola periodica degli elementi in ordine di peso atomico crescente, mettendo in colonna quelli aventi proprietà chimiche simili. Nella tavola periodica viene indicato il numero di protoni dell'elemento, che si indica con **Z**. Con **N** viene indicato invece il numero dei nucleoni, cioè il numero dei protoni sommato al numero dei neutroni. La massa di un atomo (massa atomica) è all'incirca proporzionale al numero dei nucleoni **N**. L'atomo normalmente è neutro e assume carica nelle reazioni chimiche.

In natura vi sono 95 elementi chimici, si sale a 100 e oltre se si considerano anche gli atomi "artificiali" ottenuti in laboratorio.

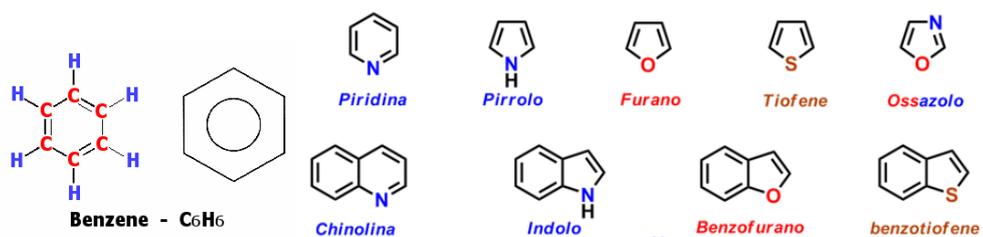


Figura 7 - esempi di idrocarburi ciclici

Esistono anche molecole costituite da un solo elemento chimico, ad esempio la molecola di ossigeno (O_2) è composta di due atomi di ossigeno legati fra loro.

MOLI, MASSA ATOMICA E MASSA MOLARE

Per misurare la quantità delle sostanze chimiche si usa la mole (o meglio, nel SI, la chilomole).

1 mole di sostanza = $6,02 \times 10^{23}$ molecole di quella sostanza.

1 kmole = $1000 \cdot (6,02 \times 10^{23})$ molecole

dove $6,02 \times 10^{23}$ è il
numero di Avogadro N_A

Definizione operativa di kmol è: numero di molecole contenute in 12 kg di carbonio 12.

Numericamente la massa molare μ di una sostanza si ottiene esprimendo in kilogrammi la massa di 1 kmol di tale sostanza.

Essa può venire calcolata dalla somma delle masse atomiche degli atomi che compongono la molecola di tale sostanza (i valori di massa atomica sono riportati sulla tavola periodica, e sono circa uguali al valore di N).

Per esempio nell'acqua (molecola H_2O) la massa molare è data da:

massa atomica dell'idrogeno = 1 kg/kmol

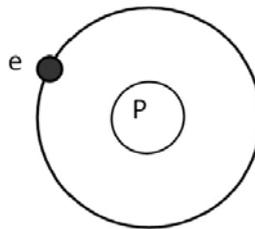


Figura 8 - schema dell' atomo di idrogeno

sommata alla massa atomica dell'ossigeno = 16 kg/kmol

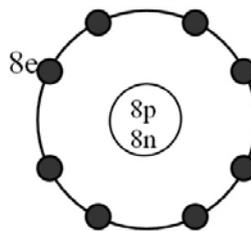


Figura 9 - schema dell' atomo di ossigeno

quindi la massa molare dell'acqua è:

$$\mu_{H_2O} = 16 + 1 + 1 = 18 \text{ kg/kmol}$$

Per l'ossigeno (Gas biatomico, O_2) la massa molare è

$$\mu_{O_2} = 16 + 16 = 32 \text{ kg/kmol}$$

Per l'azoto (Gas biatomico, N_2) la massa molare è

$$\mu_{N_2} = 14 + 14 = 28 \text{ kg / kmol}$$

Per l'aria (4/5 di N₂, 1/5 di O₂) la massa molare è

$$\mu_{aria} = 29 \text{ kg / kmol}$$

quindi una kilomole di ossigeno ha una massa di 32 kg.

Domanda: quante kmol di ossigeno abbiamo in una massa di 10 kg?

$$\text{N}^\circ \text{ di kilomoli: } n = \frac{M}{\mu} = \frac{10 \text{ kg}}{32 \text{ kg / kmol}} = 0.3125 \text{ kmol}$$

La conoscenza del numero di moli n è fondamentale per usare l'equazione dei gas perfetti:

$$p \cdot V = n \cdot R_0 \cdot T$$

Nel caso si voglia invece usare direttamente la massa M in tale equazione, allora occorre usare la costante "particolare" del gas, R , al posto della costante "universale", $R_0=8314 \text{ J/(kmol}\cdot\text{K)}$:

$$R = \frac{R_0}{\mu} \Rightarrow p \cdot V = M \cdot R \cdot T$$

Ad esempio:

$$R_{aria} = \frac{R_0}{\mu_{aria}} = \frac{8314}{29} = 287 \text{ J / (kg} \cdot \text{K)}$$

$$R_{acqua} = \frac{R_0}{\mu_{acqua}} = \frac{8314}{18} = 462 \text{ J / (kg} \cdot \text{K)}$$