

Gli stati di aggregazione della materia

La materia che ci circonda è composta da aggregati di particelle (atomi o molecole). A seconda della distanza tra le particelle e della libertà di movimento che esse godono le une rispetto alle altre, la materia si presenta in tre diversi stati di aggregazione: lo stato **solido**, lo stato **liquido** e lo stato **aeriforme**. In determinate condizioni di temperatura e pressione la materia può cambiare stato di aggregazione, assumendo diverse caratteristiche chimico- fisiche. Tutti i possibili cambiamenti di stato sono riportati nello schema seguente (fig.1):

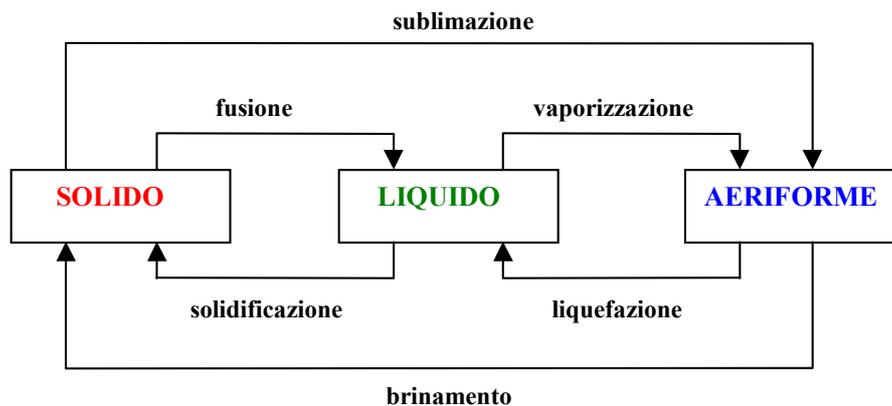


fig.1 - Passaggi di stato

Fornendo calore ad una sostanza si accresce l'energia cinetica delle sue particelle, le quali possono così vincere le forze di coesione e passare, nella maggior parte dei casi, a stati di aggregazione a minore densità (**solido** \square **liquido** \square **aeriforme**). Sottraendo invece calore, si sottrae energia cinetica alle particelle, favorendo così il passaggio a stati di aggregazione a maggiore densità (**aeriforme** \square **liquido** \square **solido**).

Il modo più semplice per studiare dal punto di vista termodinamico i cambiamenti di stato di aggregazione è quello di considerare un sistema chiuso chimicamente omogeneo. Ma cos'è un sistema chiuso chimicamente omogeneo? E' innanzitutto un sistema chiuso, cioè un sistema che scambia con l'ambiente esterno solo calore e lavoro, mantenendo la propria massa costante, ma è anche un sistema in cui sono presenti sostanze chimicamente pure, quali per esempio l'acqua, l'alcool, l'azoto o l'ossigeno. Un sistema chimicamente omogeneo può essere a una sola fase (o solida, o liquida, o aeriforme) o a più fasi (solida-liquida, liquida-aeriforme, solida-aeriforme), il tutto al variare di 3 grandezze termodinamiche:

p \Rightarrow pressione assoluta [Pa]

v \Rightarrow volume specifico ovvero V_{TOT} / M_{TOT} [m³/kg]

T \Rightarrow temperatura assoluta [K]

Conoscendo i valori di queste tre grandezze è possibile definire lo stato termodinamico del sistema, ma è anche possibile ricavare da esse altre proprietà termodinamiche come l'energia interna, l'entalpia e l'entropia che non sono direttamente misurabili.

Diagrammi termodinamici

Considerato un sistema chimicamente omogeneo e chiuso è possibile riportare i suoi valori di pressione, temperatura e volume specifico in un sistema di assi cartesiani XYZ. Si ottiene così il diagramma termodinamico del sistema, che è rappresentato da una superficie di complessità variabile i cui punti rappresentano ciascuno un determinato stato termodinamico (fig. 2).

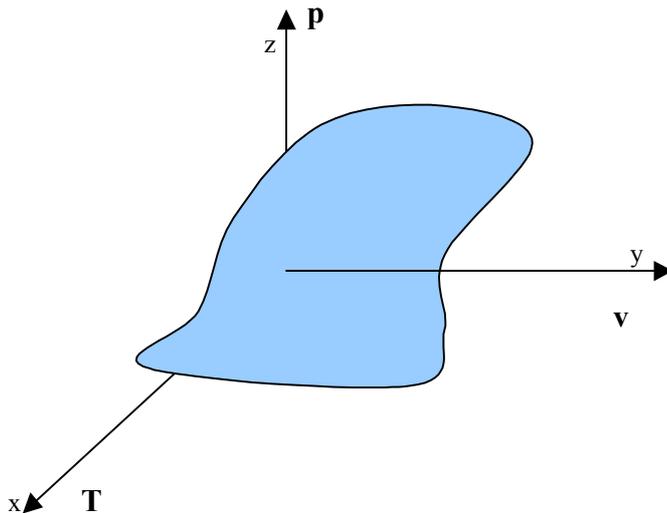


fig. 2 - Diagramma p-T-v

In un sistema chimicamente omogeneo le grandezze p , T , v sono legate da una relazione chiamata **funzione di stato**, che ne limita l'indipendenza. Conoscendo il numero delle grandezze indipendenti e il loro valore è possibile ricavare tramite questa relazione le grandezze dipendenti. Il numero delle grandezze indipendenti (o gradi di libertà) in un sistema termodinamico si ricava tramite la **legge di Gibbs**.

La legge di Gibbs

Se definiamo con

- $P \Rightarrow$ n° delle grandezze indipendenti (che possono assumere un qualsiasi valore)
 - $M \Rightarrow$ n° dei componenti chimici del sistema
 - $F \Rightarrow$ n° delle fasi presenti nel sistema
- abbiamo che

$$P = M + 2 - F \quad (1)$$

Facciamo alcuni esempi.

Esempio 1

Calcolare i gradi di libertà di un sistema chimicamente omogeneo e chiuso costituito da vapore d'acqua.

In questo caso:

$M=1$ perché il sistema è costituito da sola acqua

$F=1$ perché c'è una sola fase

Da ciò abbiamo che $P = 1 + 2 - 1 = 2$. Quindi il numero delle grandezze termodinamiche indipendenti sono due e la terza dipenderà da queste due. Da ciò deriva che nota sul diagramma termodinamico una coppia $p-v$ o $v-T$ o $p-T$ è possibile ricavare la terza grandezza.

Esempio 2

Calcolare i gradi di libertà di un sistema chimicamente omogeneo costituito da ghiaccio che si sta sciogliendo.

In questo caso:

$M= 1$

$F= 2$ perché le fasi del sistema sono due

Da ciò abbiamo che $P = 1 + 2 - 2 = 1$. Quindi conoscendo il valore di una grandezza è possibile determinare le altre due.

In questi due esempi abbiamo considerato come sostanza costituente il sistema l'acqua in due stati di aggregazione diversi. Proprio per le sue buone caratteristiche termodinamiche, tra i diagrammi $p-T-v$ di tutti i liquidi, quello dell'acqua si presta ad un'analisi più approfondita.

Proprietà termodinamiche (p, v, T)

I legami matematici che si instaurano tra queste grandezze danno luogo alle cosiddette equazioni di stato. Dalla formula di Gibbs segue che se $C=1$ e $F=1$ la varianza $V=2$. Allora in queste equazioni solo 2 variabili sono indipendenti: la terza è individuata univocamente dalle altre due. Molte volte però, a causa di calcoli eccessivamente complessi, non si riesce a determinare la terza grandezza. In nostro aiuto ci vengono le tabelle e i grafici.

Oltre le tre grandezze fondamentali p, v, T , risultano essere utilissime anche la entalpia specifica h , l'energia interna specifica u e l'entropia specifica s .

Grafici

Nella pagina seguente sono rappresentati i più utilizzati grafici in due dimensioni:

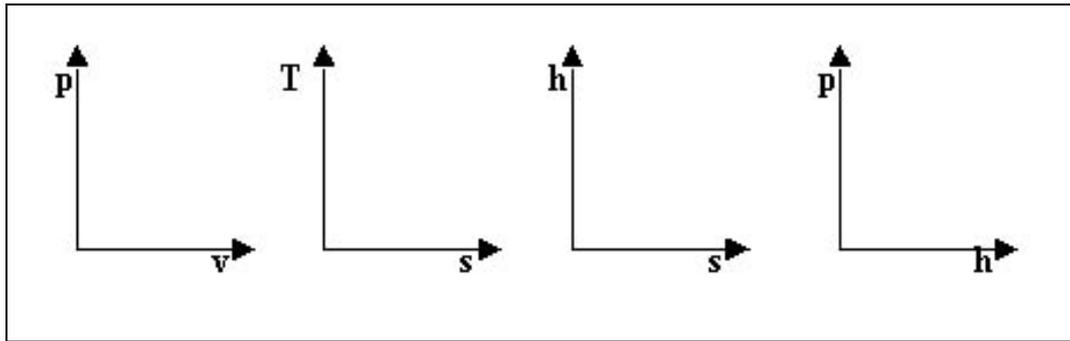


Fig.1 Principali grafici bidimensionali utilizzati.

Con queste quattro caratteristiche si possono descrivere i comportamenti di qualsiasi sostanza che si trovi allo stato puro (cioè costituita da elementi chimicamente puri). Ciascuno di questi quattro grafici è il risultato della proiezione sugli assi corrispondenti di un grafico 6-dimensionale (p, v, t, u, h, s).

Equilibrio L-V

Utilizziamo il diagramma $p \times v$ seguente, che verrà visto in dettaglio nella lezione XI, per introdurre i concetti relativi ai vapori.

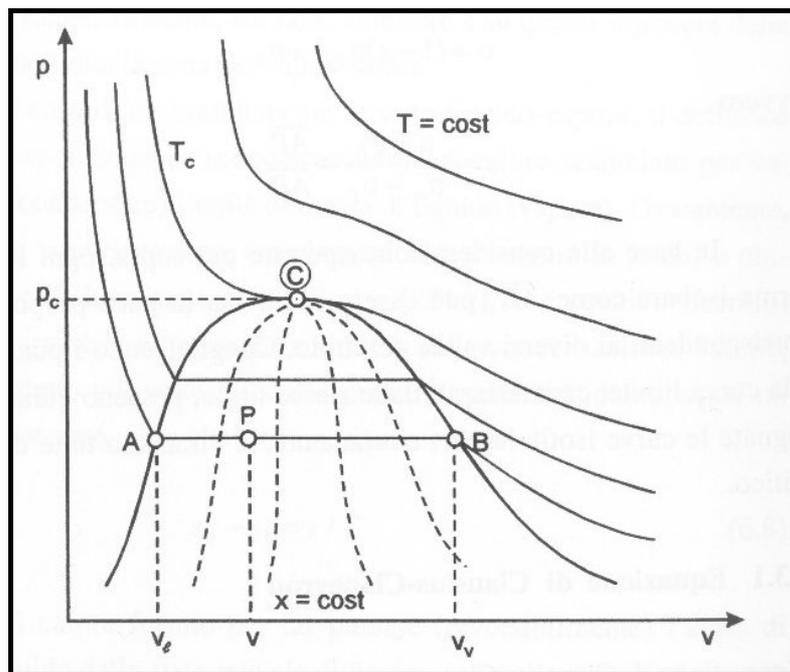


Fig.5 Diagramma (p, v) con, in tratteggiato, le curve a titolo costante.

Si può notare con chiarezza che l'isoterma fondamentale (critica) separa la zona dei vapori da quella dei gas. Al di sopra della temperatura critica vi è completa continuità tra gli stati, in quanto entrambi gli stati liquido e gassoso hanno struttura disordinata. Questa continuità non esiste fra stato liquido e stato solido perché non è possibile trasformare gradualmente uno stato disordinato in uno ordinato.

Sotto la campana, detta campana di Andrews, giacciono gli equilibri L-V, ovvero **vapori saturi**. Una particolarità si ha proprio in questa zona; qui le isobare e le isoterme coincidono. Per maggior

chiarezza si usa introdurre una nuova grandezza, il **titolo**, definita come il rapporto tra la massa del vapore e la massa totale:

$$x = \frac{M_{vap}}{M_{tot}} = \frac{M_{vap}}{M_{liq} + M_{vap}}$$

Da come è definito è facile dedurre che :

- $x(A) = 0$ (perché in questo punto non esiste vapore) \Leftrightarrow **liquido saturo**;
- $x(B) = 1$ (perché in questo punto non esiste liquido) \Leftrightarrow **vapore saturo secco**;

Il titolo è stato introdotto perché esso è una variabile indipendente, mentre sotto la campana di Andrews temperatura e pressione sono tra loro degeneri (l'una individua l'altra), inoltre è molto comodo dal punto di vista dei calcoli; infatti fissato un punto su un generico segmento di isobara/isoterma, il titolo si determina facendo il rapporto tra i due segmenti contigui.

Consideriamo per esempio che :

$$M_{tot} = 1 \text{ Kg}, x = 0,4 \Rightarrow \begin{aligned} M_{liq} &= 1 - x \cdot M_{tot} = 0,6 \text{ Kg} \\ V &= [(1 - x) v_{liq} + x \cdot v_{vap}] \cdot M_{tot} \end{aligned}$$

In realtà è più facile trovare tabellato al posto di v_{vap} , $\mathbf{v_d}$ (**volume specifico differenziale**), definito rispettivamente come la differenza tra i volumi specifici del vapore e del liquido.

$$\text{Quindi fissato un punto generico } w \Rightarrow v(w) = v_{liq} + x \cdot v_d$$

In generale le grandezze termodinamiche che si possono trovare sulle tabelle sono le seguenti: $\mathbf{T, p, v_l, v_d, u_l, u_d, h_l, h_d, s_l, s_d}$. Tra poco ci accorgeremo che grazie ad alcune relazioni, ci serviranno solo alcune di queste grandezze per delineare lo stato di equilibrio L-V.

L' entalpia specifica differenziale $\mathbf{h_d}$ è definita come la quantità di calore che è necessario fornire ad 1Kg di liquido per farlo diventare 1Kg di vapore. Scriviamo il 1° principio della termodinamica nelle due forme che conosciamo:

$$\begin{aligned} u_2 - u_1 &= q - p \cdot \Delta v \\ h_2 - h_1 &= q + v \cdot \Delta p = q \quad (p = \text{cost.}) \end{aligned}$$

La grandezza $\mathbf{h_d}$ prende il nome di **calore latente di vaporizzazione** e si indica con \mathbf{r} .

Per quando riguarda $\mathbf{s_d}$ non è tabellata perché la si può ricavare dalla seguente relazione:

$$s_d = \int_1^2 \frac{dq}{T} = \frac{r}{T}$$

Solitamente $\mathbf{s_l}$ è tabellata al posto di $\mathbf{s_d}$.

Riportiamo lo schema delle relazioni valide per lo studio delle proprietà del vapore saturo:

$$\begin{aligned}v_x &= v_l + x \cdot v_d \\u_x &= u_l + x \cdot (r - p \cdot v_d) \\h_x &= h_l + x \cdot r \\s_x &= s_l + x \cdot (r/T)\end{aligned}$$

Importante è il fatto che nel campo dei liquidi i valori dei calori specifici (a pressione e a volume costante) sono praticamente uguali perciò:

$$c_p = c_v = c_l$$

e quindi:

$$u_l \cong h_l \cong c_l \cdot t \cong c_l \cdot (T - T_0)$$

dove t è espressa in Celsius e $T_0 = 273,15$ K.

Nella fig.5 si possono notare all'interno della curva limite, le curve a titolo costante (quelle tratteggiate).

Vapore surriscaldato

Sono i vapori che si trovano nella zona compresa tra la curva limite superiore e l'isoterma critica. Attenzione che il termine surriscaldato non si riferisce al valore assoluto della temperatura, infatti si possono trovare vapori surriscaldati anche a temperature del tutto ordinarie. Classico esempio è il vapor d'acqua che si trova nell'aria che noi respiriamo: esso è il più delle volte un vapore surriscaldato!

Introduzione alla legge di Dalton

Le proprietà elastiche dei gas e l'esistenza della pressione esercitata da un gas sulle pareti del recipiente che lo contiene avevano suggerito, fin dai tempi di Newton, che i gas fossero composti da particelle in continuo movimento. L'idea era stata sviluppata da Bernoulli intorno al 1740 e infine Joule, nel 1848, era stato in grado di arrivare ad un'espressione per la pressione di un gas contenuto in un dato volume.

Le ipotesi di partenza sono le seguenti:

- 1- *Un gas è costituito da molecole uguali, in moto continuo e disordinato.*
- 2- *Gli urti tra molecole e tra molecole e pareti del contenitore sono elastici, ovvero negli urti tra molecole si conserva sia la quantità di moto che l'energia, mentre nell'uro di una molecola con una parete solo l'energia si conserva.*
- 3- *Non ci sono forze intermolecolari, se non durante gli urti: gli urti sono dovuti cioè a forze repulsive a corto raggio di azione, mentre si assumono trascurabili le forze repulsive agenti tra le molecole. L'energia potenziale interna, quindi, sarà nulla e dunque l'unica forma di energia presente sarà quella dell'energia cinetica.*

- 4- *Le dimensioni delle molecole sono molto piccole rispetto alle distanze medie tra di esse; in altri termini, il volume del gas è trascurabile rispetto a quello del contenitore.*

Sulla base del modello cinetico si è sviluppata, nella seconda metà dell'ottocento, la teoria cinetica dei gas, che permette di arrivare a previsioni sul comportamento dei gas, verificabili sperimentalmente.

E' inoltre importante, per proseguire il discorso, definire esplicitamente cosa si intenda per gas ideale: viene definito come *gas ideale* un sistema le cui coordinate termodinamiche in uno stato di equilibrio obbediscono alla seguente equazione di stato – detta appunto dei gas ideali - :

$$pV = \eta RT$$

In un gas ideale, il prodotto della pressione per il volume è proporzionale al numero di moli e alla temperatura attraverso la costante universale, detta costante dei gas ideali.

Legge di Dalton

Si è dunque detto di come le ipotesi fondamentali della teoria cinetica di un gas ideale siano l'assenza di interazioni tra le molecole del gas, se non durante gli urti, e le dimensioni delle molecole trascurabili rispetto alle distanze medie tra di esse.

Se ora consideriamo una miscela di gas ideali contenuta in un volume V e alla temperatura T, le molecole di ciascun gas si comportano indipendentemente dalle molecole degli altri gas; come conseguenza si ha che la pressione esercitata dalla miscela gassosa sulle pareti del contenitore è data da:

$$p = \frac{RT}{V} \sum_i \eta_i \quad [01]$$

dove $\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_i$ rappresentano il numero di moli di ciascun componente della miscela.

La relazione così trovata, ricavata sperimentalmente da Dalton, è nota come *legge di Dalton*. Questa legge è dunque valida alle stesse condizioni alle quali è valida la legge dei gas ideali: è approssimata a pressioni moderate, ma diventa sempre più accurata quanto più si abbassa la pressione.