

# **approfondimento**

## Fasi e cambiamenti di fase

Gas ideali e gas reali

Teoria cinetica dei gas e conseguenze

Cambiamenti di fase e conservazione della energia

# Gas ideali e gas reali

In un gas ideale:

l'interazione tra le molecole è nulla

il volume proprio delle sue molecole (covolume) è nullo

In un gas reale:

Data la distanza intermolecolare, la interazione tra le molecole è normalmente debole

il volume proprio delle sue molecole (covolume) è normalmente molto più piccolo del volume occupato dal gas

Un gas reale molto rarefatto tende a comportarsi come un gas ideale

# Leggi dei gas ideali

In un gas molto rarefatto l'esperienza mostra che **per una stessa massa di gas:**

$$\begin{array}{lll} V(t) - V_0 = V_0 \alpha T_C & \text{per } P = \text{cost.} & \text{I legge di Gay-Lussac} \\ P(t) - P_0 = P_0 \alpha T_C & \text{per } V = \text{cost.} & \text{II legge di Gay-Lussac} \\ PV = \text{cost.} & \text{Per } T_C = \text{cost.} & \text{Legge di Boyle} \end{array}$$

$T_C$  è la temperatura Celsius

$V_0$  è il volume in condizioni normali (a  $0\text{ C}^\circ$  e a  $1\text{ atm.}$ )

$P_0$  è la pressione a  $0\text{ C}^\circ$  della stessa massa di gas

$\alpha$  è il **coefficiente di dilatazione del gas**

Sperimentalmente si osserva che:

$$\alpha = 1/273.2 \text{ e } \mathbf{non} \text{ dipende dal tipo di gas}$$

è molto più grande dei tipici valori osservati per solidi e liquidi

gas ideali:

Equazione di stato

### 10) Equazione di stato dei gas perfetti

L'equazione di stato dei gas perfetti, che lega pressione, volume e temperatura, si ottiene combinando opportunamente la legge di Boyle e le leggi di Gay-Lussac.

In un diagramma  $p - V$  la legge di Boyle è rappresentata da una iperbole equilatera, mentre le leggi di Gay-Lussac sono due rette parallele agli assi.

Supponiamo di voler portare il gas dalle condizioni iniziali  $p_0, V_0, 0^\circ\text{C}$ , alle condizioni finali  $p, V, t$ . Operiamo tale trasformazione in due tempi, prima passando dal punto 1 al punto 2 della isoterma più bassa, e poi, a pressione costante, dal punto 2 al punto 3. Alla fine del tratto di isoterma

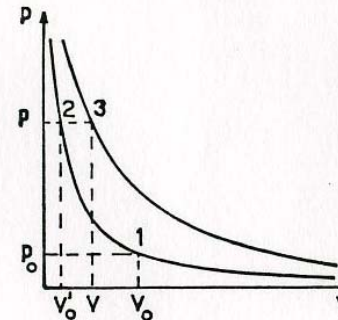


Fig. 52

Dalla legge di Avogadro sappiamo che, in condizioni normali di pressione e temperatura (pressione atmosferica,  $0^\circ\text{C}$ ) una grammolecola (che contiene  $6 \cdot 10^{23}$  molecole del gas ed è data da tanti grammi quant'è il peso molecolare della sostanza) occupa un volume di 22,4 litri.

Supponiamo di avere a che fare con un sistema costituito da  $n$  grammolecole o moli di un certo gas. La (10.3) può essere facilmente posta nella forma

$$pV = \frac{p_0 V_0}{273,2} (273,2 + t) \quad (10.4)$$

Poniamo  $273,2 + t = T$ , che viene detta temperatura assoluta,  $T$  avrà lo zero a  $-273,2^\circ\text{C}$ , e si misurerà in gradi Kelvin ( $^\circ\text{K}$ ).

percorso possiamo scrivere

$$p_0 V_0 = p V' \quad (10.1)$$

mentre per il passaggio dal punto 2 al punto 3 vale la

$$V = V' (1 + \alpha t) \quad (10.2)$$

Sostituendo nella (10.1) si ottiene

$$pV = p_0 V_0 (1 + \alpha t) \quad (10.3)$$

$$\frac{P_0 V_0}{273,2} = \frac{1,012 \cdot 10^5 \cdot 22,4 \cdot 10^{-3}}{273,2} = 8,3 \frac{\text{Joule}}{\text{mole} \cdot ^\circ\text{K}} \quad (10.5)$$

Questo valore è lo stesso per tutti i gas perfetti.

Pertanto, la quantità

$$\frac{P_0 V_0}{273,2}$$

che ha le dimensioni di un lavoro per ogni mole e grado Kelvin, si chiama costante dei gas perfetti.

$$pV = nRT \quad (10.6)$$

è la forma finale della equazione di stato dei gas perfetti.

La (10.6) ci dice che

$$\frac{pV}{T} = nR = \text{cost.}$$

In generale, se una certa massa di gas perfetto è sottoposta ad una trasformazione, il rapporto

$$\frac{pV}{T} = \text{cost.}$$

La legge di Boyle è contenuta in questa relazione come caso particolare.

Per definizione di mole, si ha

$$n \cdot M = m$$

dove  $n$  è il numero di moli,  $M$  il peso molecolare,  $m$  la massa del gas.

Perciò la (10.6) può essere scritta così:

$$pV = \frac{m}{M} RT \quad (10.7)$$

La pressione è allora data da

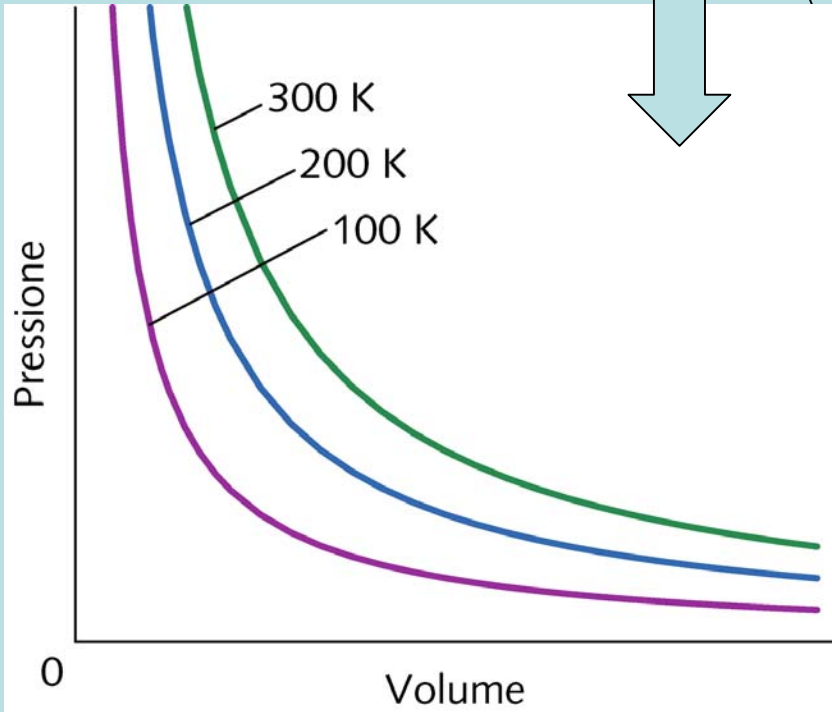
$$p = d \frac{R}{M} T \quad (10.8)$$

dove  $d = \frac{m}{V}$  rappresenta la densità che dalla (10.8) può essere così espressa

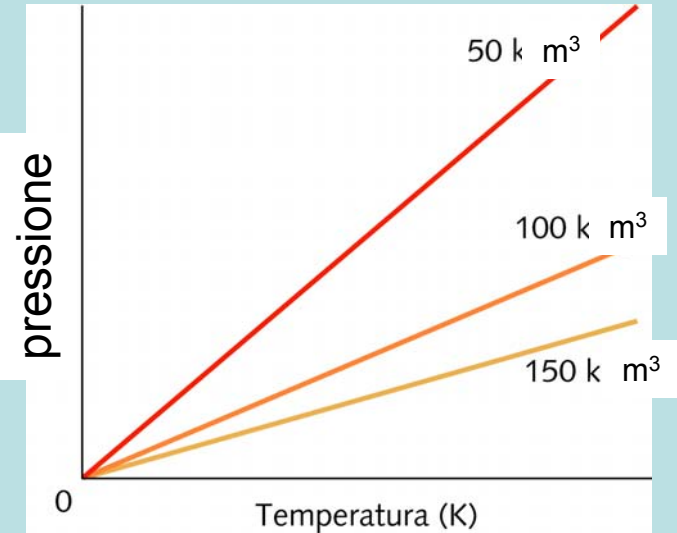
$$d = \frac{pM}{RT} \quad (10.9)$$

$$PV = nRT$$

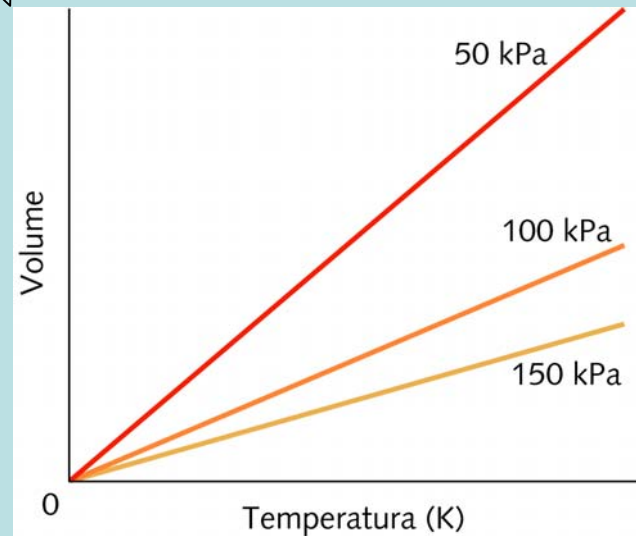
Trasformazioni ...



ISOTERMA



isovolumica



isobara



## gas reali

*Occorre notare che quando si parla di gas reale, ci si riferisce essenzialmente alle correzioni sulla pressione e sul volume che compaiono nell'equazione di stato del gas, come conseguenza del fatto che non è trascurabile l'interazione fra le varie molecole.*

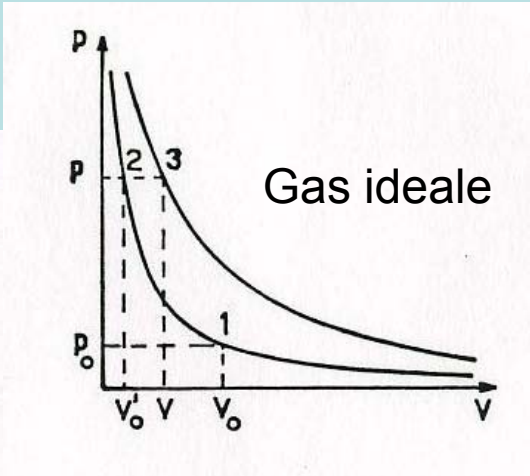
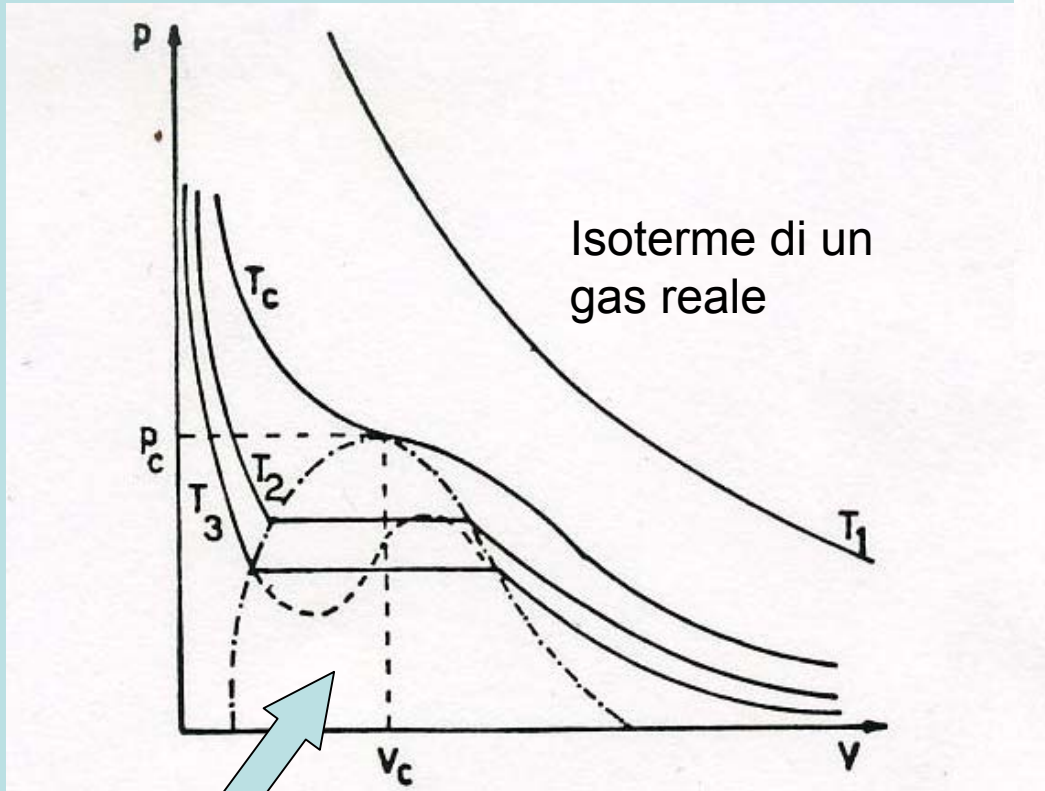
In un gas reale:

Data la distanza intermolecolare, la interazione tra le molecole è normalmente debole, ma non trascurabile

$$\text{Correzione I} \quad P \rightarrow P + a/V^2$$

il volume proprio delle sue molecole (covolume) è normalmente molto più piccolo del volume occupato dal gas ...

$$\text{Correzione II} \quad V \rightarrow V - b$$



Campana di Andrews

Equazione di Van der Waals

$$\left( p + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = n R T$$



gas reali:

osservazioni

Se consideriamo un gas reale e riportiamo la famiglia di isoterme in un diagramma  $p$ - $V$ , osserviamo che esiste una isoterma corrispondente ad una temperatura critica  $T_c$  che è attraversata dalla tangente in un punto (punto di flesso). Al di sopra della isoterma critica, le isoterme sono abbastanza simili ad iperboli equilateri, cioè il comportamento del gas è ancora del tipo di quello che caratterizza un gas perfetto. Al di sotto invece il comportamento è alquanto diverso. Si ha un tratto di curva, a destra, che caratterizza lo stato di vapore, una parte centrale (sotto la «campana» di Andrews, indicata a tratto e punto), dove si ha una trasformazione da vapore a liquido, ed un tratto ripido a sinistra, che caratteriz-

za una fase poco comprimibile, cioè quella liquida. In altre parole la equazione dei gas perfetti non descrive più adeguatamente il comportamento del fluido. In effetti giocano ora un ruolo essenziale il volume proprio delle molecole (chiamato covolume) che ora non è più trascurabile rispetto al volume del sistema, e la sovrappressione in prossimità delle pareti, dovuta al fatto che le forze di coesione vicino alle pareti non si bilanciano, analogamente a quanto visto a proposito della tensione superficiale nei liquidi. Questa forza in eccesso, che agisce su di una singola molecola, sarà tanto più grande quanto più denso è il fluido, cioè è proporzionale alla densità. Ma la pressione è data dalla forza che agisce sulla unità di superficie, per cui sarà tanto più grande per un valore costante della forza agente sulla singola molecola, quanto più denso sarà il gas. La pressione in eccesso in superficie sarà dunque direttamente proporzionale al quadrato della densità, cioè inversamente proporzionale al quadrato del volume. L'equazione dei gas, con i termini correttivi, risulta così scritta:

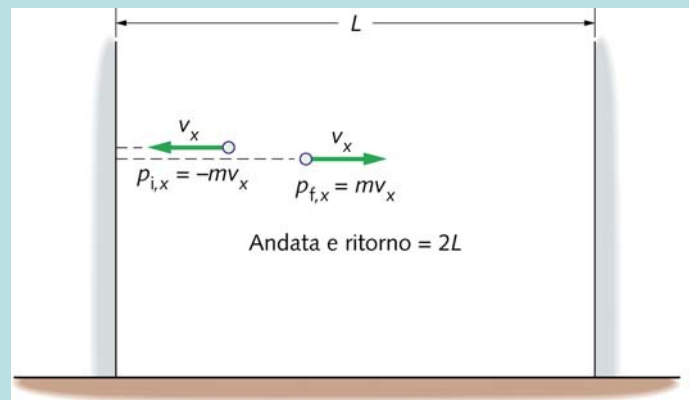
$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right) (V - b) = n R T \quad (17.1)$$

Equazione di Van der Waals

Esiste un **legame** tra le grandezze **macroscopiche** di un gas  
come pressione, volume e temperatura

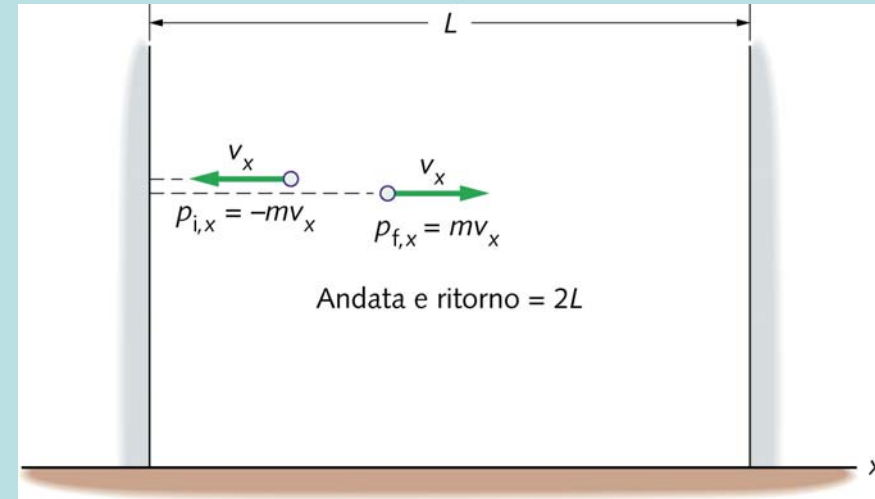
e le grandezze **microscopiche**  
come velocità, posizione delle singole molecole ...

## Teoria cinetica dei gas



# Teoria cinetica

si immagina un gas come un insieme di molecole in moto all'interno di un contenitore di volume  $V$



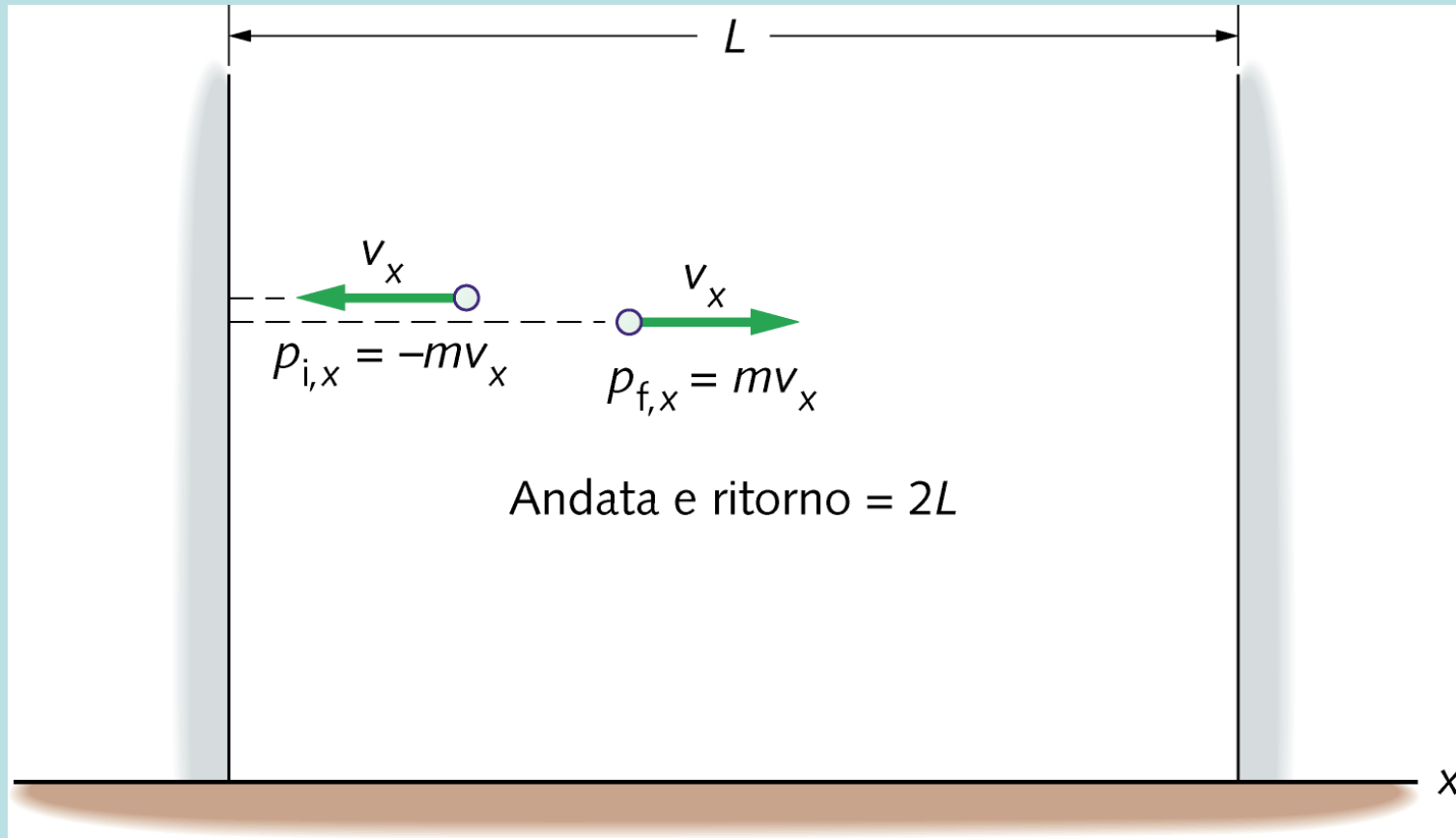
Supponendo che:

Le molecole contenute in  $V$  siano in **numero molto elevato** e siano **identiche**  
ogni molecola abbia massa  **$m$**  e si comporti come un **punto materiale**

Le molecole si muovano di **moto casuale** e obbediscano alle leggi di Newton  
(**moti browniani**)

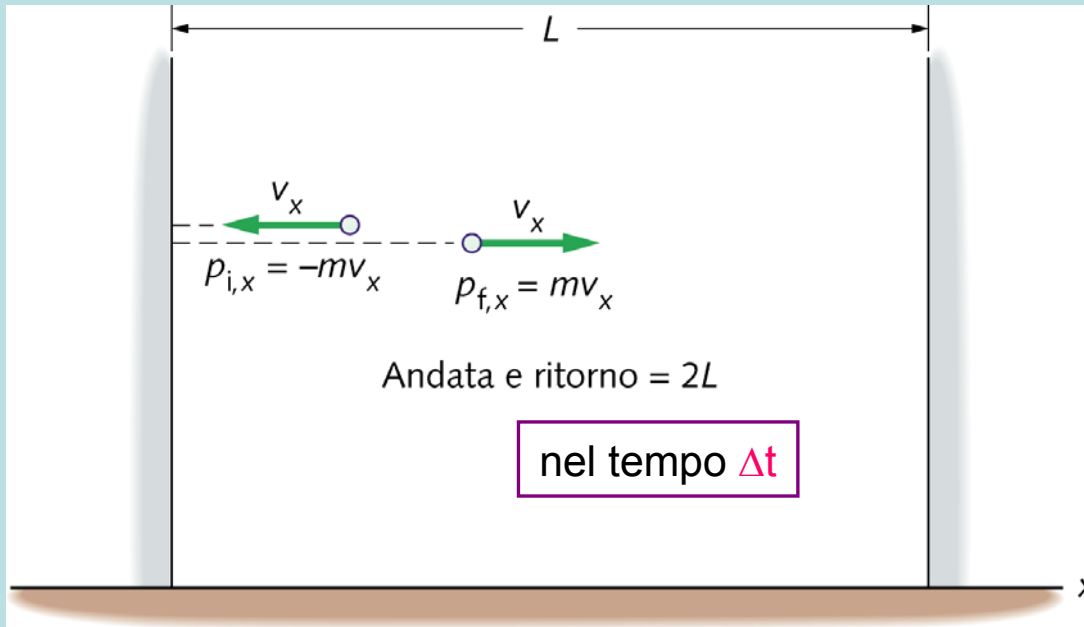
Quando urtano contro le pareti del contenitore o un'altra molecola, effettuino un **urto perfettamente elastico**  
**senza alcun altro tipo di interazione**

# Teoria cinetica: Origine della pressione



La pressione esercitata da un gas è dovuta alle innumerevoli collisioni tra le molecole del gas e le pareti del contenitore

Il gas è racchiuso in un cubo di spigolo L



$$\Delta p_x = 2mv_x$$

$$\Delta t = 2L/v_x$$

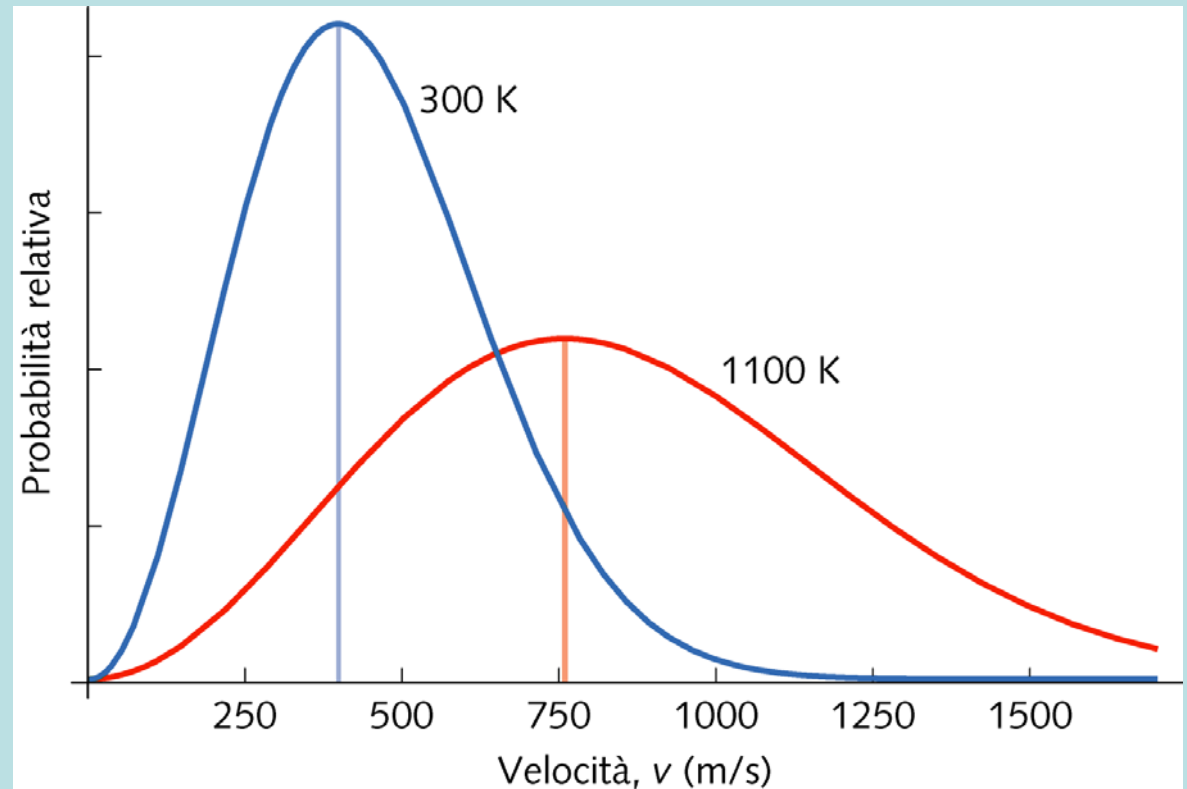
$$F = \Delta p / \Delta t = mv_x^2 / L \quad \text{forza esercitata sulla parete da una molecola}$$

$$P = F/A = (mv_x^2 / L) / L^2 \\ = mv_x^2 / L^3$$

$$= mv_x^2 / V \quad \text{Pressione dovuta a una molecola del gas}$$



Le molecole hanno velocità diverse, tuttavia ...



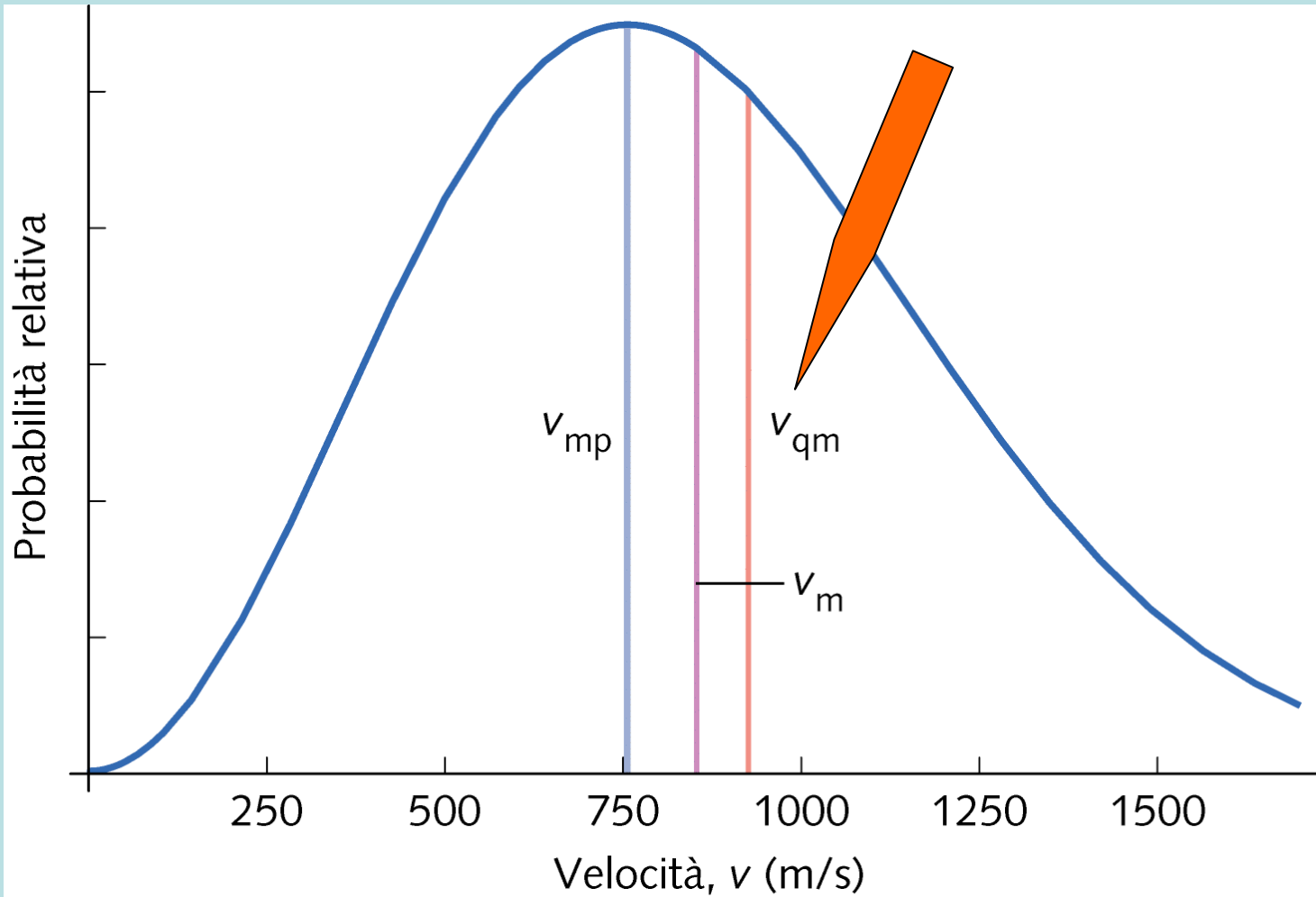
distribuzione delle velocità di Maxwell  
per una molecola di ossigeno

nel calcolo  $v_x^2$  va sostituito con

la media su tutte le velocità delle molecole  $(v_x^2)_m$

e per N molecole ...

$$P = (N / V) m(v_x^2)_m$$



**distribuzione delle velocità di Maxwell**

- $v_{mp}$  velocità più probabile
- $v_m$  velocità media
- $v_{qm}$  velocità quadratica media

$$v_{qm} = \sqrt{(v^2)_m}$$

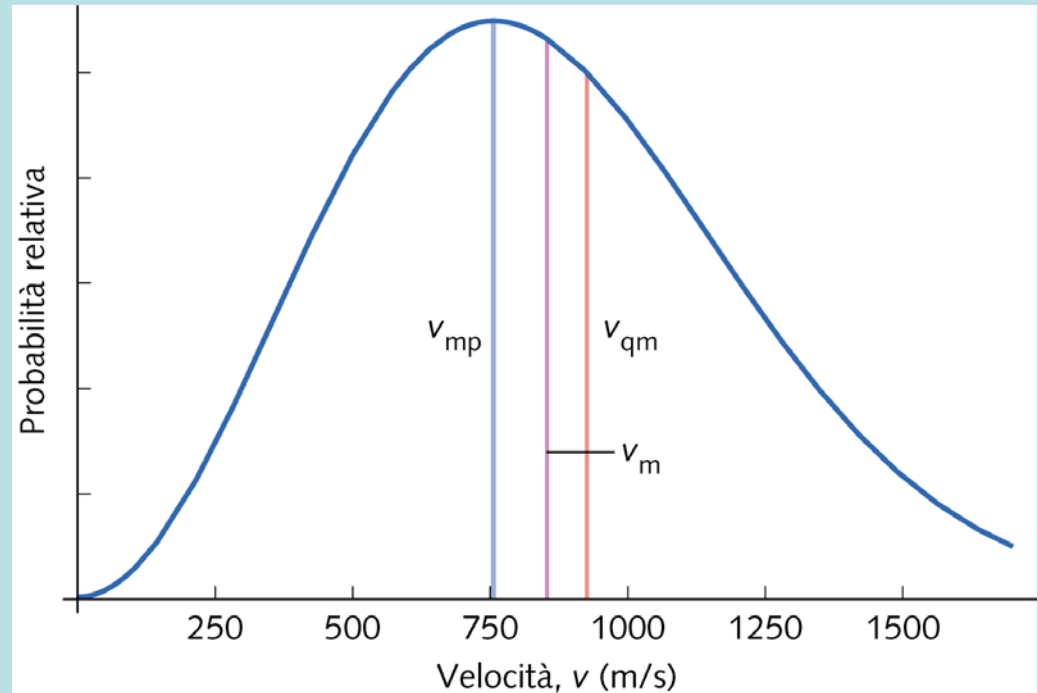
Velocità quadratica media

Le tre direzioni x, y, e z sono equivalenti ...

$$(v^2)_m = (v_x^2)_m + (v_y^2)_m + (v_z^2)_m$$

$$(v^2)_m = 3(v_x^2)_m$$

$$P = 1/3 (N / V) m(v^2)_m$$



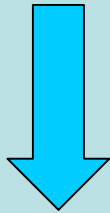
$$P = 2/3 (N / V) \frac{1}{2} m(v^2)_m$$

La **pressione** del gas è direttamente proporzionale alla **energia cinetica media** delle sue molecole

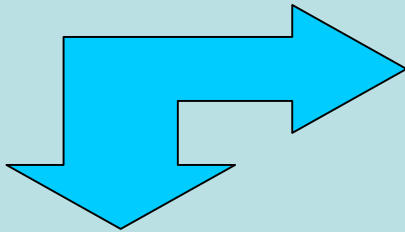
# energia cinetica e temperatura

$$P = \frac{2}{3} (N/V) \frac{1}{2} m (v^2)_m$$

$$PV = NkT$$

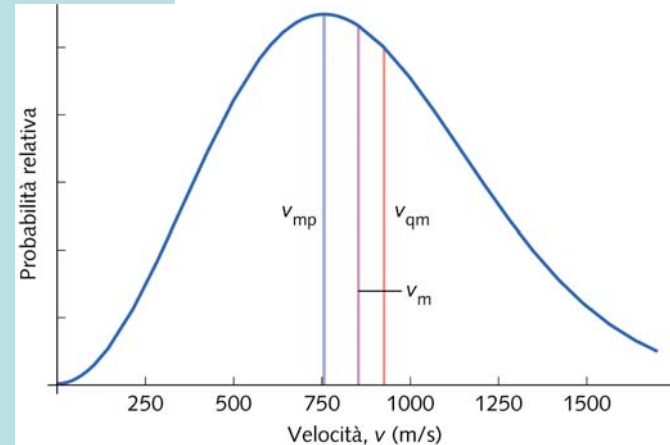


$$PV = NkT = \frac{2}{3} N \frac{1}{2} m (v^2)_m$$



$$K_m \equiv \frac{1}{2} m (v^2)_m = \frac{3}{2} kT$$

$$m = M/N_A$$



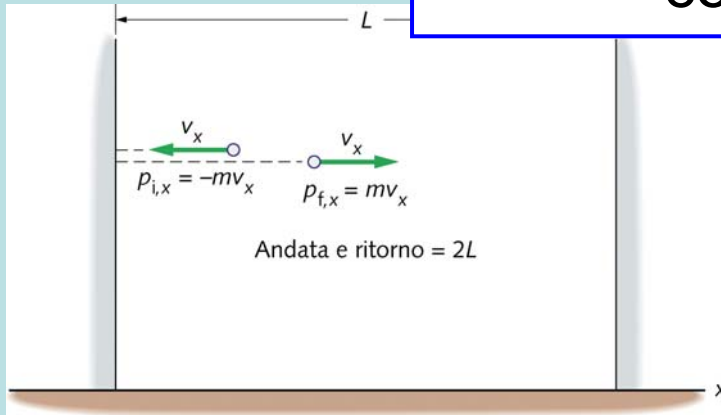
Velocità quadratica media

$$v_{qm} = \sqrt{(v^2)_m} = \sqrt{3 (kT)/m}$$
$$= \sqrt{3 (RT)/M}$$

La **temperatura** è direttamente proporzionale alla energia cinetica media delle molecole

**N.B.** l'energia interna di un gas ideale (monoatomico) è  $U = \frac{3}{2} N kT$

# Teoria cinetica: conseguenze ...

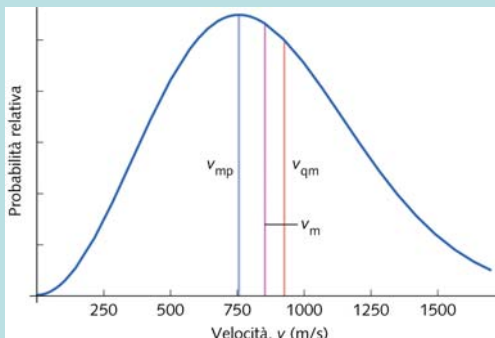


$$P = \frac{2}{3} (N / V) \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle_m$$

La **pressione** esercitata da un gas è dovuta alle innumerevoli collisioni tra le molecole del gas e le pareti del contenitore

ed è direttamente proporzionale alla **energia cinetica media** delle sue molecole

La **temperatura** è direttamente proporzionale alla energia cinetica media delle molecole



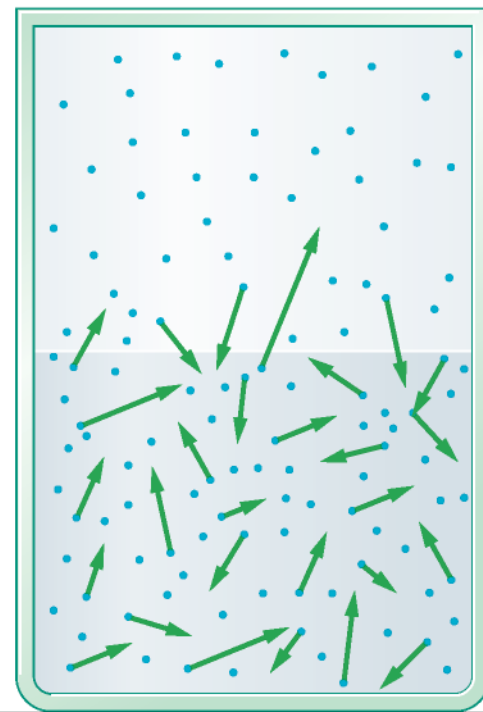
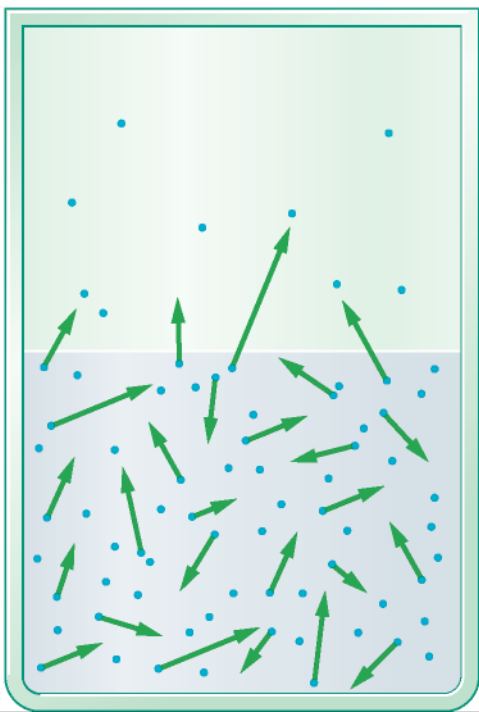
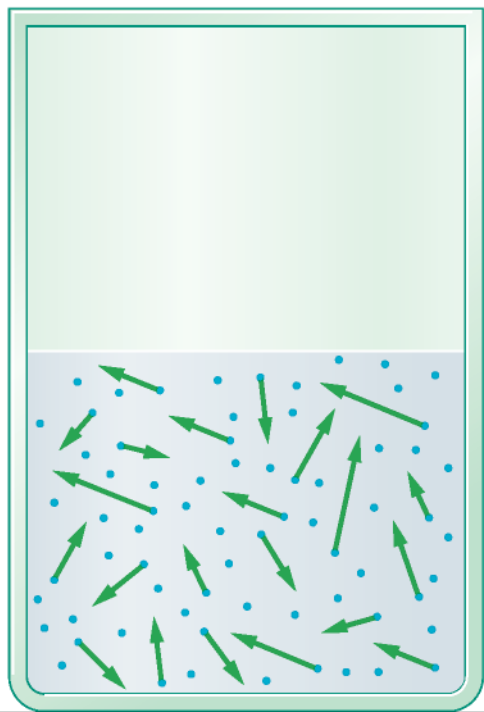
$$K_m \equiv \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle_m = \frac{3}{2} kT$$

La velocità quadratica media dipende dalla massa molecolare del gas

$$v_{qm} = \sqrt{\langle v^2 \rangle_m} = \sqrt{3 (RT)/(M)}$$

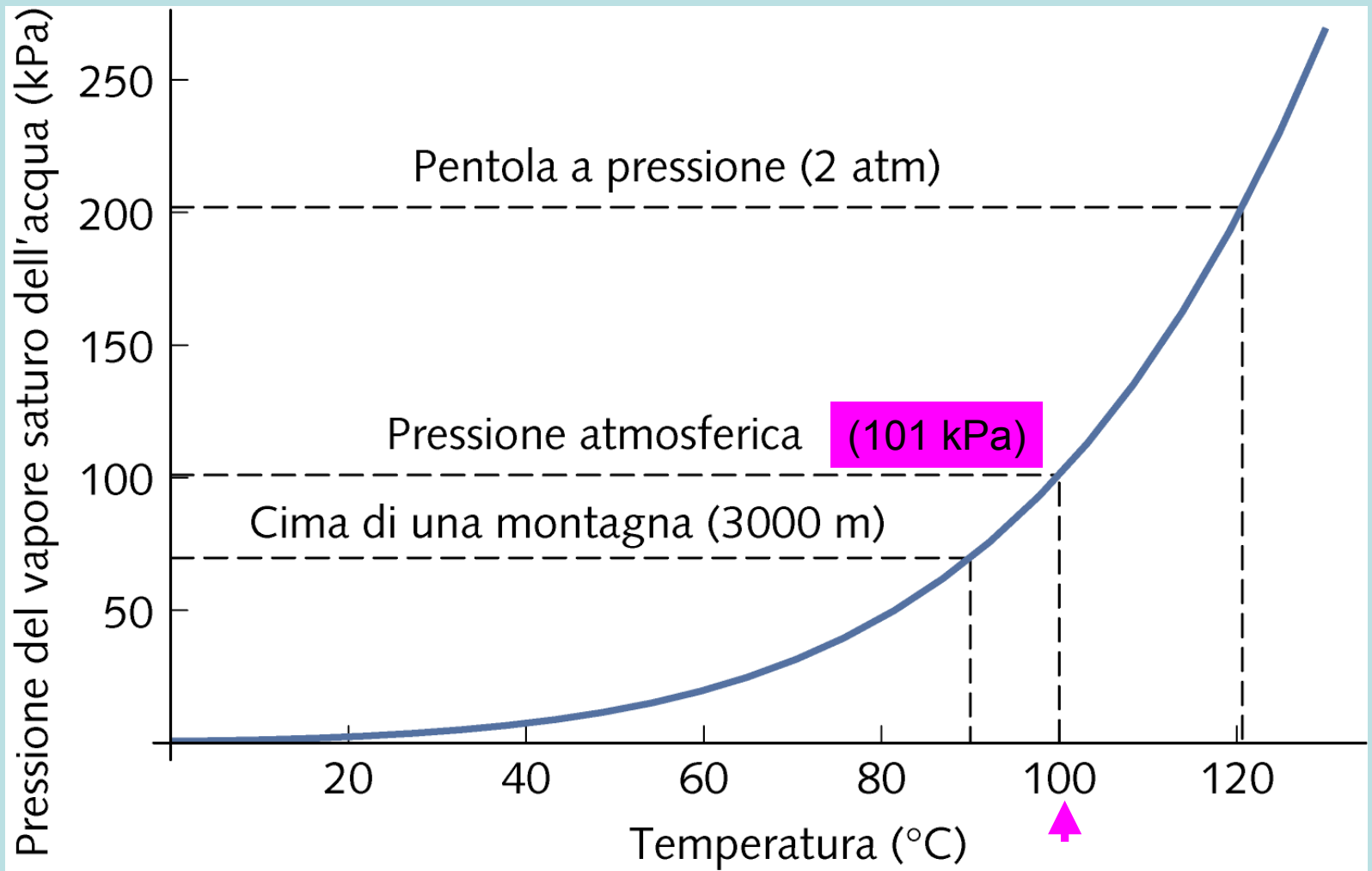
# Equilibrio di fase ed evaporazione

Equilibrio



Pressione di vapore saturo

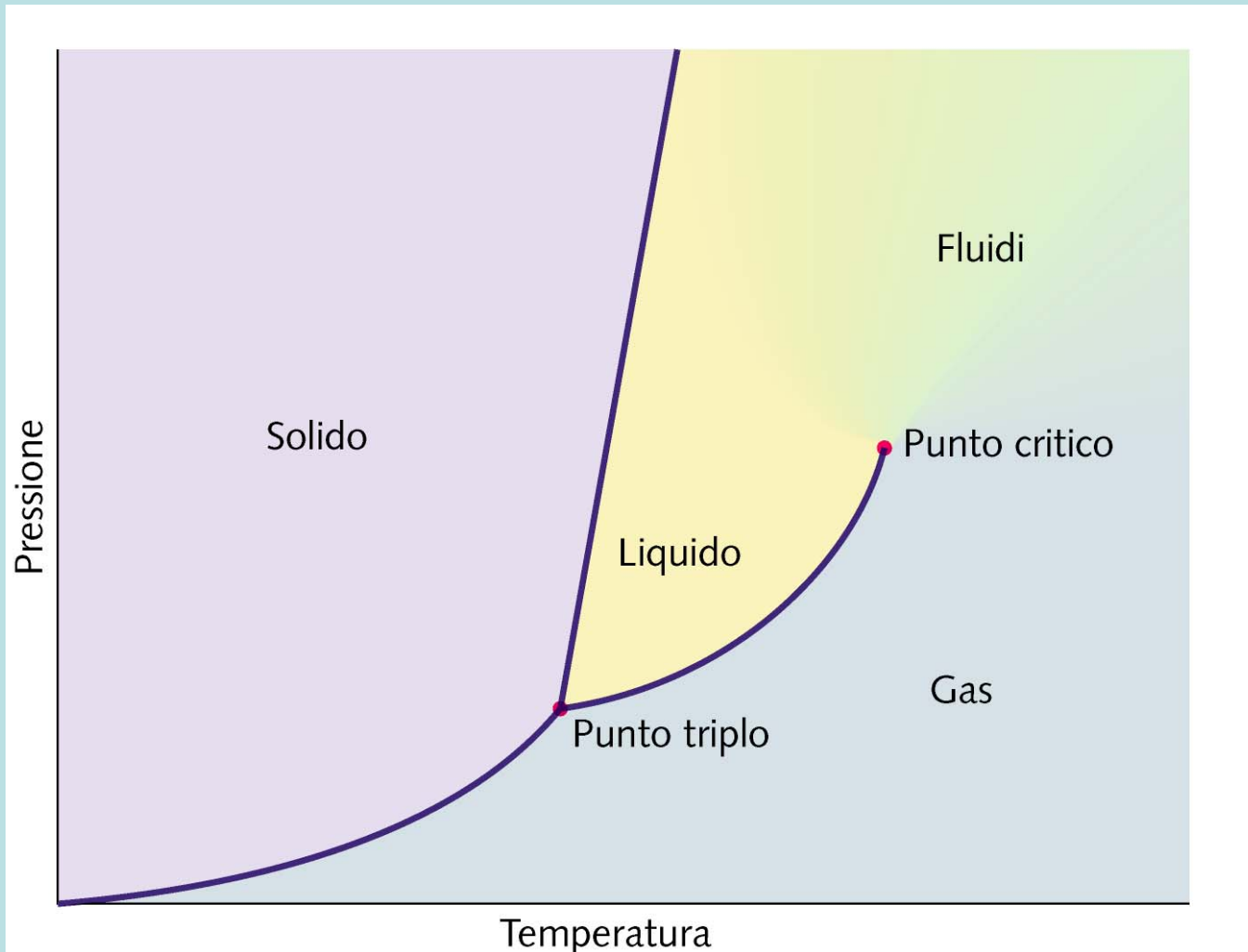




Pressione di vapore saturo per l'acqua

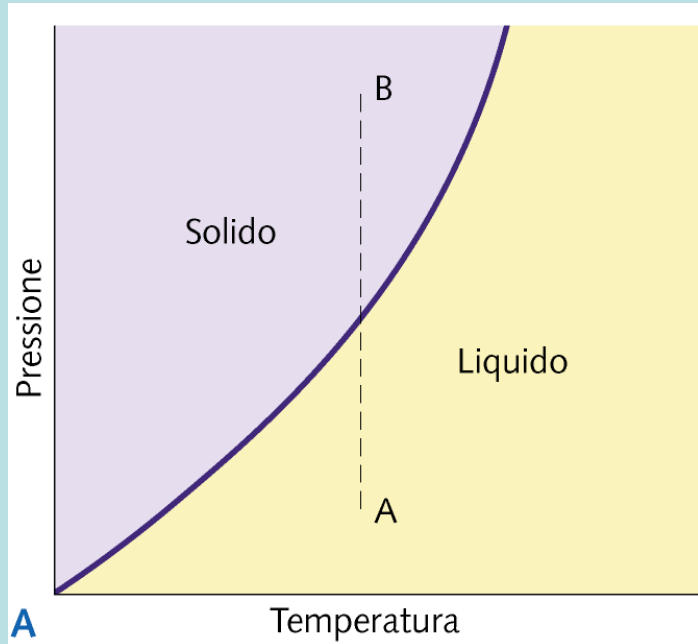
Un liquido **bolle** quando la pressione di vapore saturo uguaglia la **pressione esterna**

## Tipico diagramma di fase ...

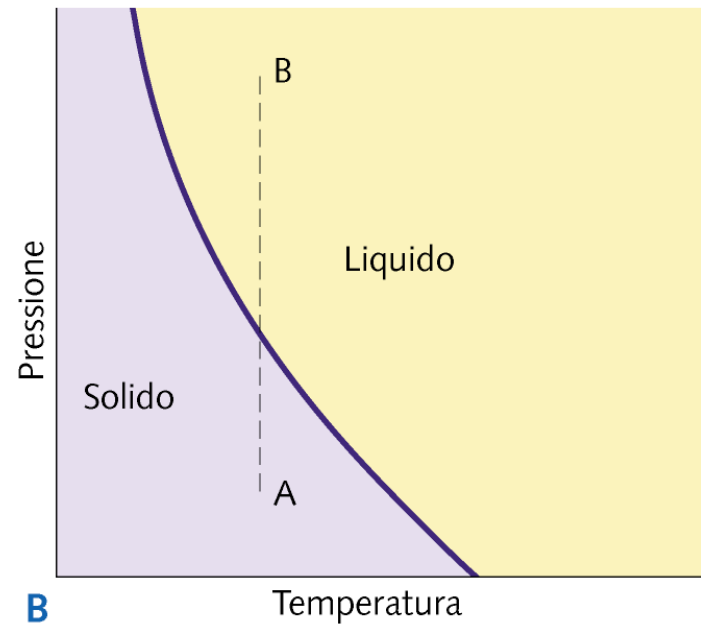


Per l'acqua il punto triplo è a  $T = 273.16 \text{ K}$  e  $P = 611.2 \text{ Pa}$

## Curva di fusione



Sostanza tipica



acqua

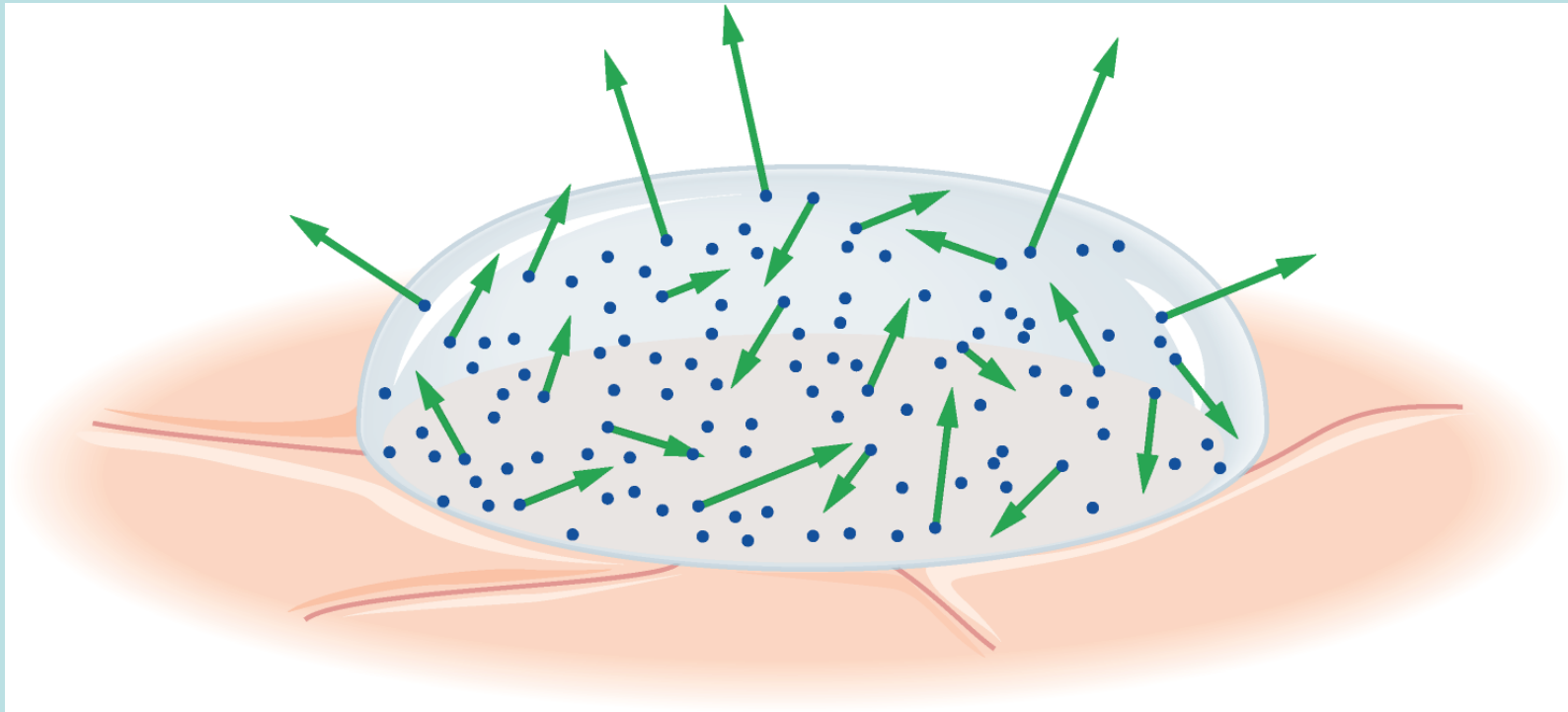
La dilatazione dell'acqua quando gela ha importanti implicazioni ...



Suolo modellato via *frost heaving*

# evaporazione

Se l'ambiente non è chiuso si ha un continuo passaggio da fase liquida a gassosa, in quanto l'equilibrio di vapore saturo non viene mai raggiunto

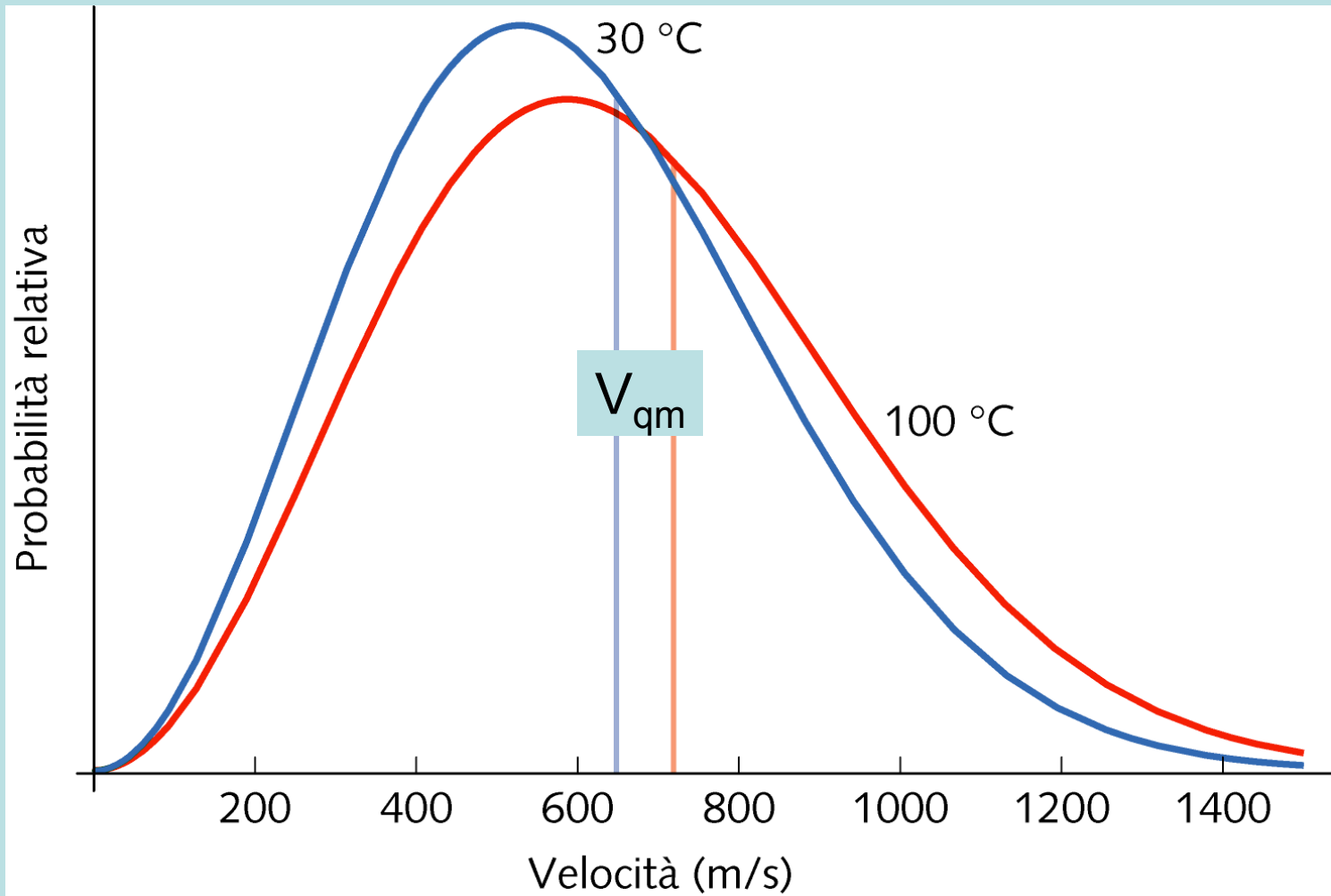


e molecole ad alta velocità di una goccia di sudore possono facilmente sfuggire dalla goccia ...



L'evaporazione trasferisce calore all'ambiente sottraendolo al corpo  
Sottoforma di molecole di acqua ad alta velocità ...





Distribuzione delle velocità nell'acqua

La **velocità quadratica media** a 100 °C è solo di poco superiore a quella a 30 °C ...

# Calore latente

Materiale	Calore latente di fusione (J/kg)	Calore latente di vaporizzazione (J/kg)
Acqua	$33,5 \cdot 10^4$	$22,6 \cdot 10^5$
Ammoniaca	$33,2 \cdot 10^4$	$13,7 \cdot 10^5$
Rame	$20,7 \cdot 10^4$	$47,3 \cdot 10^5$
Benzene	$12,6 \cdot 10^4$	$3,94 \cdot 10^5$
Alcool etilico	$10,8 \cdot 10^4$	$8,55 \cdot 10^5$
Oro	$6,28 \cdot 10^4$	$17,2 \cdot 10^5$
Azoto	$2,57 \cdot 10^4$	$2,00 \cdot 10^5$
Piombo	$2,32 \cdot 10^4$	$8,59 \cdot 10^5$
Ossigeno	$1,39 \cdot 10^4$	$2,13 \cdot 10^5$

Il **calore latente**,  $L$ , è il calore che deve essere fornito o rimosso da 1 kilogrammo di una sostanza per trasformarla da una fase all'altra. Durante il processo di trasformazione la temperatura rimane costante.

# Calore latente

$$Q = mL$$

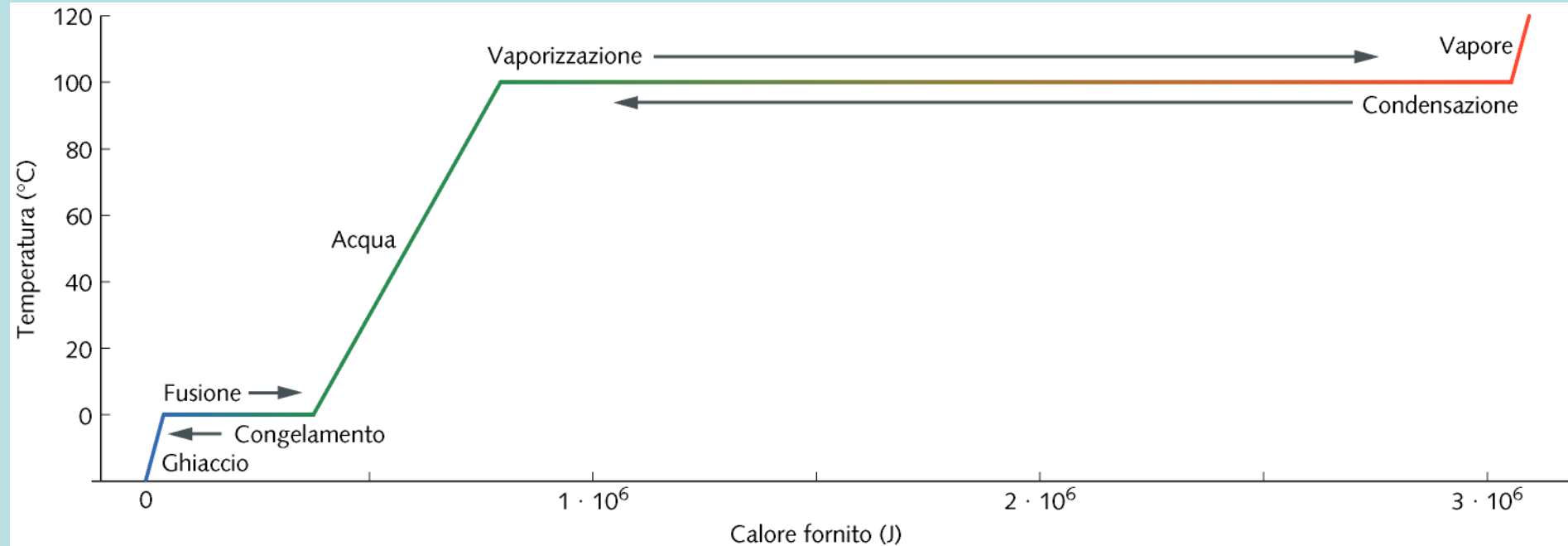
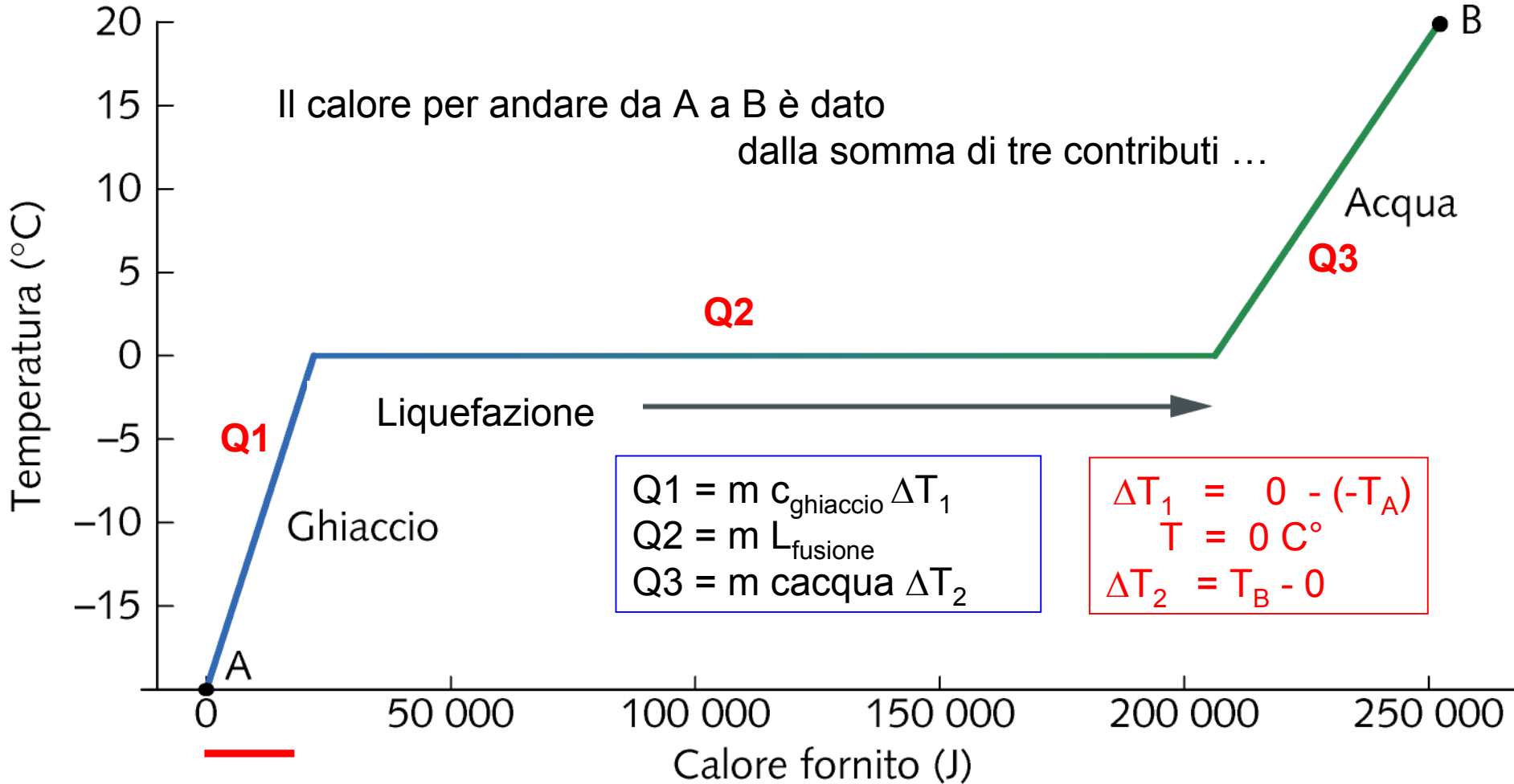


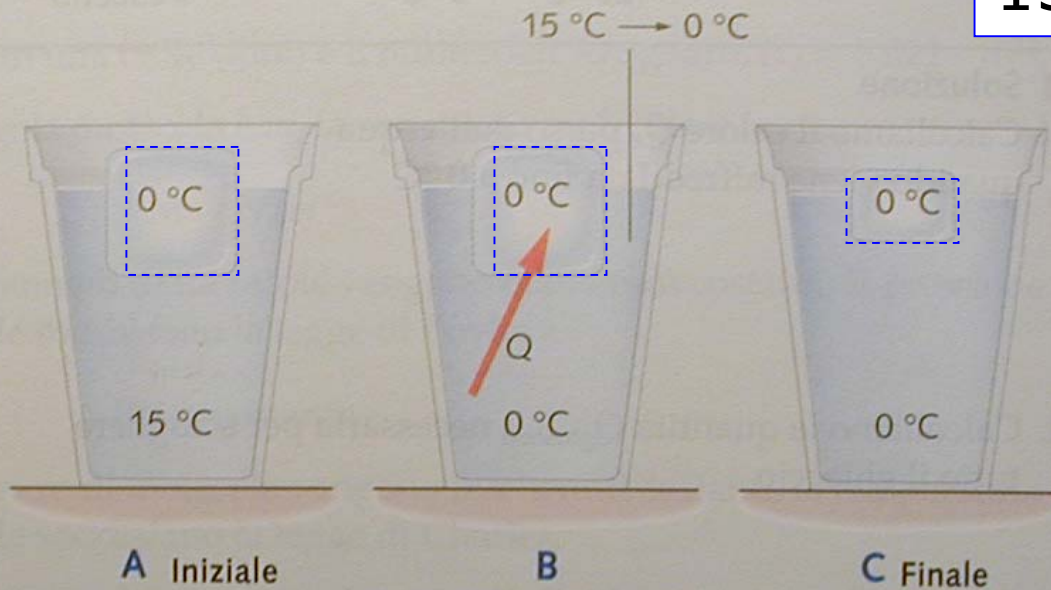
Grafico calore vs temperatura  
per 1 kg di acqua quando viene fornito o sottratto calore al sistema

# Cambiamenti di fase e conservazione della energia



Q2 viene immagazzinato nella fase liquida e verrà restituito nel processo inverso

## 13. esempio svolto



$$m(\text{ghiaccio}) = 0.072 \text{ kg} \\ \text{a } T = 0^\circ\text{C}$$

$$m(\text{acqua}) = 0.35 \text{ kg} \\ \text{a } T = 15^\circ\text{C}$$

Trovare la temperatura finale del sistema e la quantità di ghiaccio rimanente (se ne rimane)

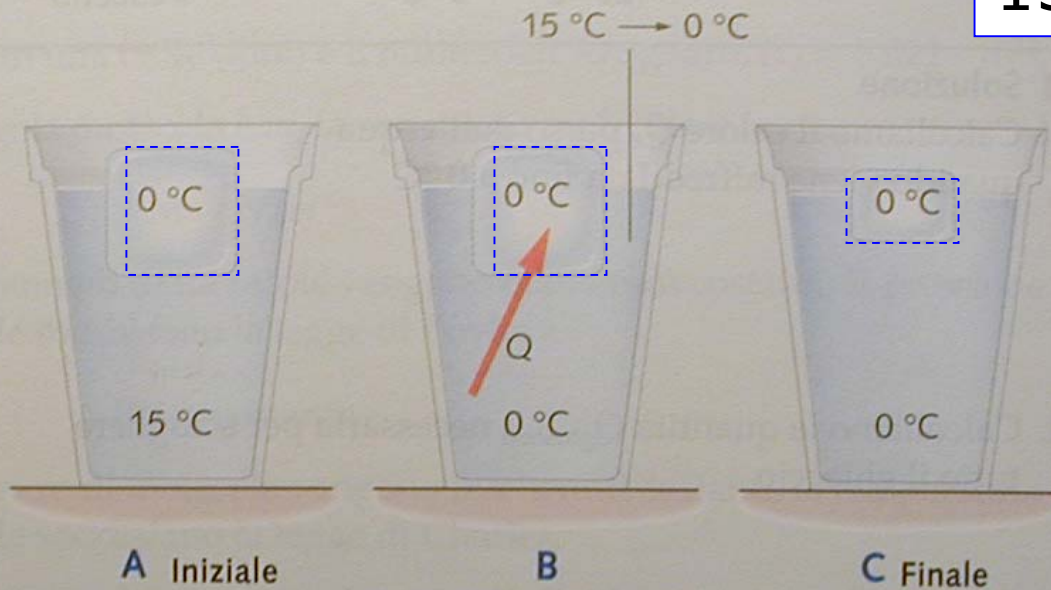
$$Q = m_{\text{acqua}} c_{\text{acqua}} \Delta T = \\ = (0,35 \text{ kg}) [4186 \text{ J}/(\text{kg} \cdot ^\circ\text{C})] (15^\circ\text{C}) = 2,2 \cdot 10^4 \text{ J}$$

L'acqua si raffredda fino a 0° C e il ghiaccio si scioglie ...

$$\Delta T = 15^\circ\text{C} \quad Q_{\text{ceduto}} = 2.2 \cdot 10^4 \text{ Joule}$$

Applichiamo la conservazione dell'energia e poniamo il calore **ceduto** da una parte del sistema uguale al calore **acquistato** dall'altra

## 13. esempio svolto



$m(\text{ghiaccio}) = 0.072 \text{ kg}$   
a  $T = 0^\circ\text{C}$

$m(\text{acqua}) = 0.35 \text{ kg}$   
a  $T = 15^\circ\text{C}$

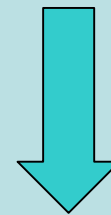
La quantità di ghiaccio sciolta da questo calore è ...

$$m = Q/L_f = 0.066 \text{ kg}$$

Questo calore  $Q = mL_f =$

$$m = \frac{Q}{L_f} = \frac{2,2 \cdot 10^4 \text{ J}}{33,5 \cdot 10^4 \text{ J/kg}} = 0,066 \text{ kg}$$

temperatura finale  
del sistema:  $T = 0^\circ\text{C}$



Rimane ancora una piccola quantità di ghiaccio  
( 0.006 kg)