

Stati della materia

Una **sostanza pura** è una sostanza la cui composizione chimica non varia.

Acqua



Aria



Ossigeno

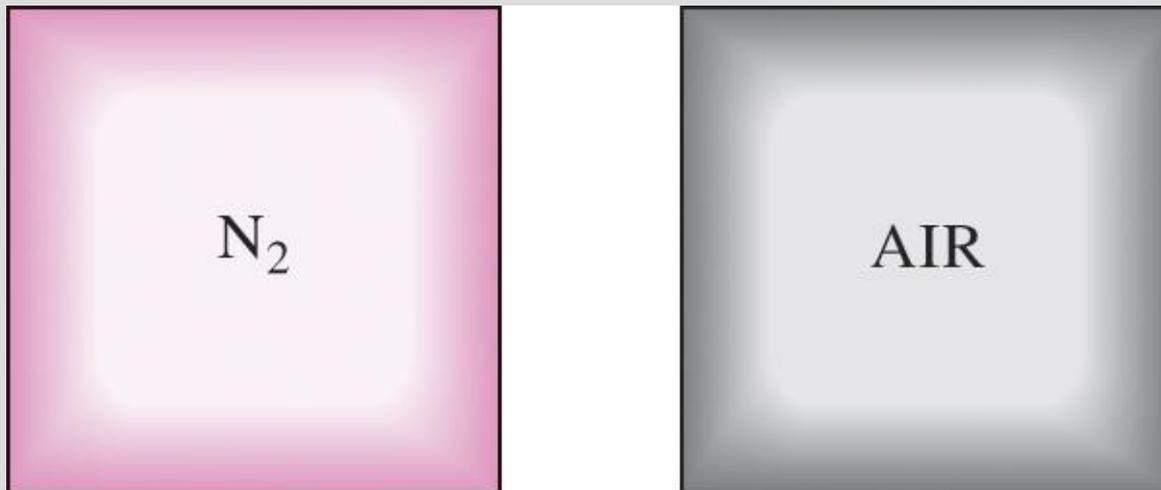


1. Una **sostanza pura** non deve necessariamente essere composta da un unico elemento chimico.
2. Anche una miscela di più sostanze può essere considerata una sostanza pura purchè abbia una composizione chimica uniforme

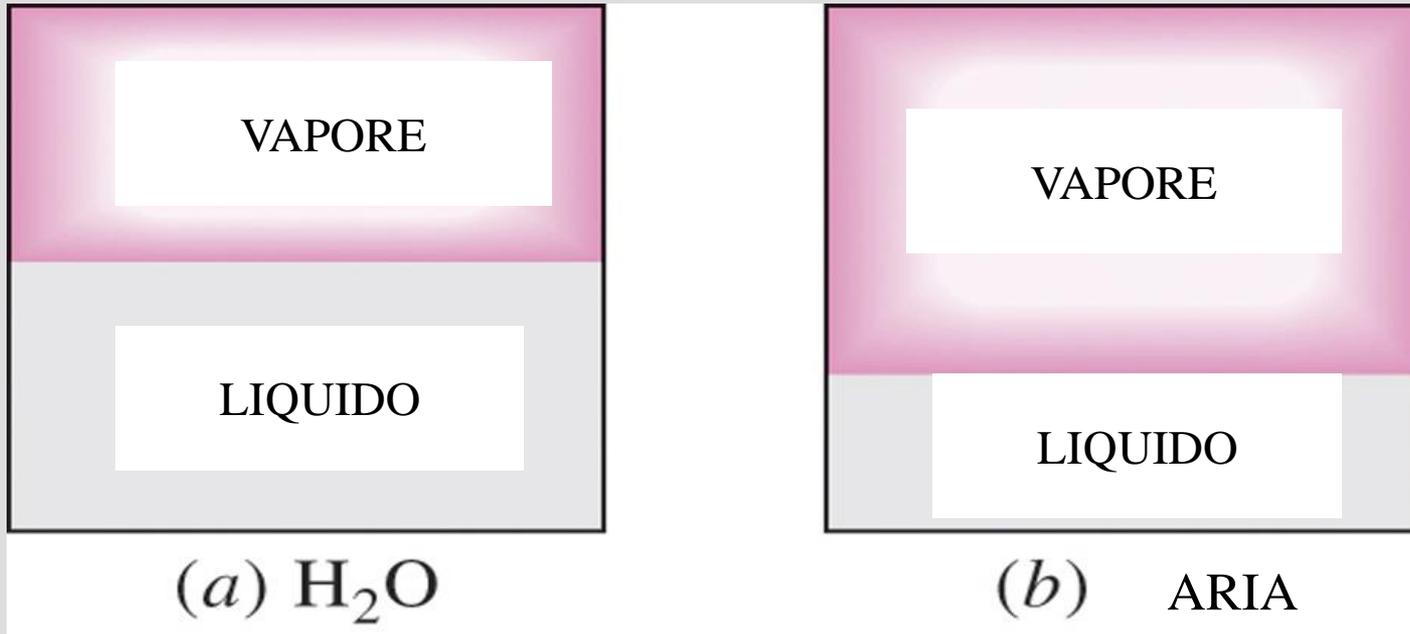
SOSTANZE PURE: L'ARIA

- L'aria è una miscela di diversi gas, ma è considerata una sostanza pura perché ha una composizione chimica uniforme

Azoto gassoso e aria gassosa sono sostanze pure.



SOSTANZE PURE



- a) Una miscela di acqua liquida e acqua gassosa (vapor d'acqua) è una sostanza pura
- b) Una miscela di aria liquida e di aria gassosa non è sostanza pura perchè le due fasi hanno composizione chimiche diverse. Ciò accade perchè ad una data pressione i gas presenti nell'aria hanno diverse temperature di condensazione

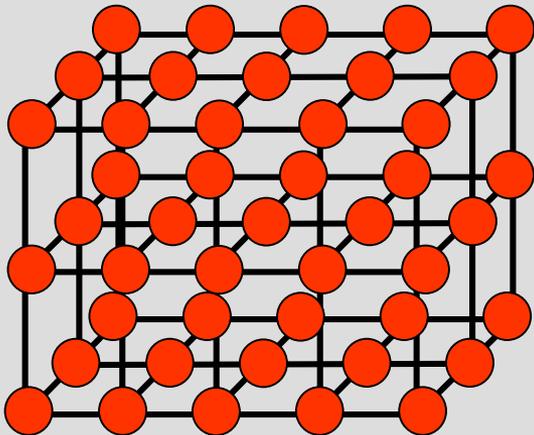
Fasi

La **fase** è l'insieme delle parti omogenee del sistema aventi lo stesso stato fisico.

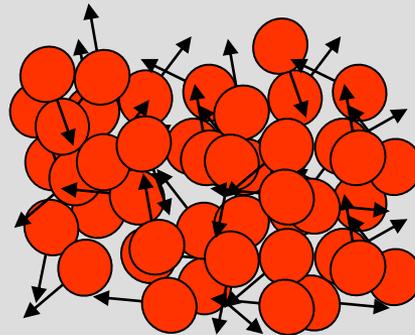
Una sostanza pura può trovarsi in diverse fasi.



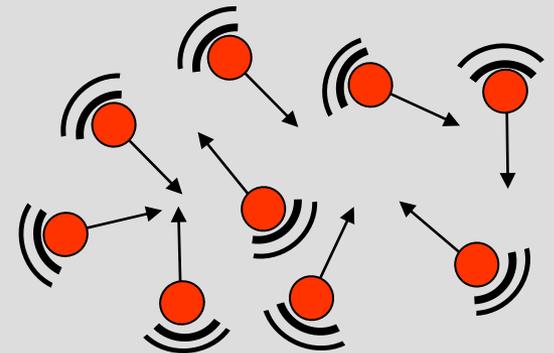
solida



liquida



aeriforme



FASI DI UNA SOSTANZA PURA

Forze di coesione: tendono a legare le particelle (atomi, molecole, ioni) che formano le varie sostanze le une alle altre.

L'energia con cui le particelle sono legate tra loro, dipende dalla natura del legame chimico che intercorre tra di esse (**energia di coesione**).

In aggiunta all'energia di coesione, tutte le particelle che formano la materia possiedono anche **un'energia cinetica**, ovvero di movimento, che non dipende dal legame chimico tra di esse, ma unicamente dalla temperatura.

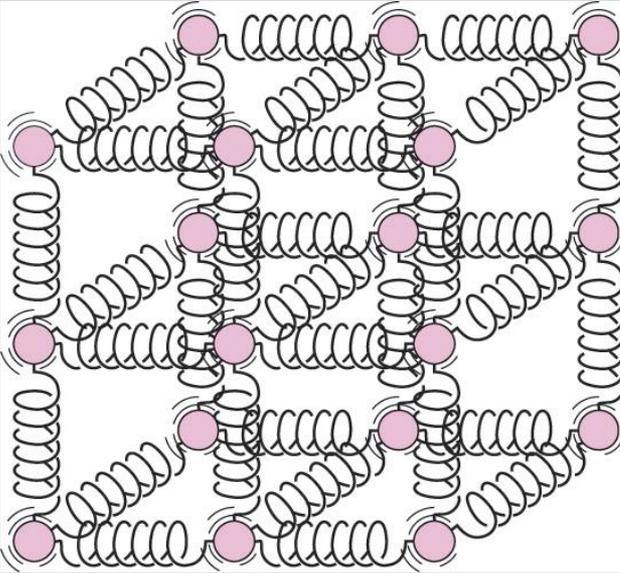
L'**energia cinetica**, facendo agitare le particelle, tende a farle allontanare tra loro, fenomeno dimostrato anche dal fatto che, all'aumentare della temperatura, tutti i corpi si dilatano.

IMPORTANTE

Lo stato fisico assunto dalla materia dipende in definitiva da quale delle due forme di energia (di coesione oppure cinetica) prevale sull'altra.

FASI DI UNA SOSTANZA PURA

SOLIDI



Le molecole in un solido rimangono nella propria posizione a causa di **forze intermolecolari** che agiscono come molle.

Forze attrattive che tendono ad avvicinare le molecole

Forze repulsive che tendono ad allontanare le molecole

La risultante è una forza che tende a mantenere costante la distanza tra le molecole.

FASI DI UNA SOSTANZA PURA

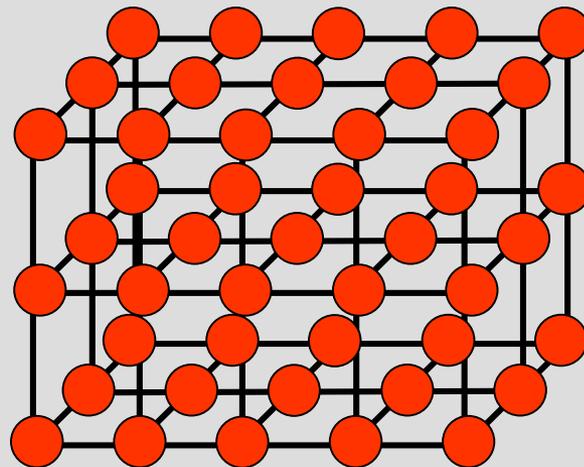
Stato solido:

L'**energia di coesione** è **nettamente** prevalente su quella cinetica

Le **particelle** sono strettamente legate le une alle altre, tanto da occupare delle posizioni fisse nello spazio.

Il movimento è limitato a piccole oscillazioni intorno a queste posizioni.

I solidi hanno pertanto volume e forma propri.

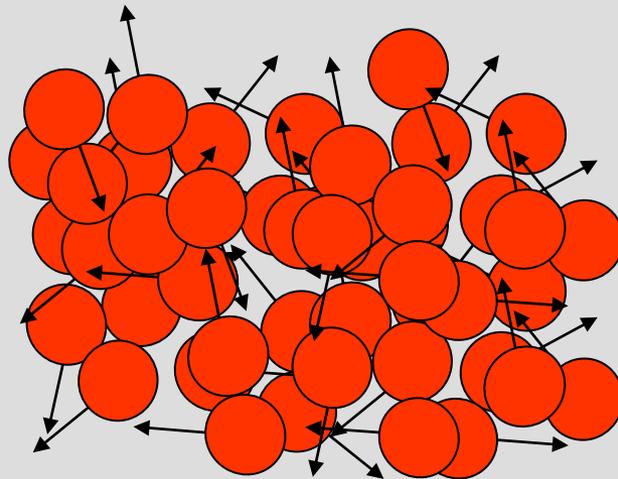


FASI DI UNA SOSTANZA PURA

Stato liquido:

L'energia di coesione prevale ancora su quella di movimento, ma è minore che nei solidi.

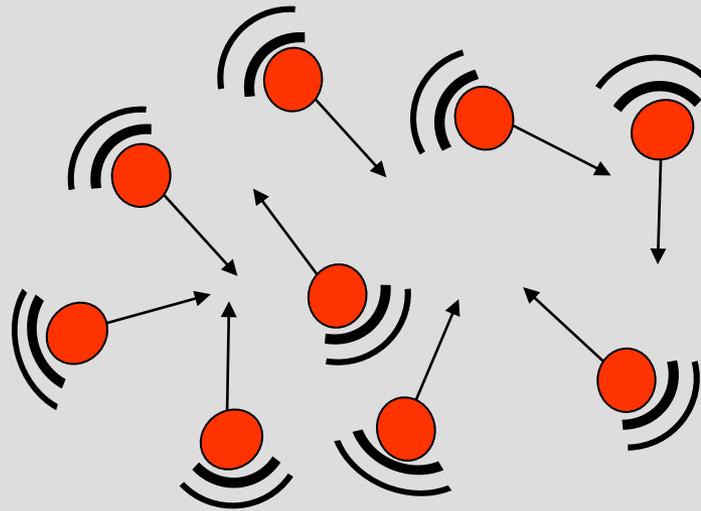
Le particelle del liquido possono scorrere le une sulle altre, variando così la forma, ma rimanendo però sempre a contatto tra loro e circa alla stessa distanza.



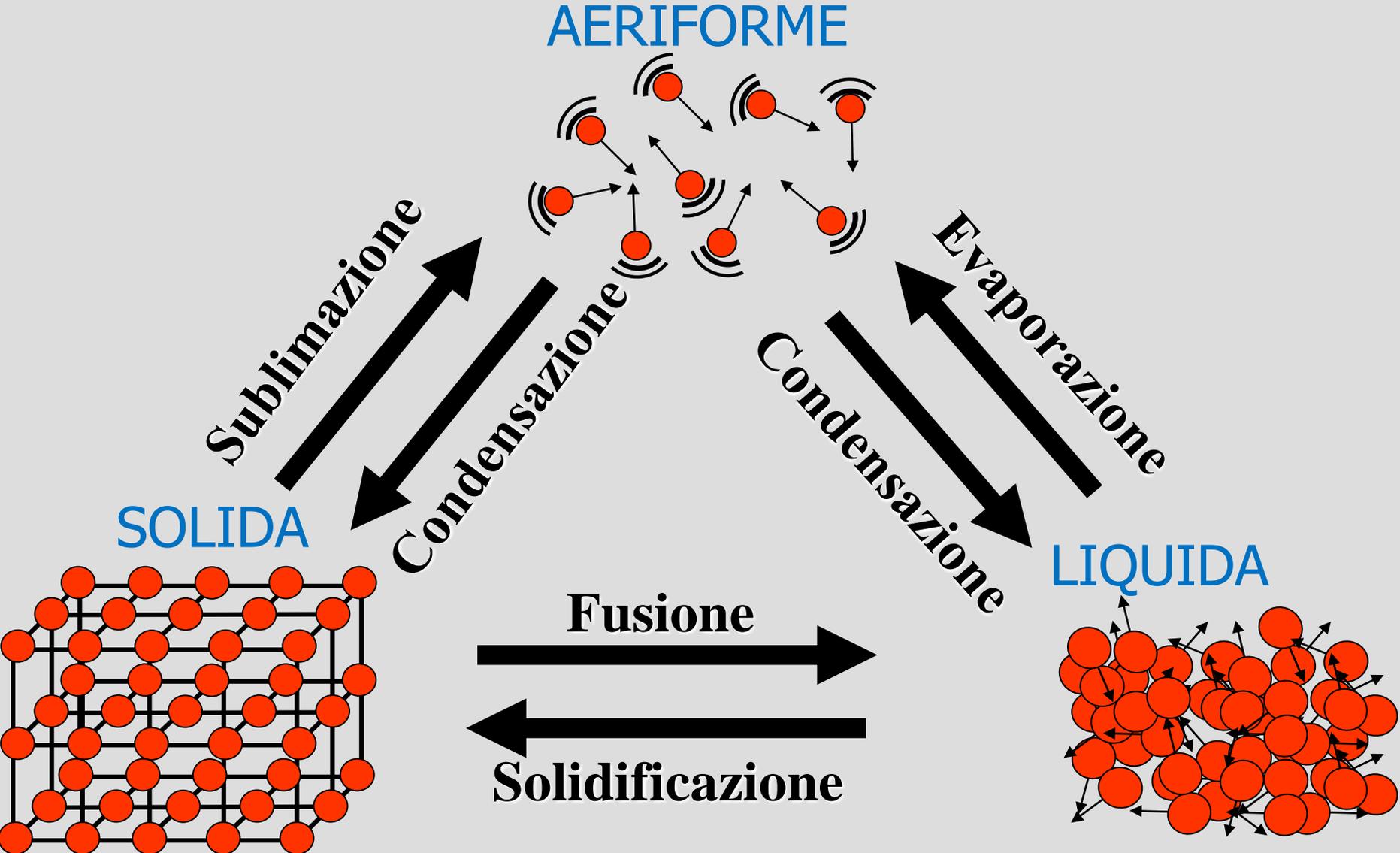
FASI DI UNA SOSTANZA PURA

Stato gassoso:

l'energia cinetica prevale su quella di coesione e le particelle sono del tutto separate le une dalle altre e libere di muoversi in tutto lo spazio a loro disposizione. I gas non hanno quindi né forma né volume proprio, risultando comprimibili

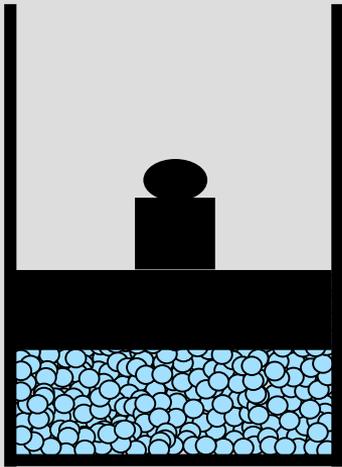


Passaggi di fase



Si consideri un sistema pistone-cilindro contenente una sostanza pura, al quale viene somministrato calore a pressione costante (trasformazione isobara)

Il sistema è inizialmente nello stato A (fase solida)

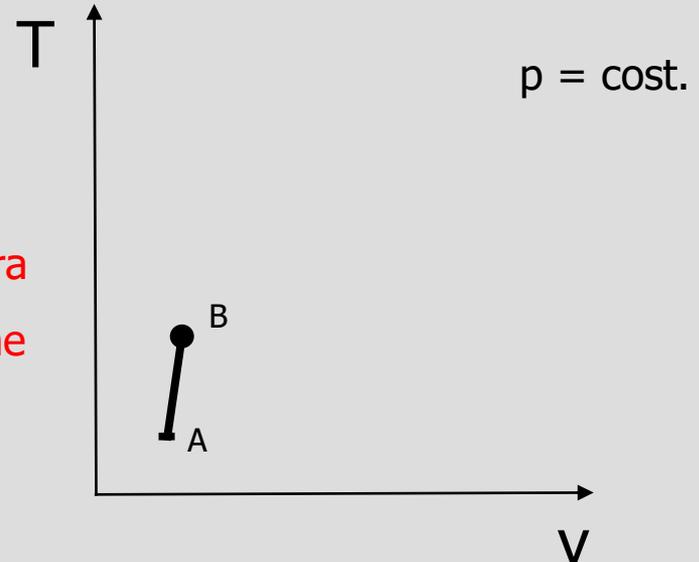


Calore

$$T_B > T_A$$

$$V_B > V_A$$

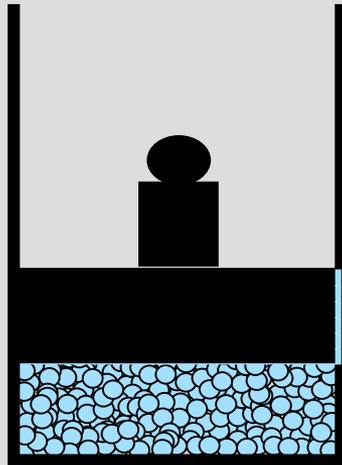
T_B temperatura
di liquefazione



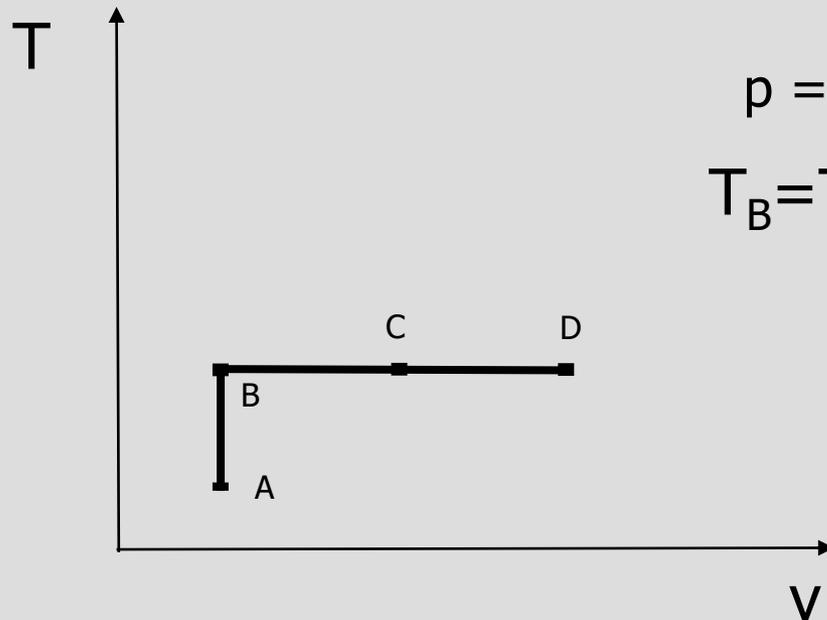
Raggiunto lo stato B la sostanza in fase solida comincia a **liquefarsi (fondersi)**.

Nello stato C sono presenti la fase liquida e la fase solida. Durante questa trasformazione aumenta la quantità di sostanza in fase liquida e diminuisce quella in fase solida. La trasformazione termina quando l'ultima particella di solido liquefa. Il processo è **isotermo** e **isobaro**.

D: stato liquido



Calore



Raggiunto lo stato D la sostanza è in fase liquida e subisce un aumento di temperatura fino al punto E.

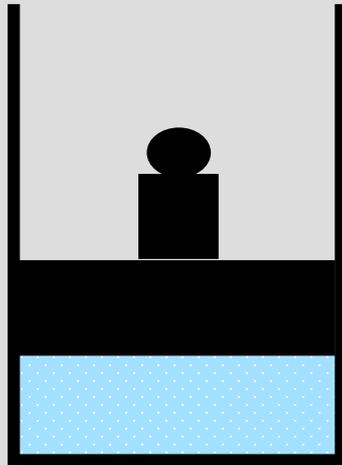
Inoltre è possibile osservare un leggero incremento del volume

Acqua alla pressione di 1 atm (101325 Pa) e riscaldata alla temperatura di 100° C.

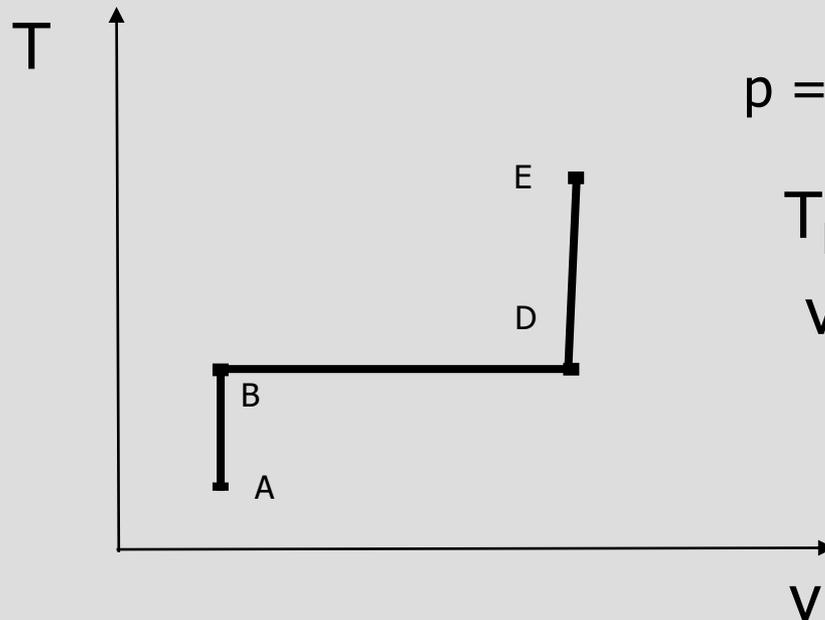
Dallo stato D allo stato E: **liquido sottoraffreddato**

L'acqua si trova in fase liquida ed in **E** è in procinto di evaporare.

Si parla di **liquido saturo** in E



Calore



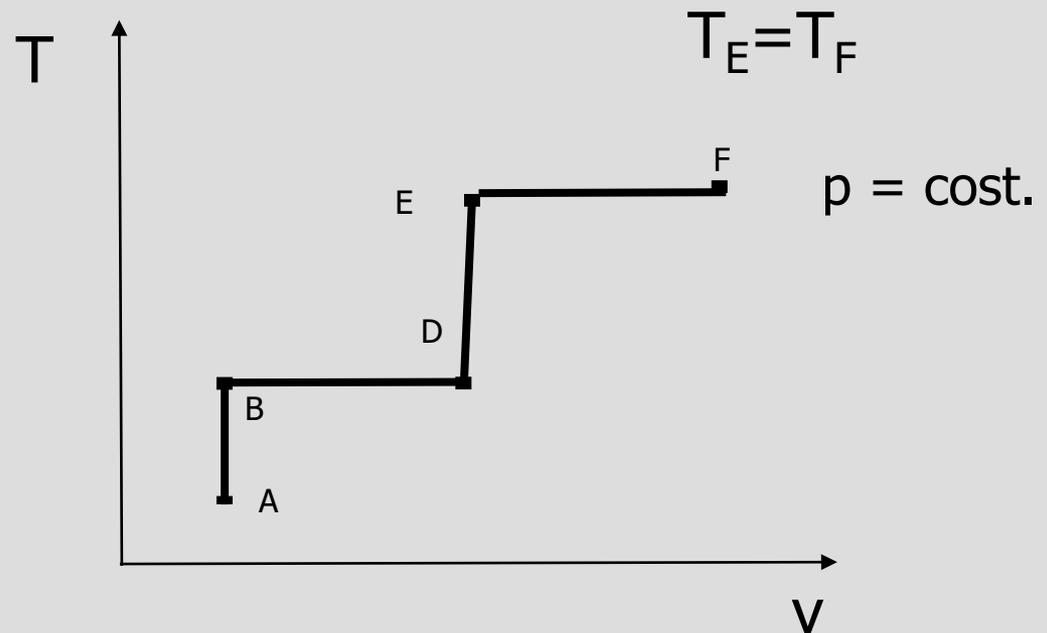
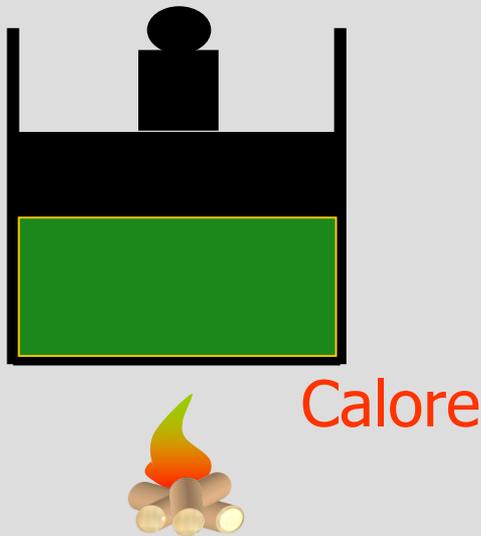
Raggiunto lo stato E la sostanza in fase liquida comincia ad **evaporare**.

LIQUIDO SATURO.

Ogni ulteriore somministrazione di calore determinerà la vaporizzazione del liquido

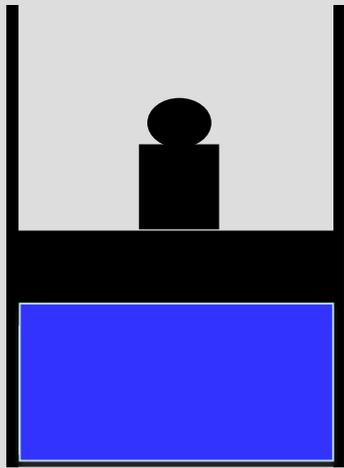
Sono presenti la fase liquida e la fase gassosa. Durante questa trasformazione aumenta la quantità di sostanza in fase gassosa e diminuisce quella in fase liquida. La trasformazione termina quando l'ultimo goccia di acqua evapora. Il processo è **isotermo** e **isobaro**.

Miscela satura di liquido e vapore

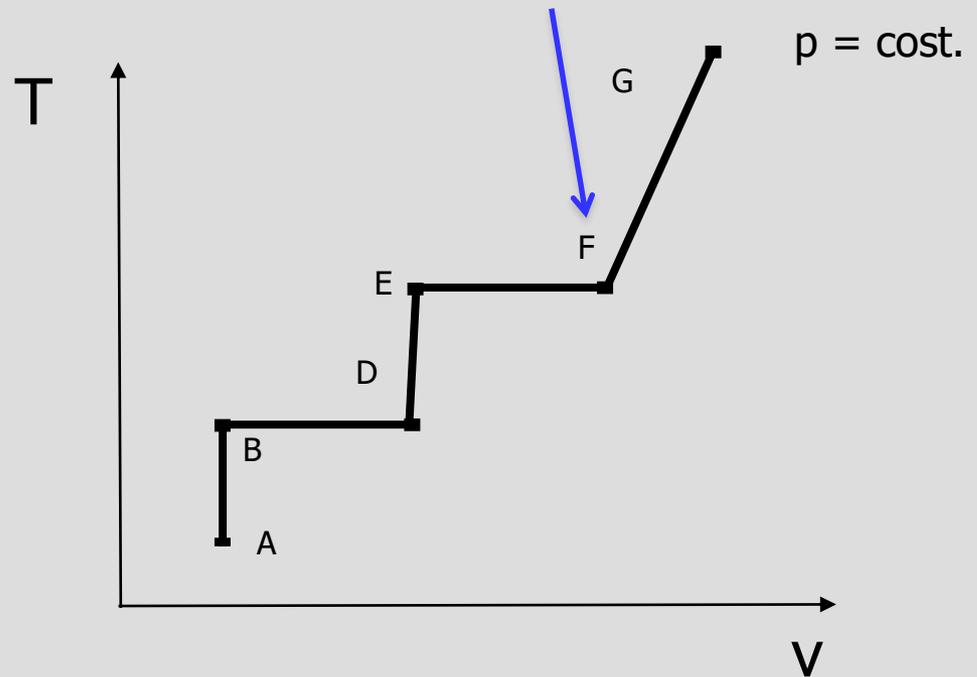


Raggiunto lo stato F la sostanza è **vapore saturo**

Durante questa trasformazione aumenta la quantità di sostanza in fase gassosa e diminuisce quella in fase liquida. La trasformazione termina quando l'ultima goccia di liquido evapora (Stato F).



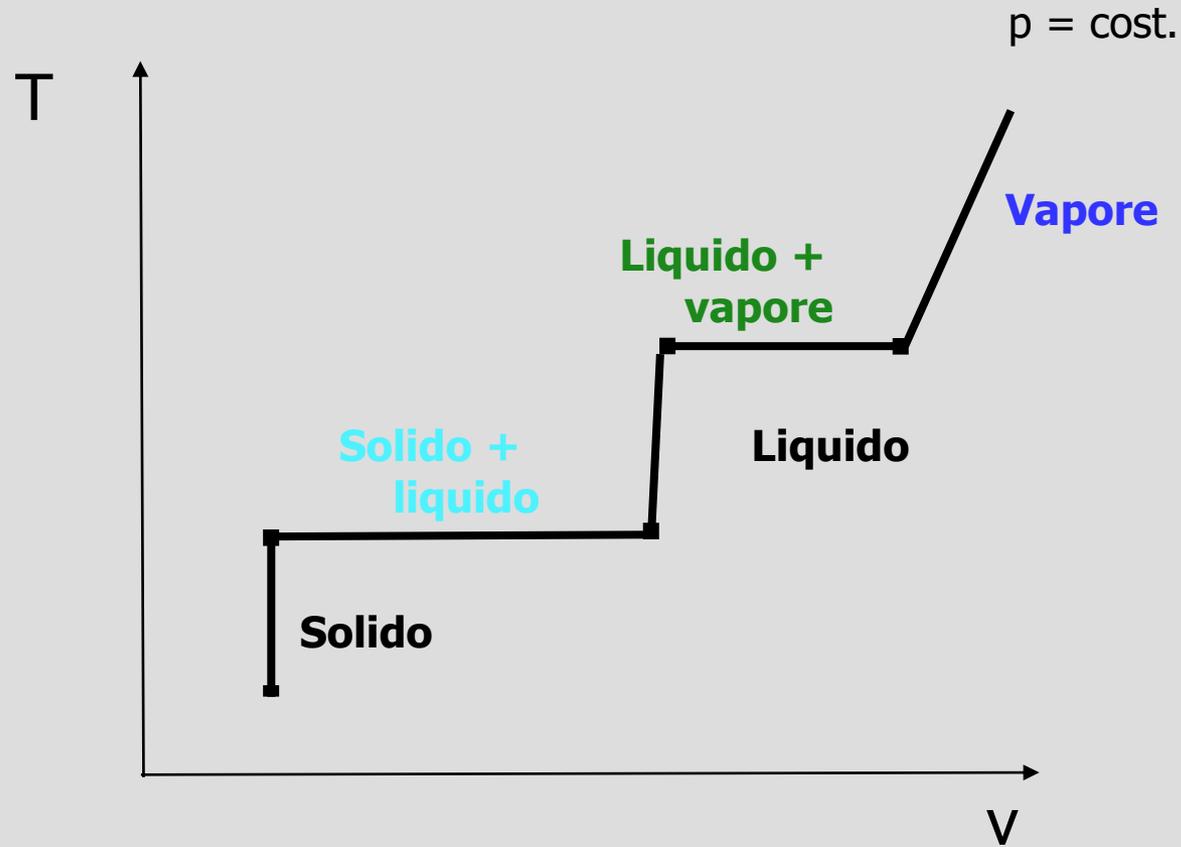
Calore



Vapore surriscaldato

Vapore che non è in procinto di condensare (cioè **non saturo**)

Riassumendo



Temperatura di saturazione e Pressione di saturazione

- La temperatura alla quale l'acqua inizia a bollire dipende dalla pressione. Quindi fissata la pressione, risulta fissata la temperatura
- Alla pressione di 1 atm la $T = 100^{\circ}\text{C}$

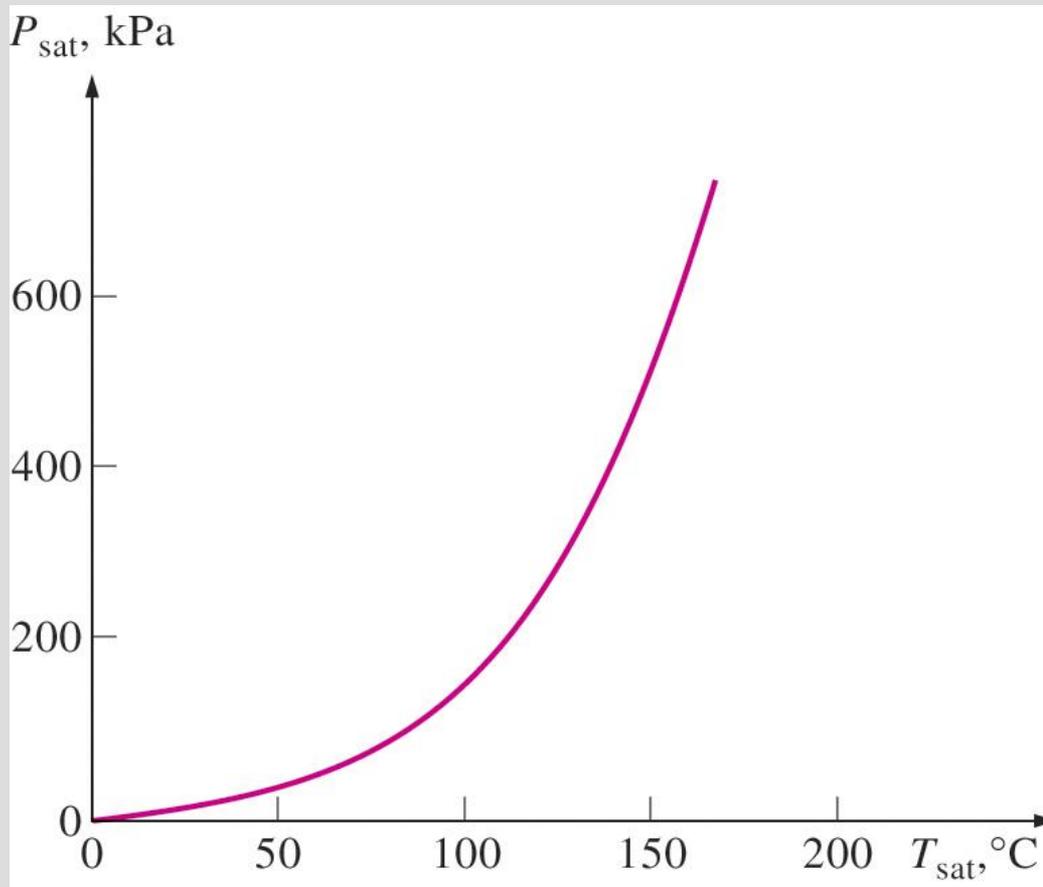
Temperatura di saturazione T_{sat} :

Temperatura a cui una sostanza pura inizia il cambio di fase a data pressione.

Pressione di saturazione P_{sat} :

Pressione a cui una sostanza pura inizia il cambio di fase a data temperatura.

Temperatura di saturazione e Pressione di saturazione



Curva di saturazione liquido-vapore per una sostanza pura
(I valori numerici della tabella si riferiscono all'acqua).

TABLE 3-1

Saturation (boiling) pressure of water at various temperatures

| Temperature, T , °C | Saturation pressure, P_{sat} , kPa |
|-----------------------|---|
| -10 | 0.26 |
| -5 | 0.40 |
| 0 | 0.61 |
| 5 | 0.87 |
| 10 | 1.23 |
| 15 | 1.71 |
| 20 | 2.34 |
| 25 | 3.17 |
| 30 | 4.25 |
| 40 | 7.39 |
| 50 | 12.35 |
| 100 | 101.4 |
| 150 | 476.2 |
| 200 | 1555 |
| 250 | 3976 |
| 300 | 8588 |

- **Calore latente:**

Quantità di energia assorbita o rilasciata durante un cambiamento di fase.

- **Calore latente di fusione:**

Quantità di energia assorbita durante il processo di fusione. Essa è uguale (verso opposto) a quella rilasciata durante il processo di solidificazione.

- **Calore latente di vaporizzazione:**

Quantità di energia assorbita durante il processo di vaporizzazione, uguale (segno opposto) a quella rilasciata durante il processo di liquefazione.

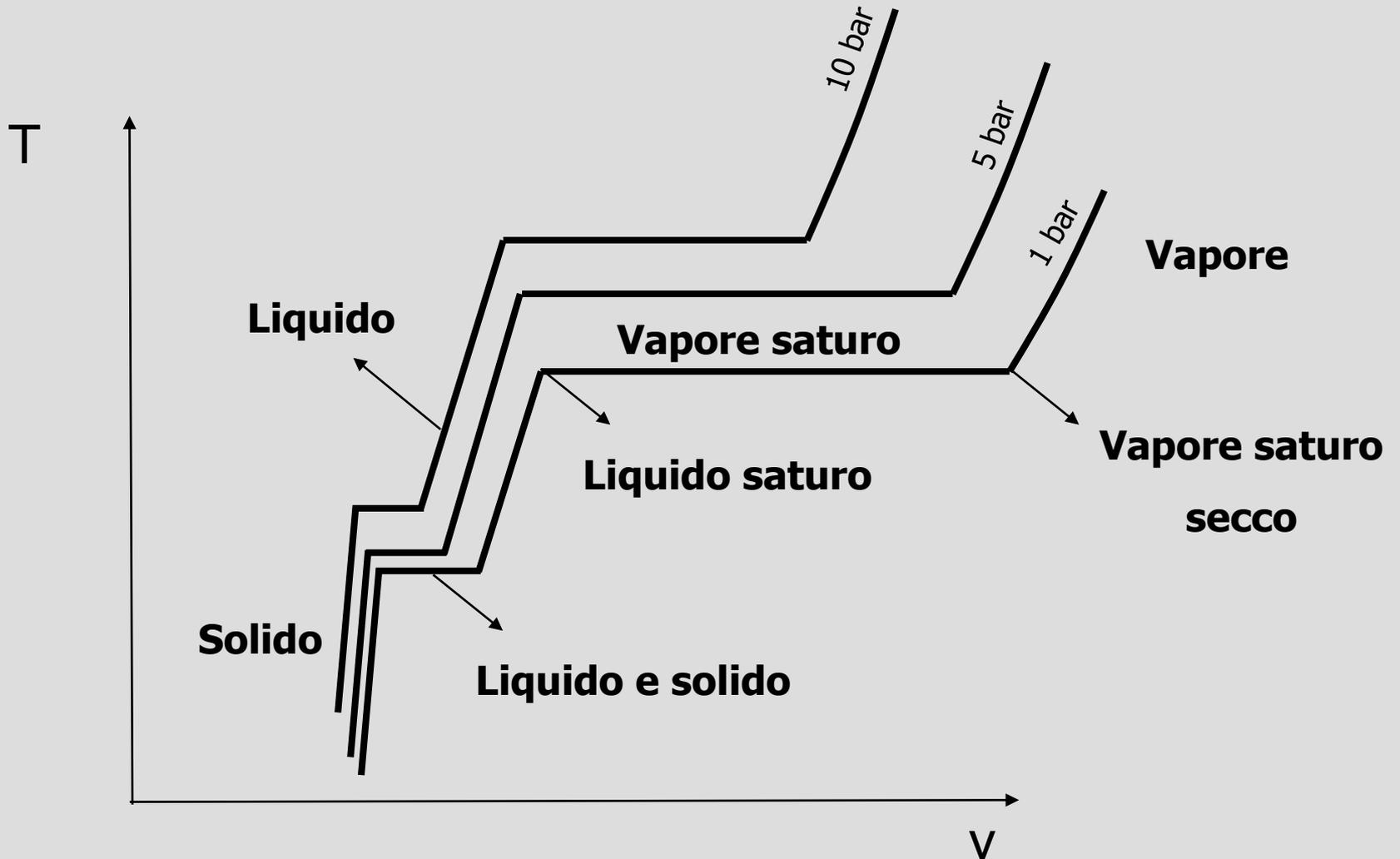
- L'entità dei calori latenti dipende dalla pressione o dalla temperatura alla quale avviene il passaggio di stato.
- Alla pressione di 1 atm, il calore latente di fusione dell'acqua è **333.7 kJ/kg** e il calore latente di vaporizzazione dell'acqua è **2256.5 kJ/kg**.
- All'aumentare dell'altitudine diminuisce la pressione atmosferica e quindi diminuisce anche la temperatura.

TABLE 3-2

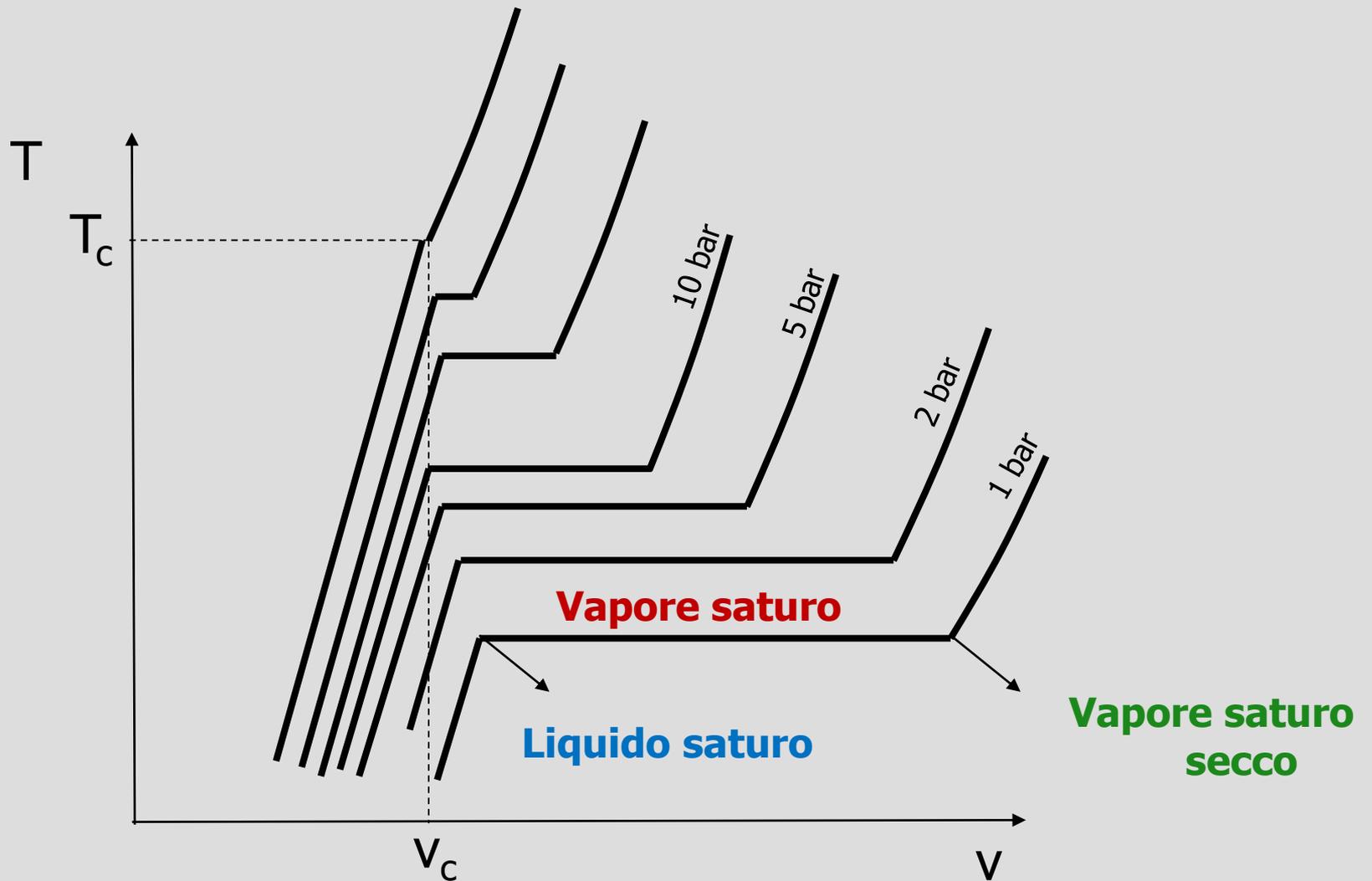
Variation of the standard atmospheric pressure and the boiling (saturation) temperature of water with altitude

| Elevation, m | Atmospheric pressure, kPa | Boiling temperature, °C |
|--------------|---------------------------|-------------------------|
| 0 | 101.33 | 100.0 |
| 1,000 | 89.55 | 96.5 |
| 2,000 | 79.50 | 93.3 |
| 5,000 | 54.05 | 83.3 |
| 10,000 | 26.50 | 66.3 |
| 20,000 | 5.53 | 34.7 |

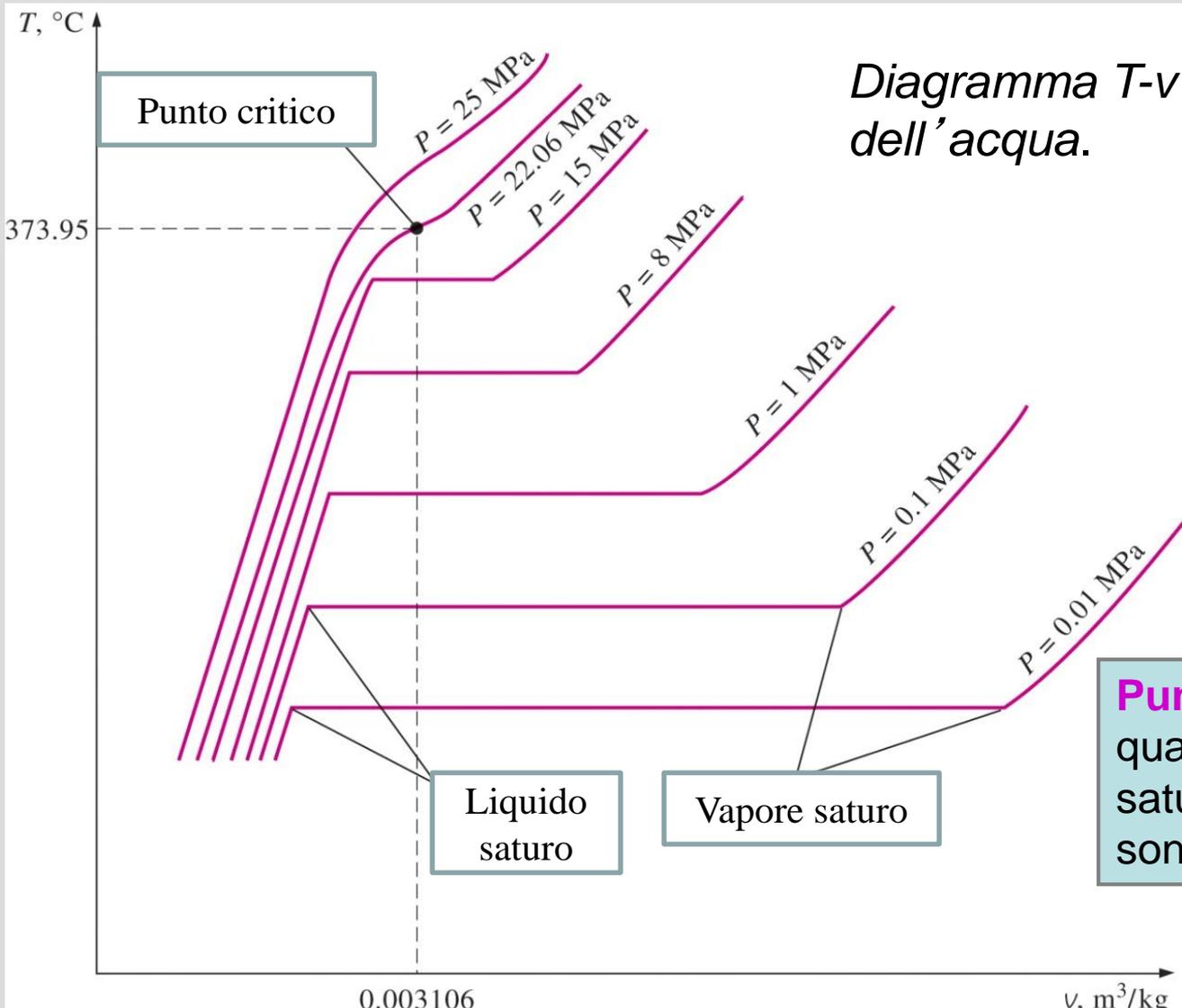
Riassumendo



Temperatura e pressione critica



- Le variazioni delle proprietà di stato durante i cambiamenti di fase si studiano nei diagrammi $T-v$, $P-v$, and $P-T$ (Diagrammi delle sostanze pure)



Punto critico: Punto al quale gli stati di liquido saturo e vapore saturo sono identici.

- **Linea del liquido saturo**
- **Linea del vapore saturo**
- **Regione del liquido sottoraffreddato**
- **Regione del vapore surriscaldato**
- **Regione della miscela satura liquido-vapore**

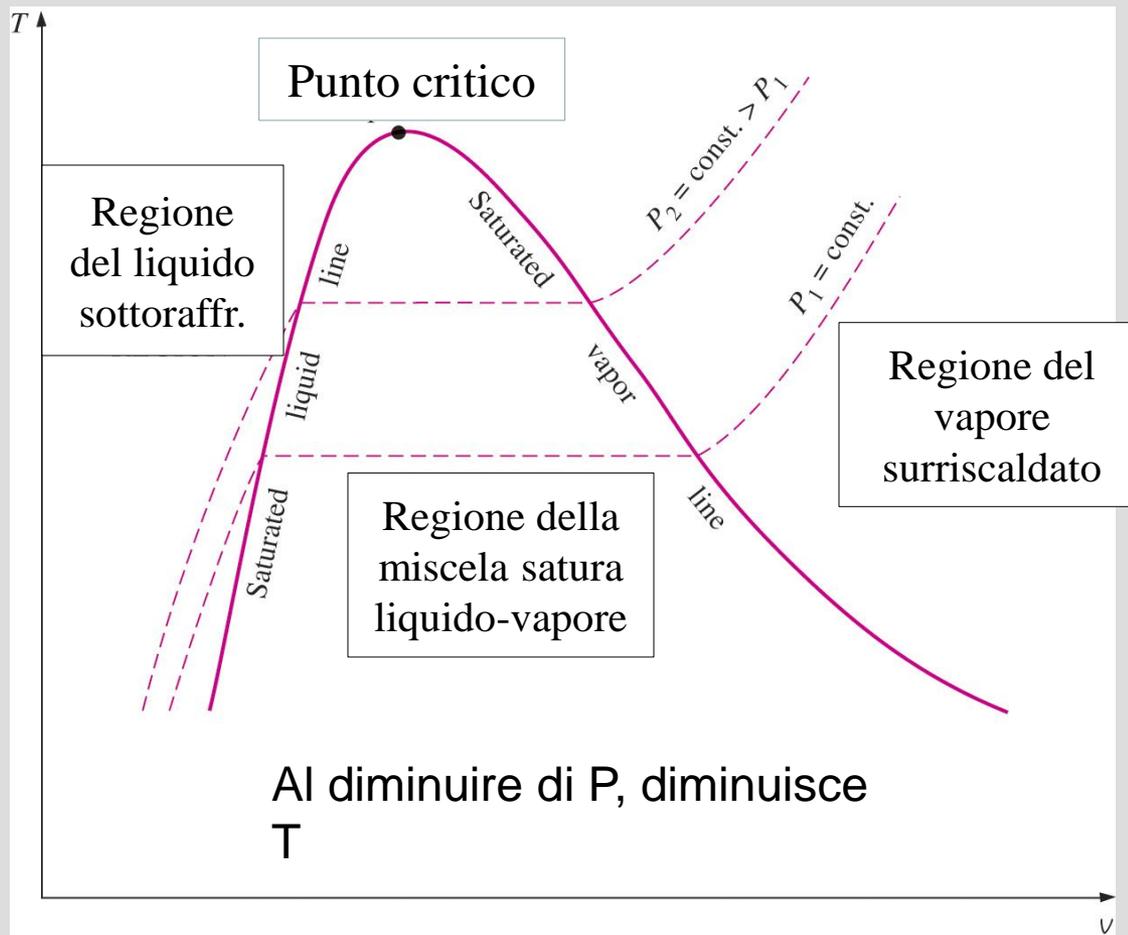
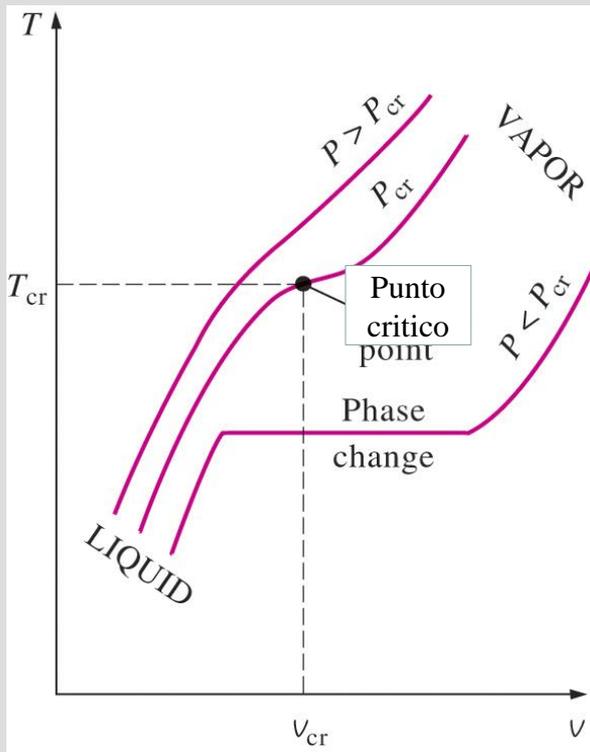


Diagramma T-v

Alla pressione $p > p_{cr}$, nel cambiamento di fase (evaporazione) non c'è nessuna distinzione tra le due fasi



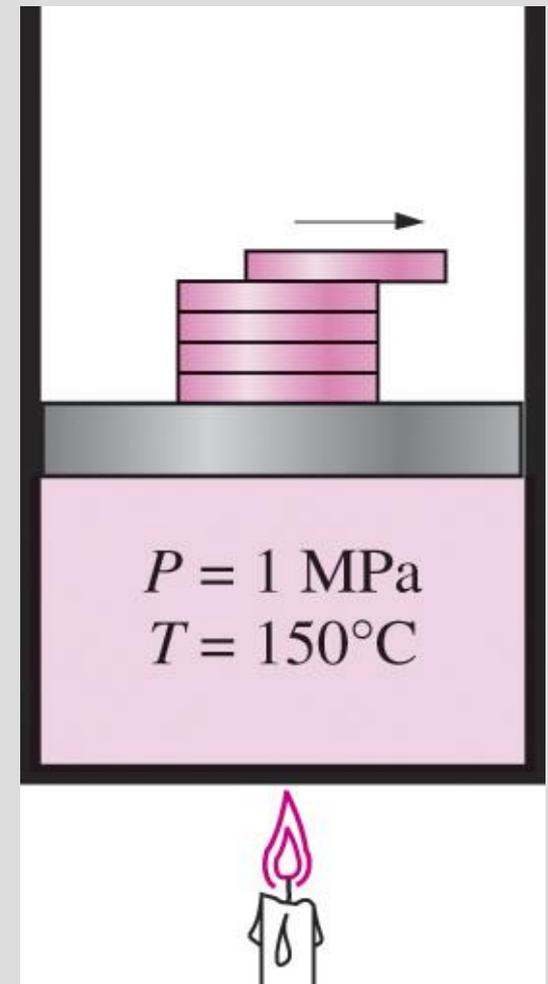
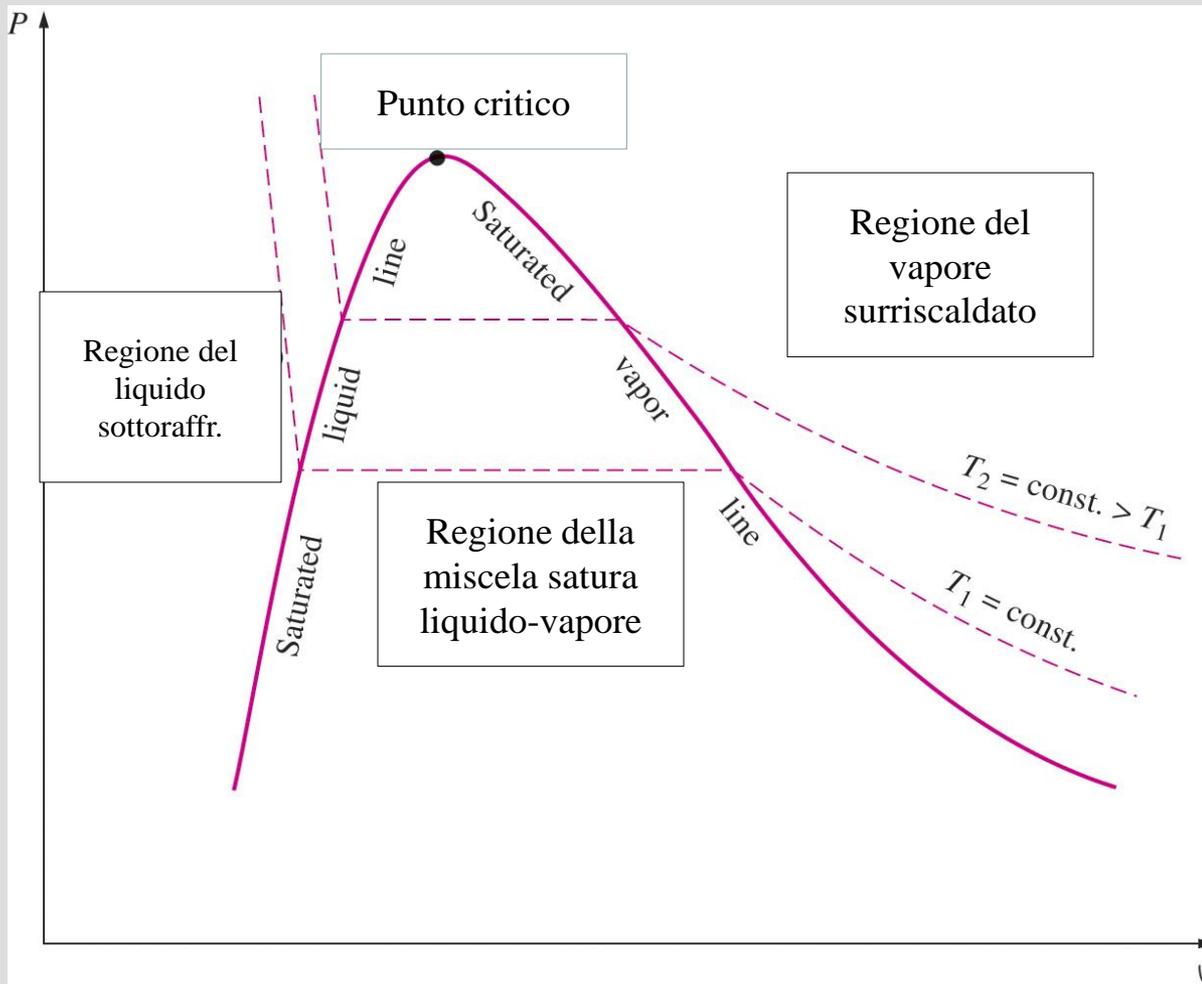


Diagramma p - v di una sostanza pura

Maggiore è la pressione, maggiore sarà la temperatura di evaporazione.

La pressione può essere ridotta riducendo il peso del pistone

Liquido saturo e vapore saturo

- **Tabelle:** Proprietà dell'acqua al variare della temperatura.
Proprietà dell'acqua al variare della pressione.

| Temp. °C T | Sat. press. kPa P_{sat} | Specific volume m^3/kg | |
|-----------------|------------------------------|--------------------------|------------------|
| | | Sat. liquid v_f | Sat. vapor v_g |
| 85 | 57.868 | 0.001032 | 2.8261 |
| 90 | 70.183 | 0.001036 | 2.3593 |
| 95 | 84.609 | 0.001040 | 1.9808 |

Volume specifico di liquido saturo

Volume specifico di vapore saturo

Differenza tra il v_f e v_g

Entalpia di vaporizzazione h_{fg} :

Quantità di energia necessaria per evaporare un'unità di massa di acqua allo stato di liquido saturo a data temperatura e pressione

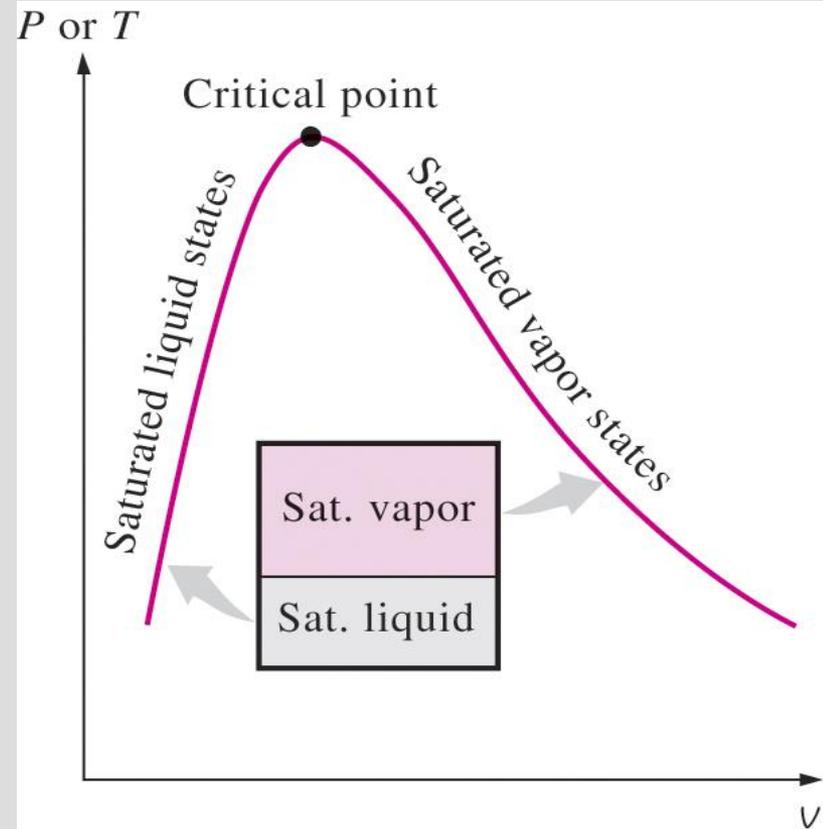
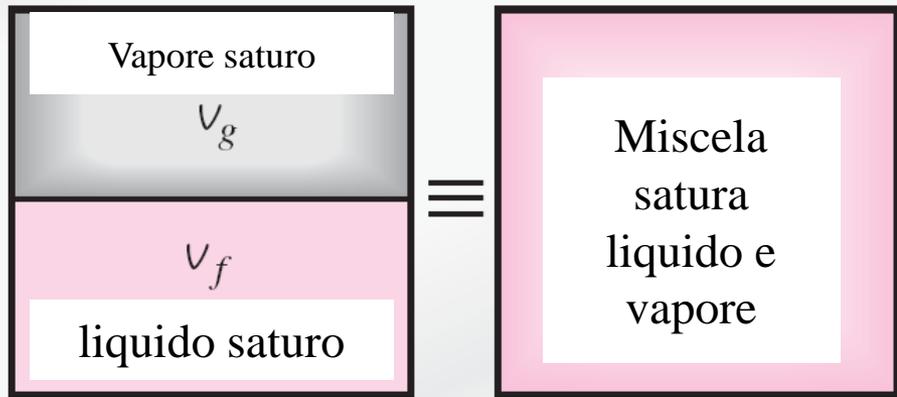
Temperatura

Corrispondente
valore della
pressione di
saturazione

Volume
specifico di
liquido saturo

Volume
specifico di
vapore saturo

Miscela satura di liquido saturo e vapore

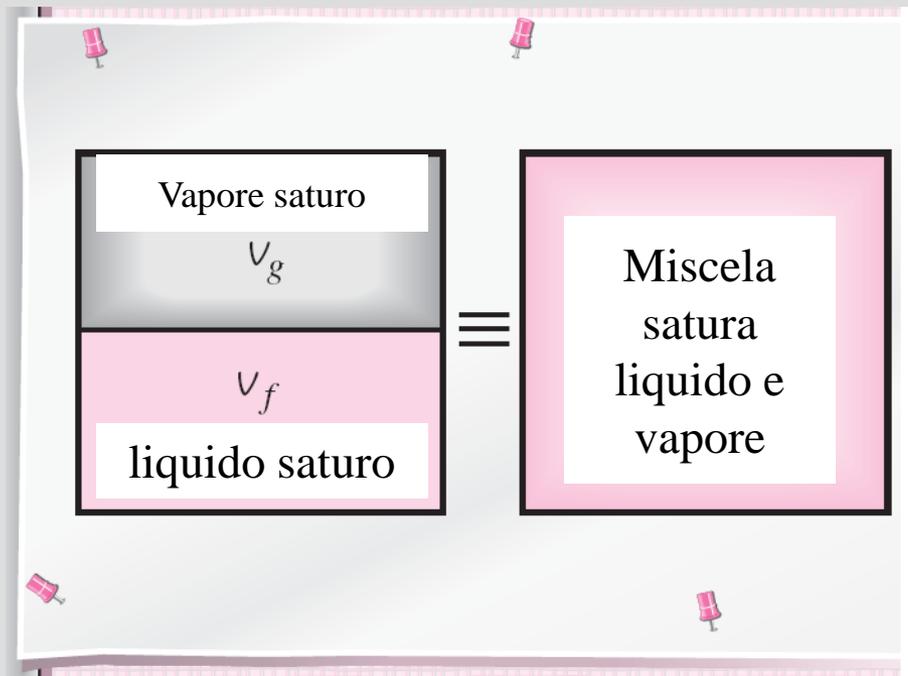


Miscela satura di liquido saturo e vapore

La quantità di liquido e di vapore in una miscela satura viene espressa dal **titolo x** .

Titolo, x : Il rapporto tra la massa di vapore e la massa totale della miscela

Il titolo varia da 0 a 1 → **$x = 0$: in condizione di liquido saturo**
 $x = 1$: in condizione di vapore saturo



Un sistema a due fasi può essere trattato come un'unica miscela omogenea.

Miscela satura di liquido saturo e vapore

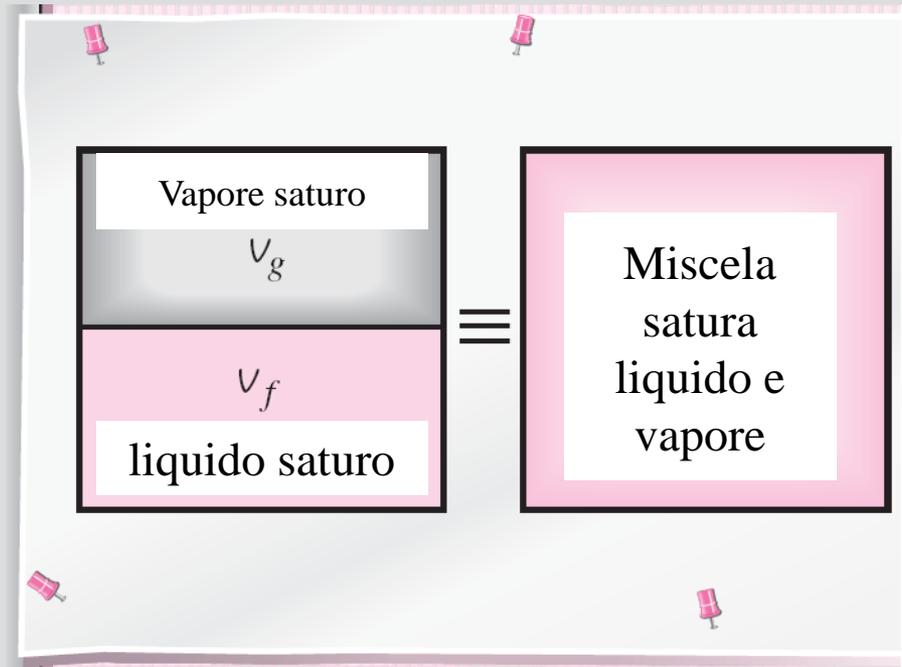
$$m_{totale} = m_{liquido} + m_{vapore} = m_f + m_g$$

m_g = massa vapore

m_f = massa liquida

**TITOLO
DELLA
MISCELA**

$$x = \frac{m_{vapore}}{m_{totale}}$$



$$m_{totale} = m_{liquido} + m_{vapore} = m_f + m_g$$

f = liquido (fluido)

g = vapore (gas)

t = totale

$$x = \frac{m_{vapore}}{m_{totale}} = \frac{m_g}{m_{totale}}$$

ma

$$V_{totale} = V_{vapore} + V_{liquido}$$

$$m_{totale} v_{totale} = m_f v_f + m_g v_g$$

$$m_f = m_{totale} - m_g$$

quindi

$$m_{totale} v_{totale} = (m_{totale} - m_g) v_f + m_g v_g$$

essendo

$$m_{\text{totale}} v_{\text{totale}} = (m_{\text{totale}} - m_g) v_f + m_g v_g$$

divido per m_{totale}

$$\frac{m_{\text{totale}} v_{\text{totale}}}{m_{\text{totale}}} = \left(\frac{m_{\text{totale}}}{m_{\text{totale}}} - \frac{m_g}{m_{\text{totale}}} \right) v_f + \frac{m_g v_g}{m_{\text{totale}}}$$

e ricordando l'espressione di x , cioè:

$$x = \frac{m_g}{m_{\text{totale}}}$$

si può scrivere:

$$v_{\text{totale}} = (1 - x) v_f + x v_g$$

quindi

$$v_{\text{totale}} = v_f + x(v_g - v_f)$$

$$v_{totale} = v_f + x(v_g - v_f)$$

pongo

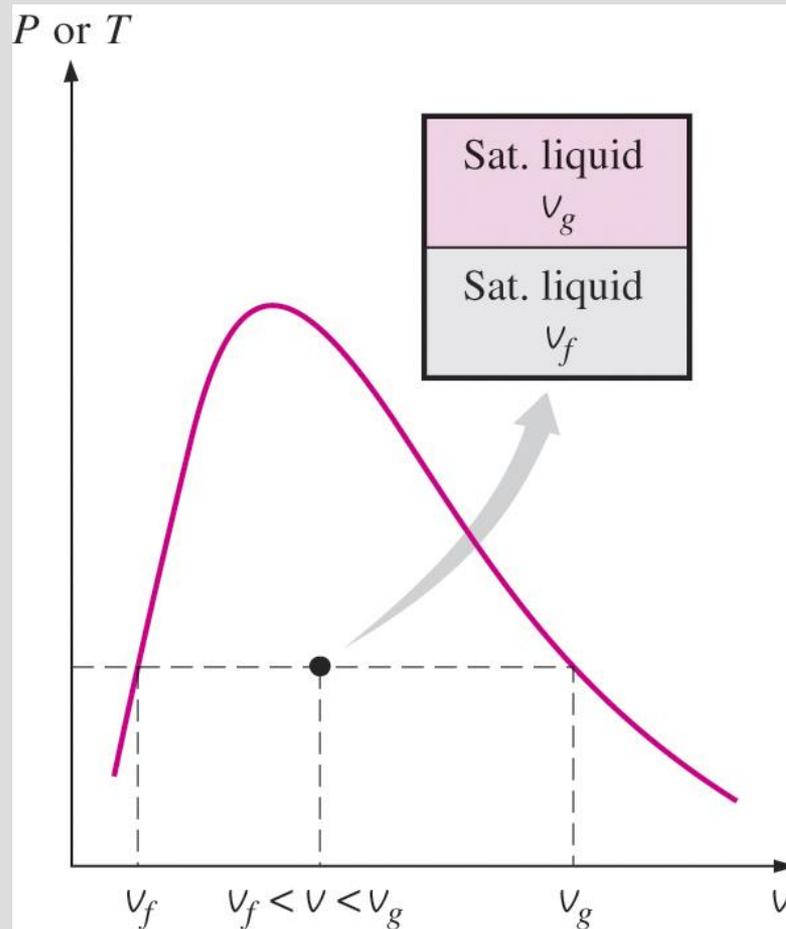
$$v_g - v_f = v_{fg}$$

allora

$$v_{totale} = v_f + x(v_g - v_f)$$

diventa

$$v_{totale} = v_f + xv_{fg}$$



Il valore $v_{f,g}$ di una miscela satura sta tra v_f and v_g a date p e T

Come il volume specifico qualunque proprietà della miscela satura liquido-vapore si esprime in funzione del titolo x

**Volume
specifico**

$$v_{miscela} = v_f + xv_{fg} \quad \left(\frac{m^3}{kg} \right)$$

**Energia interna
specifica**

$$u_{miscela} = u_f + xu_{fg} \quad \left(\frac{kJ}{kg} \right)$$

**Entalpia
specifica**

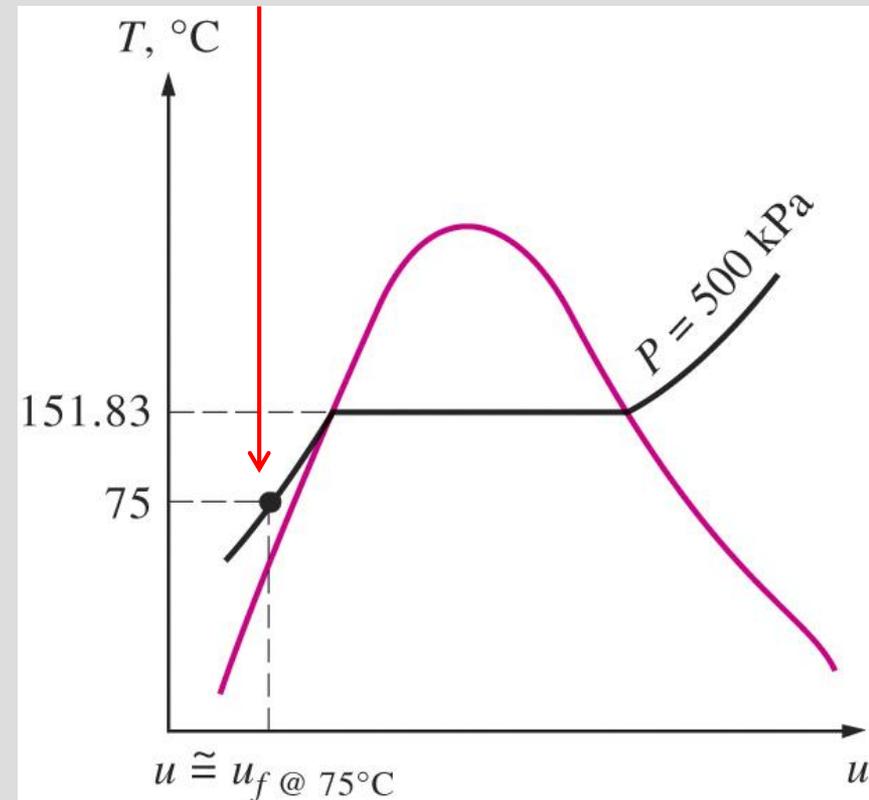
$$h_{miscela} = h_f + xh_{fg} \quad \left(\frac{kJ}{kg} \right)$$

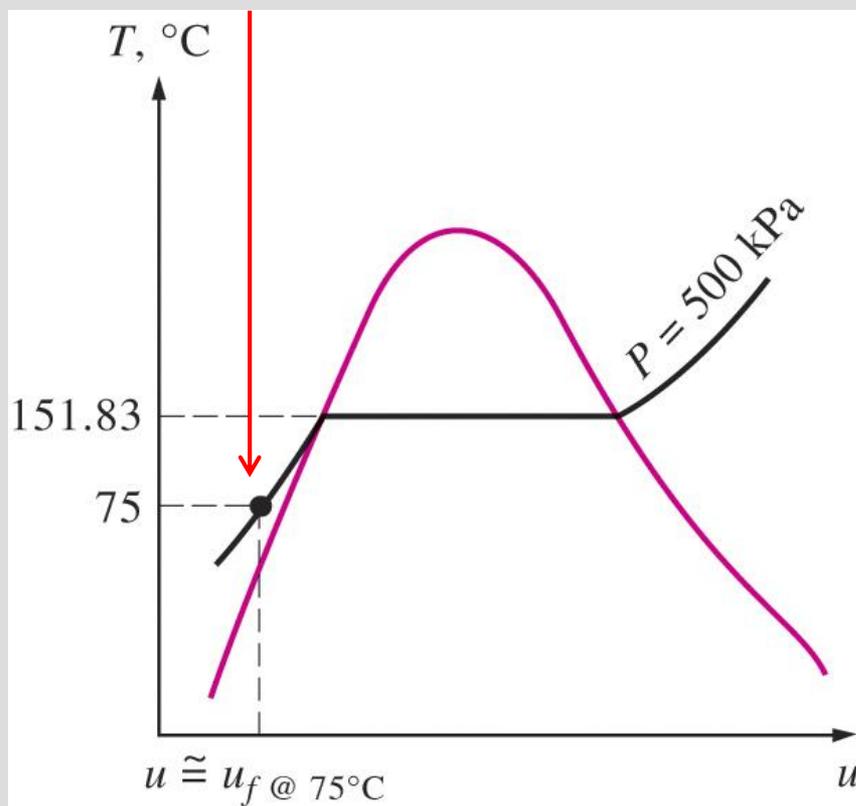
Liquido sottoraffreddato

Esso è caratterizzato:

- Alte pressioni ($P > P_{\text{sat}}$) a data T
- Basse temperature ($T < T_{\text{sat}}$) a data P
- Bassi valori volume specifico, entalpia ed energia interna

A sinistra della curva del liquido saturo la sostanza si trova come liquido sottoraffreddato ($T < T_{\text{sat}}$)





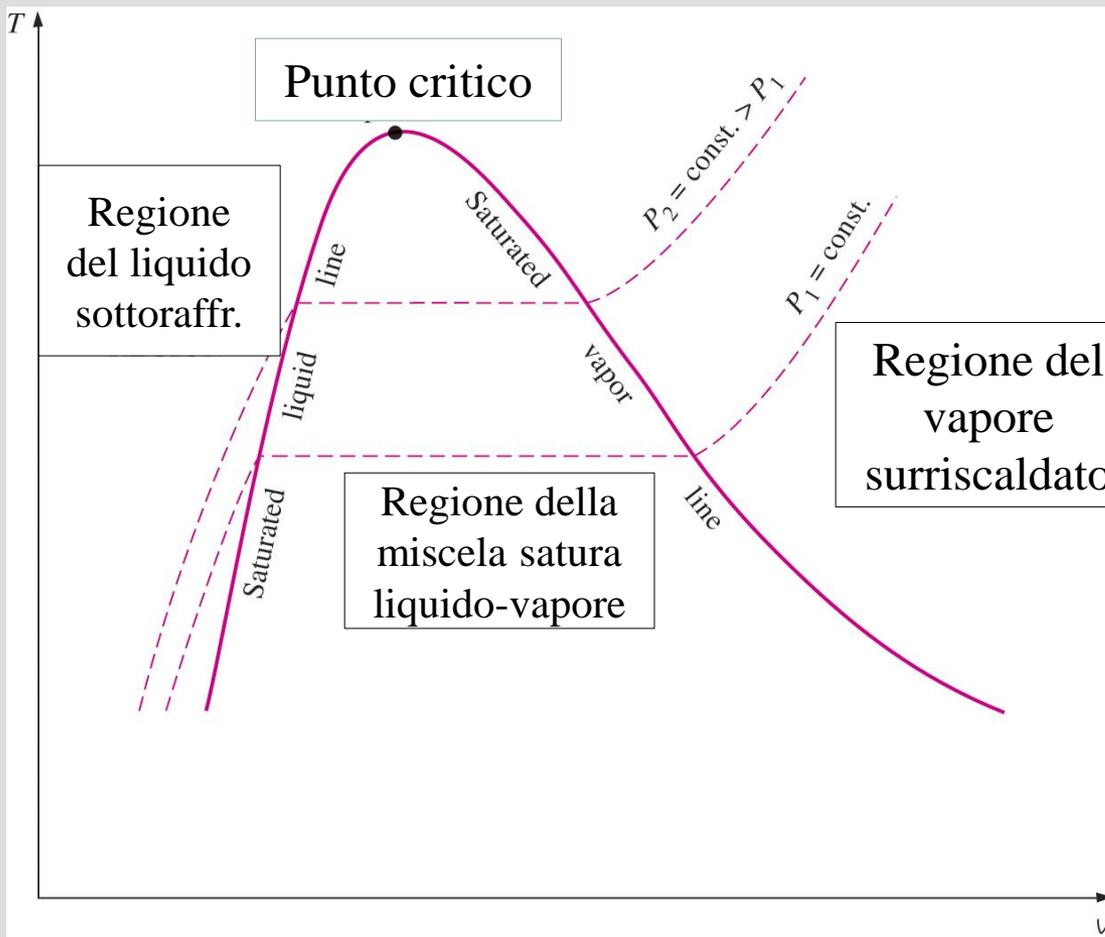
$$v \cong v_f @ T$$

$$u \cong u_f @ T$$

$$h \cong h_f @ T$$

Le proprietà dell'acqua in fase di liquido sottoraffreddato possono essere approssimate a quelle dello stato di liquido saturo per data temperatura

Quindi esse sono fortemente dipendenti dalla temperatura



Esso è caratterizzato:

- Basse pressioni ($P < P_{\text{sat}}$) a data T
- Alte temperature ($T > T_{\text{sat}}$) a data P
- Alti valori volume specifico, entalpia ed energia interna

Nella regione a destra della linea del vapore saturo, la sostanza esiste come **vapore surriscaldato**

Equazione di stato

Nel caso di sostanze pure è possibile legare tre proprietà termodinamiche intensive, attraverso le **equazioni di stato**.

Boyle:

«A temperatura costante, pressione e volume specifico di un gas sono inversamente proporzionali»

Gay-Lussac:

«A basse pressioni il volume specifico di un gas è direttamente proporzionale alla sua temperatura assoluta»

Pertanto, tenendo conto di queste

due osservazioni sperimentali:



$$p = R \frac{T}{v}$$

$$v = R \frac{T}{p}$$

Gas ideali

I LEGGE DI STATO

- La prima legge di stato dei gas ideali mette in relazione le grandezze di stato fondamentali, pressione p , volume V e temperatura T , che sono legate dalla seguente equazione:

$$pV = nR_u T$$

in cui:

- p : pressione del gas (Pa); V : volume del gas (m^3);
 T : temperatura del gas (K); n : numero di moli del gas;
- R_u : costante universale dei gas ideali = 8314 J/kmole K

Il numero di moli di un gas indica il numero di grammomolecole o di kilo-grammomolecole che rappresentano, rispettivamente una quantità in grammi o in kilogrammi pari al peso molecolare del gas in questione.

Gas ideali

- Ad esempio, una molecola di vapore acqueo H_2O è caratterizzata da un peso molecolare, somma dei pesi atomici delle singole specie, pari a 18 (1+1+16), quindi una grammomolecola di H_2O è costituita da una massa pari a 18 g ed una kilo-grammomolecola da una massa pari a 18 kg di vapore acqueo.
- Una mole ed una kilo-mole rappresentano una massa di gas, rispettivamente pari a 18 g e 18 kg. All'interno di una mole è contenuto un numero fisso di atomi, espresso dal numero di Avogadro, pari a $6,022 \cdot 10^{23}$, indipendentemente dal tipo di gas considerato.
- L'equazione di stato può essere applicata qualunque sia il gas che compie la trasformazione, poiché in essa compare la costante universale dei gas che è indipendente dalle caratteristiche del gas in questione.

Costante universale dei gas e costante del gas

$$pV = nR_u T$$

in cui:

- p : pressione del gas (Pa); V : volume del gas (m^3);
 T : temperatura del gas (K); n : numero di moli del gas;
- R_u : costante universale dei gas ideali pari a 8314 J/kmole K
o 8,314 kJ/kmole K

Costante del gas:

$$R = \frac{R_u}{M}$$

M = massa molare del gas (kg/kmol)

Gas ideali

- Se indichiamo con m la massa di gas che occupa il volume V , con v il suo volume specifico e con M la sua massa molecolare, possiamo dedurre una seconda espressione della I legge di stato di validità particolare, cioè applicabile solo in riferimento al gas considerato.
- Infatti:

$$m = nM \quad n = \frac{m}{M} \quad \rightarrow \quad pV = nR_u T$$
$$pV = \frac{m}{M} R_u T$$

Gas ideali

- Nella

$$pV = \frac{m}{M} R_u T$$

- Divido primo e secondo membro per m (massa del gas)

$$pV = \frac{m}{M} R_u T \quad \rightarrow \quad p \frac{V}{m} = \frac{1}{M} R_u T$$

Si ottiene:

$$pv = RT$$

dove:

- v è il volume specifico
- R è la costante del gas

Gas ideali



A blackboard with a table of specific gas constants for various substances. The table has two columns: 'Sostanza' and 'R, kJ/(kg·K)'. The substances listed are Aria, Elio, Argon, and Azoto. The values for R are 0.2870, 2.0769, 0.2081, and 0.2968 respectively. There is a red eraser on the left and a white piece of chalk on the right at the bottom of the blackboard.

| <u>Sostanza</u> | <u>R, kJ/(kg·K)</u> |
|-----------------|---------------------|
| Aria | 0.2870 |
| Elio | 2.0769 |
| Argon | 0.2081 |
| Azoto | 0.2968 |

$$pv = RT$$

dove:

- v è il volume specifico
- R è la costante del gas

Gas ideali

II LEGGE DI STATO

La II legge di stato riguarda le grandezze di stato di carattere energetico, quali l'energia interna e l'entalpia. Essa afferma che l'energia interna di un gas ideale dipende solo dalla temperatura.

$$U = U(T)$$

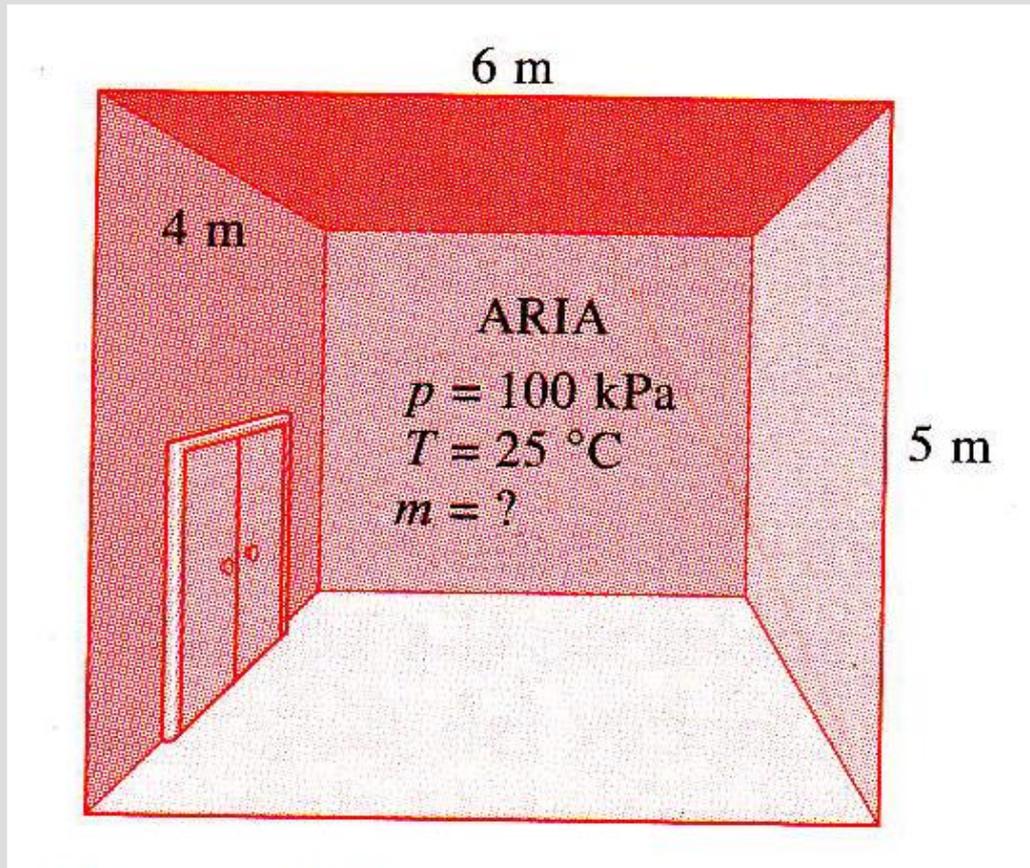
Ricordando la prima equazione di stato dei gas ideali e la definizione della grandezza entalpia, possiamo scrivere:

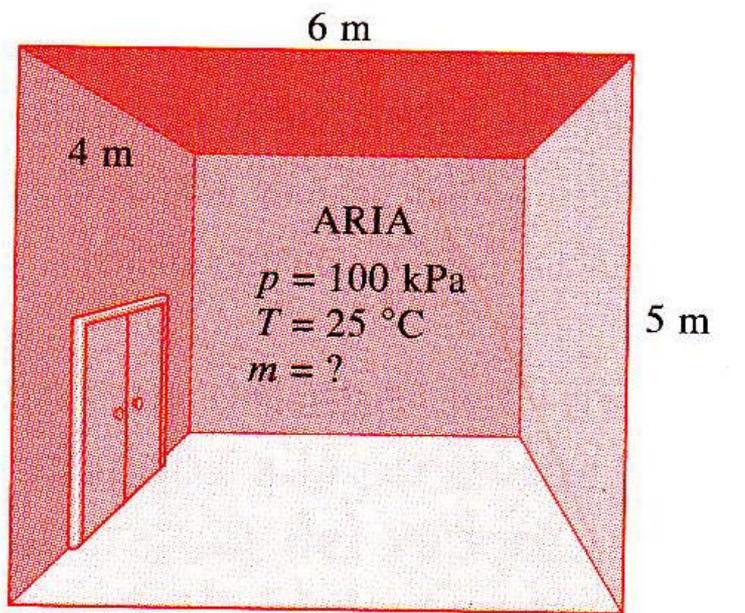
$$H = U + p\nu = U(T) + nR_u T$$

In altre parole, l'entalpia, essendo somma di due grandezze che dipendono entrambe solo dalla temperatura è essa stessa funzione solo di questa grandezza. Questo vuol dire che, ad esempio in una trasformazione isobara in cui venga fornita una certa quantità di calore, poichè questa si traduce tutta in aumento di entalpia e lo stato entalpico è funzione solo della temperatura, a tale aumento corrisponde un analogo e corrispondente aumento di temperatura.

Esercizio

Si determini la massa di aria contenuta in un ambiente confinato di dimensioni 4m x 5m x 6m alla pressione di 100 kPa e alla temperatura di 25° C.

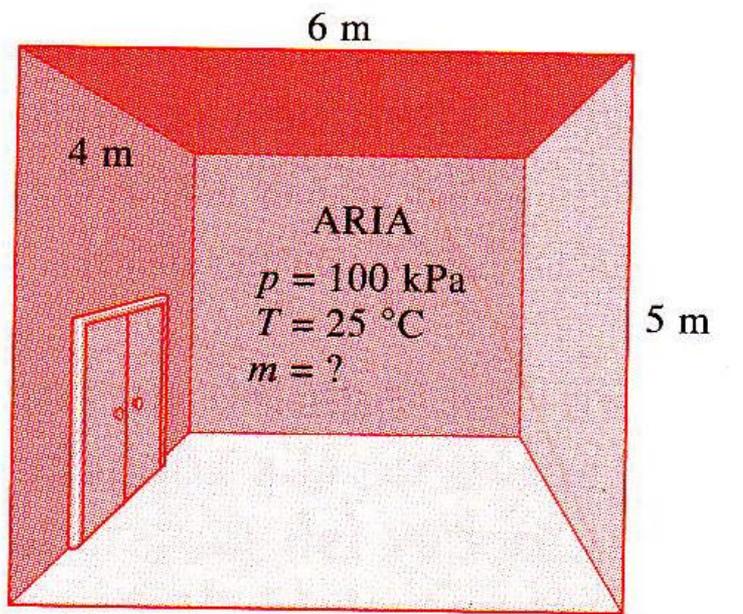




L'aria può essere assimilata a un gas perfetto nelle date condizioni di temperatura e pressione. Per calcolare la massa possiamo applicare l'equazione di stato dei gas perfetti

Quindi dobbiamo trovare V e T , avendo p .

La costante dell'aria è $R = 0,287 \text{ kJ/kgK}$



$$pV = mRT$$

$$m = \frac{pV}{RT}$$

Si calcola V

$$V = 5 \times 6 \times 4 = 120 \text{ m}^3$$

La temperatura assoluta è:

$$T = 25 + 273 = 298 \text{ K}$$

Quindi

$$m = \frac{pV}{RT} = \frac{100 \cdot 120}{0.287 \cdot 298} = 140,3 \text{ kg}$$