



# Gas reali

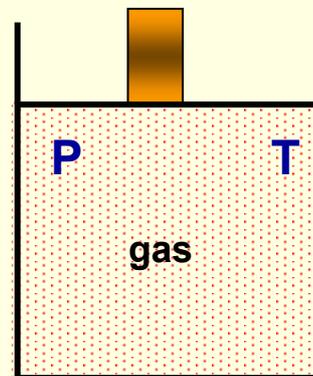
- Gas reali
- Equazione di van der Waals
- Diagrammi di fase
- Equazione di Clapeyron
- Tensione di vapore
- Umidità relativa

# Gas reali

- Il gas perfetto è descritto dall'equazione di stato  $PV=nRT$  che lega tra loro le tre variabili di stato  $P$ ,  $V$  e  $T$ .
- La teoria cinetica dei gas assume un modello di gas perfetto basato, tra le altre, sulle seguenti due ipotesi:
  - i. Le molecole del gas sono sferette rigide puntiformi
  - ii. L'energia di interazione tra le molecole è nulla

Vedremo come il venire meno di queste ipotesi influenzi il comportamento di un gas reale

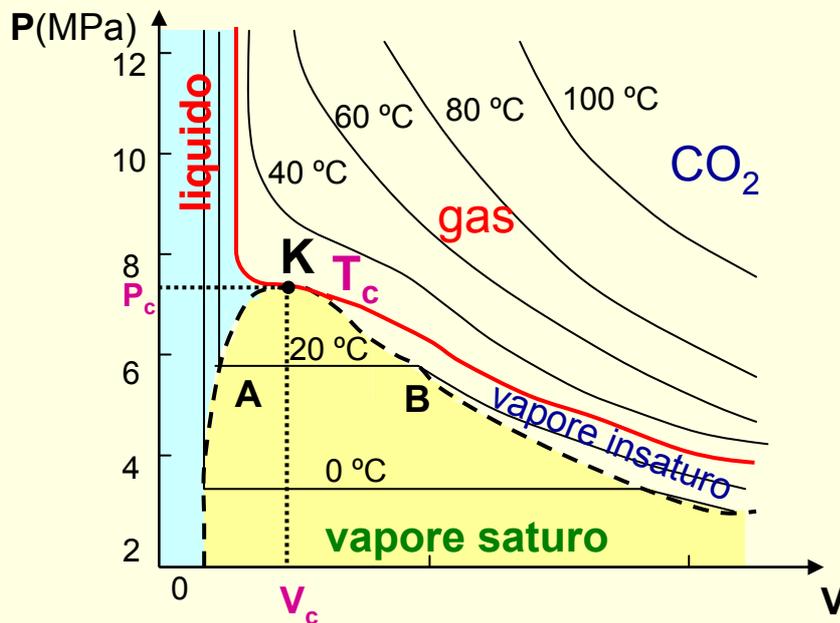
- Abbiamo visto che i gas reali soddisfano l'equazione di stato del gas perfetto quando si verificano una delle due condizioni seguenti (o entrambe):
  - i. Bassa densità:  $P \rightarrow 0$
  - ii. Alta temperatura
- Per verificare sperimentalmente quando e come un gas reale si discosti dal comportamento di un gas perfetto, introduciamo il gas in un cilindro avente un pistone mobile con il quale si possa variare la pressione del gas.



Ipotesi di lavoro:

1. Nel cilindro è contenuto solo il gas in esame; vale a dire è stata evacuata preventivamente tutta l'aria in esso contenuta.
2. Si può controllare la temperatura del gas, in modo da riuscire a compiere delle trasformazioni a temperatura costante
3. Si può misurare la pressione del gas nel cilindro.

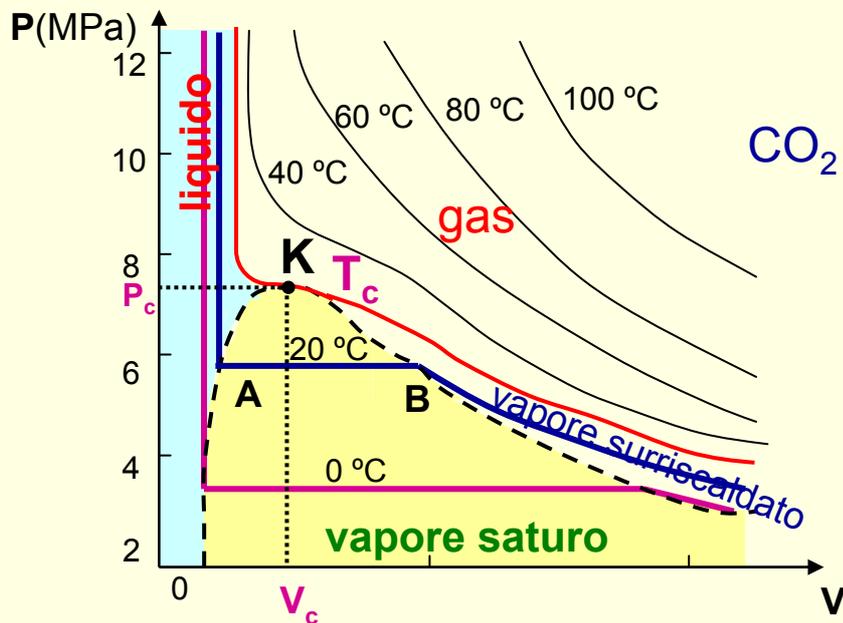
# Comportamento dei gas reali



- Consideriamo ad esempio il comportamento dell'anidride carbonica, le cui isoterme furono determinate da T. Andrews
- A temperature elevate ( $> 80 \text{ °C}$ ) le isoterme assomigliano, ma non esattamente, a quelle di un gas perfetto.
- A temperature più basse, le isoterme cominciano a presentare un flesso, ma la pendenza continua ad essere negativa come nel resto della curva. Queste curve, si guardi quella a  $40 \text{ °C}$ , assomigliano ad iperboli ai valori bassi della pressione (grandi volumi). A piccoli volumi si comportano diversamente. Al decrescere del volume la pressione diventa rapidamente molto grande; la curva ha un asintoto verticale, che non è, come per l'iperbole del gas ideale, l'asse delle pressioni.
- Scendendo con la temperatura si incontra un'isoterma importante, che è caratterizzata dal fatto che il flesso ha tangente orizzontale. Questa isoterma si chiama **isoterma critica**. Il punto del flesso (K nella figura) è il **punto critico**. Le sue coordinate si dicono temperatura critica, pressione critica e volume molare critico (nel caso si abbia a che fare con una mole di gas).
- Per l'anidride carbonica la temperatura critica vale:

$$T_c = 31.04 \text{ °C}$$

# Comportamento dei gas reali



- Scegliamo una temperatura più bassa della temperatura del punto critico, ad esempio 20 °C nel caso dell'anidride carbonica.
- Partiamo da un volume molto grande, cioè da pressioni relativamente basse. Diminuendo il volume si trova che la pressione del gas aumenta, fino a quando esso non raggiunge un valore ben definito (punto **B** della figura). A questo punto la pressione rimane costante nonostante il volume continui a diminuire.
- Il punto rappresentativo dello stato percorre un tratto orizzontale a pressione costante fino ad arrivare al punto **A**. Dopo questo punto la pressione sale bruscamente e diviene impossibile ridurre ulteriormente il volume in maniera apprezzabile. La sostanza che a volumi più grandi si lasciava facilmente comprimere è diventata praticamente incompressibile.
- Se si abbassa ulteriormente la temperatura del gas e si ripete l'operazione, si constata che il tratto orizzontale a pressione costante è divenuto più ampio. Il tratto si allunga molto dalla parte dei volumi grandi e molto poco dalla parte dei volumi piccoli.

N.B. consideriamo per il momento solo temperature superiori alla temperatura di punto triplo

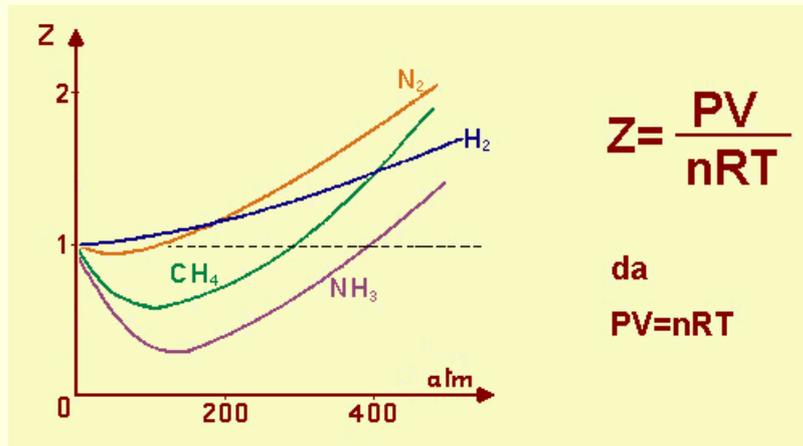
# Cosa succede dentro il cilindro?

- Se guardiamo dentro il cilindro per cercare di capire come mai la pressione del gas rimanga costante nel tratto **AB**, si nota che nel punto **B** inizia la liquefazione del gas.
- Nel tratto AB sono presenti contemporaneamente ed in equilibrio tra loro le due fasi liquide e gassose della sostanza.
- Ad una data temperatura questo può avvenire ad una sola pressione, chiamata la **pressione del vapor saturo** o **tensione di vapore**.
- Si ricava sperimentalmente che la tensione di vapore, nelle sostanze pure, dipende solo dalla temperatura e non dalla quantità di gas utilizzata nell'esperimento, vale a dire non dipende dal volume del gas.
- Per stabilire quale sia, lungo il tratto AB a pressione costante, la frazione di gas che è passata alla fase liquida, occorre trovare il minimo dell'energia libera di Gibbs del sistema liquido-gas.
- La temperatura  $T_c$  è la massima temperatura a cui la sostanza può trovarsi nella fase liquida. A temperature maggiori la sostanza si trova solo nello stato gassoso.
- Seguendo una terminologia che risale ad Andrews, il termine vapore viene usato per indicare una sostanza che si trova nello stato gassoso, ma che è al di sotto della temperatura critica, ed il termine gas per indicare una sostanza gassosa al di sopra della temperatura critica.
- Se il vapore non è in contatto con il suo liquido si dice che è insaturo (o surriscaldato).

# Parametri critici per alcune sostanze

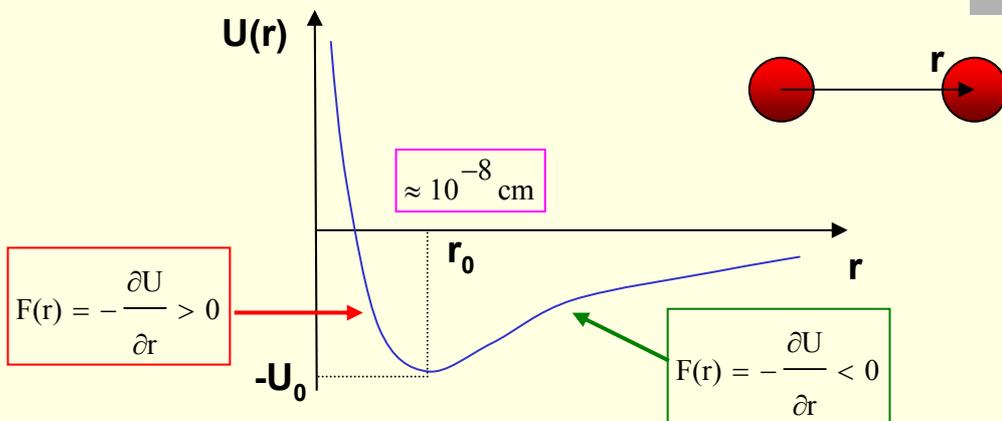
	Tc (K)	Pc (MPa)	Vc (cm <sup>3</sup> /mole)	$\rho_c$ (kg/mole)
Elio	5.3	0.23	58	69
Idrogeno	33.3	1.3	64.5	31
Azoto	126.2	3.39	90	311
Argon	150.9	4.91	85.0	531
Ossigeno	154.8	5.08	74.4	430
Metano	191	4.64	98.8	162
Etilene	283.1	5.19	124	225
Etano	305.4	4.88	143	211
Anidride Carbonica	304.2	8.1	95.6	460
Propano	369.9	4.2	200	220
Ammoniaca	405.6	11.4	72.4	235
Acqua	647.3	22.12	45	400

# Comprimibilità dei gas



- Se la legge di Boyle valesse rigorosamente anche per un gas reale, avremmo che per qualsiasi gas e per qualsiasi temperatura  $T$ , il rapporto di comprimibilità  $Z$  dovrebbe essere uguale ad 1.
- Invece come si vede dal grafico, il rapporto di comprimibilità a volte è minore di 1 per basse pressioni. Questo vuol dire che quel dato gas reale è più comprimibile di quanto lo sarebbe un gas perfetto.
- Ciò fa pensare all'esistenza di forze intermolecolari di tipo attrattivo tali da favorire la compressione del gas.
- Aumentando la pressione del gas, il rapporto di comprimibilità raggiunge un minimo e poi torna ad aumentare fino a quando diventa superiore a 1. Si trova sperimentalmente che la posizione del minimo dipende dal tipo di gas e dalla temperatura.
- Aumentando la temperatura i minimi delle curve diventano sempre meno marcati, finché per temperature sufficientemente elevate (il cui valore esatto dipende dal gas) la pendenza della curva risulta sempre positiva, ovvero il fattore di comprimibilità è sempre maggiore di 1.
- Per l'idrogeno (ed anche per l'elio) questo si verifica anche a temperature relativamente basse ed il comportamento a temperatura ambiente è quello riportato in figura.
- Un fattore di comprimibilità maggiore di 1 è indice della presenza di forze intermolecolari a corto raggio d'azione tali da opporsi alla compressione.

# Potenziale di interazione intermolecolare



- Due molecole interagiscono con una forza che può essere considerata centrale e conservativa. Tale forza trae origine da effetti elettromagnetici dipolari e da effetti quantistici che coinvolgono elettroni e nuclei degli atomi.
- L'energia potenziale che una molecola acquista per la presenza delle forze intermolecolari dipende dalla distanza di separazione  $r$  tra i centri delle due molecole interagenti. La relazione che lega queste due quantità è nota come potenziale di Lennard-Jones ed ha la forma:

$$U(r) = U_0 \left[ \left( \frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left( \frac{r_0}{r} \right)^6 \right]$$

dove i parametri di equilibrio  $r_0$  e  $U_0 = -U(r_0)$  dipendono dalla struttura delle singole molecole.

- Il minimo della funzione  $U(r)$  corrisponde ad una distanza  $r_0$  (di qualche Å) per la quale la forza è nulla. Per  $r > r_0$  si ha una forza attrattiva (per esempio responsabile dei fenomeni di attrito). Per  $r < r_0$  si ha una forza fortemente repulsiva corrispondente al tratto più verticale della funzione  $U(r)$  (impenetrabilità dei corpi).
- Per i gas in genere le distanze medie tra molecole (che si muovono disordinatamente con energia cinetica molto maggiore di  $|U(r_0)|$ ) sono molto maggiori della distanza di equilibrio  $r_0$  e quindi predominano forze che sono, se pur blandamente, attrattive. L'effetto di tali forze è mediamente nullo sulle molecole interne del gas mentre, come vedremo, si manifesta sulle molecole esterne del gas come una forza diretta verso l'interno e riguardante tutta la superficie di contorno.

# Equazione di stato dei gas reali

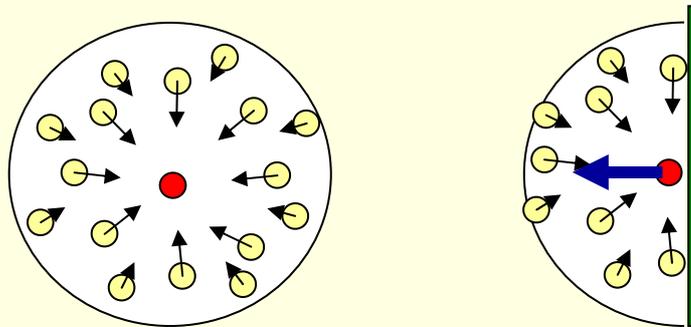
- J.D. van der Waals nel 1873 cercò di formulare un'equazione di stato che fosse in grado di descrivere il comportamento dei gas reali in un ampio intervallo di pressioni e temperature.
- Il punto di partenza è l'equazione di stato dei gas perfetti, alla quale si apportano delle modifiche per tener conto del comportamento "reale" delle molecole del gas.
- Dal comportamento del gas a piccoli volumi, si deduce che l'approssimazione della molecola come una sferetta puntiforme non può essere valida, ma si deve assumere che la molecola abbia un volume finito.
- Se abbiamo una mole di gas che comprimiamo il più possibile, possiamo assumere che il volume di questo insieme di molecole sia  $b$ .
- Alla quantità  $b$  si dà il nome di *covolume* del gas, inteso come il volume minimo che una mole di gas può assumere.
- L'equazione di stato può dunque essere scritta come (equazione di stato di Clausius):

$$P \cdot (V - nb) = nRT$$

- Il covolume è un parametro caratteristico di ogni gas che va determinato sperimentalmente.

# Termine correttivo della pressione

- Si dimostra sperimentalmente (effetto Joule-Thomson) che all'interno del gas esistono delle forze attrattive tra le molecole.
- All'interno del fluido l'attrazione reciproca tra le molecole è mediamente la stessa in tutte le direzioni e quindi il suo effetto complessivo è trascurabile, mentre negli strati in prossimità delle pareti del recipiente non è così perché la compensazione viene a mancare.



- Quindi per le molecole che sono in prossimità della parete si ha una forza netta diretta verso l'interno che diminuisce la pressione che avrebbe il gas in approssimazione di gas perfetto.
- Questa forza è proporzionale al numero di molecole che circondano una data molecola vicino alla parete, quindi è proporzionale alla densità del gas. D'altra parte la pressione è proporzionale al numero di molecole che battono sulla parete e quindi ancora una volta alla densità del gas. In definitiva il termine correttivo della pressione è proporzionale al quadrato della densità del gas o, equivalentemente, all'inverso del quadrato del suo volume.

$$P' = a \frac{n^2}{V^2}$$

dove  $n$  è il numero di moli del gas e  $a$  è un parametro caratteristico di ogni gas che va determinato sperimentalmente.

# Equazione di van der Waals

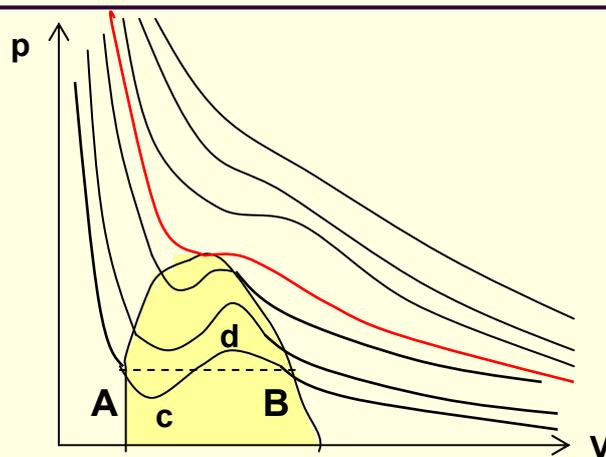
- A causa dell'effetto descritto, si ha che la pressione del gas in vicinanza delle pareti è minore di quella presente in tutto il resto del volume di gas.
- Si noti che quando si misura la pressione si deve comunque introdurre nel fluido un corpo estraneo, lo strumento, e che la pressione misurata è quella nelle immediate vicinanze di una parete dello strumento (anche se lo si mette in mezzo al fluido). In conclusione la pressione misurata  $P$  è sempre minore di quella effettivamente presente nel volume di fluido.
- Per tener conto di questo effetto si aggiunge alla pressione misurata il fattore correttivo determinato in precedenza. Tenendo anche conto del covolume delle molecole, possiamo scrivere l'equazione di van der Waals dei gas reali:

$$\left( P + a \frac{n^2}{V^2} \right) \cdot (V - nb) = nRT$$

dove **a** e **b** sono due parametri liberi caratteristici del gas che vanno determinati sperimentalmente.

- Si noti che, se il gas è molto rarefatto, cioè se il volume è grande, i termini correttivi introdotti diventano trascurabili e l'equazione di van der Waals tende all'equazione di stato del gas perfetto.
- Si può vedere anche che l'equazione di van der Waals riproduce il comportamento del liquido, che si ha per pressioni e densità elevate, ma, come vedremo, non descrive correttamente la regione della transizione di fase.

# Equazione di van der Waals



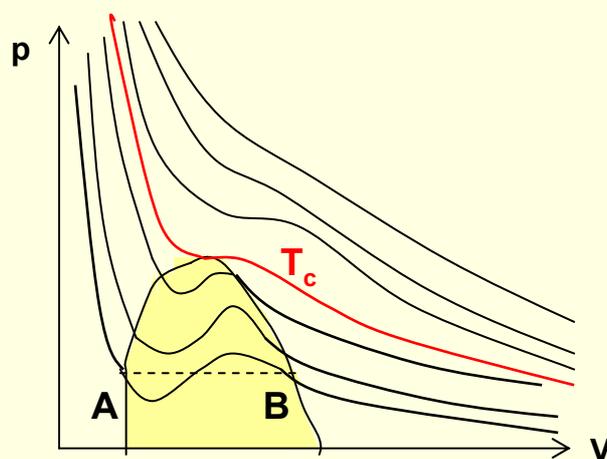
- Per temperature superiori alla temperatura di punto critico, le curve di van der Waals descrivono abbastanza bene il comportamento del gas reale, riproducendo anche la regione del flesso che non è presente nell'equazione dei gas perfetti.
- Nella regione **AB** della transizione di fase, le curve di van der Waals non presentano il tratto orizzontale ma hanno un andamento a S che incrocia il tratto orizzontale in tre punti.
- In questa regione l'equazione di van der Waals perde significato fisico. Ad esempio nel tratto **cd** vi sarebbe una proporzionalità diretta tra pressione e volume che non è fisicamente possibile.
- Tuttavia anche il tratto **dB** è realizzabile sperimentalmente, purché il recipiente ed il gas siano estremamente puliti. In questo caso si può portare la pressione del gas al di sopra della pressione di vapore saturo senza che esso condensi. Si parla allora di vapore soprassaturo. Questo stato non è stabile e la minima perturbazione riporta il sistema irreversibilmente nel tratto orizzontale e si ha la transizione di fase.
- Anche il tratto **Ac** è realizzabile sperimentalmente con le ipotesi che il recipiente ed il liquido siano estremamente puliti. Partendo dal liquido si riesce a diminuire la pressione al di sotto del valore della tensione di vapore senza che il liquido inizi a bollire (liquido surriscaldato). Questo stato è metastabile e la più piccola perturbazione induce la transizione di fase.
- Sul principio di questi particolari stati metastabili erano basati due importanti rivelatori utilizzati in passato in fisica delle particelle elementari: la camera a nebbia e la camera a bolle.

# Equazione di van der Waals

- L'equazione di van der Waals può essere riscritta nel modo seguente:

$$V^3 - \left( nb - \frac{nRT}{P} \right) \cdot V^2 + \frac{n^2 a V}{P} - \frac{n^3 ab}{P} = 0$$

- È una relazione che, per una data temperatura, lega la pressione ed il volume. È un'equazione di terzo grado nell'incognita V. Essa ha quindi tre radici, che possono essere reali e distinte, reali e coincidenti o una reale e due complesse.
- Solo le radici reali (e positive) hanno senso fisico.
- A temperature abbastanza elevate si ha una sola radice.
- A temperature più basse si hanno tre radici reali (infatti per una data pressione si hanno tre possibili volumi).
- La soluzione con tre radici reali e coincidenti corrisponde all'isoterma critica di van der Waals che separa i due casi precedenti. La curva ha un flesso a tangente orizzontale.



# Parametri dell'eq. di van der Waals

- Troviamo le coordinate del flesso a tangente orizzontale dell'isoterma critica. Esse corrispondono alle coordinate del punto critico del gas reale. Consideriamo una mole di gas ( $n=1$ ).

$$V_c = 3b \quad (\text{volume molare critico}); \quad P_c = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2}; \quad T_c = \frac{8}{27} \frac{a}{bR}$$

- Esprimiamo ora le costanti  $a$ ,  $b$  e  $R$  in funzione delle costanti critiche determinate sperimentalmente per un dato tipo di gas.

$$a = 3P_c \cdot V_c^2 \quad b = \frac{V_c}{3} \quad R = \frac{8}{3} \frac{P_c \cdot V_c}{T_c}$$

- Le prime due equazioni fissano le costanti  $a$  e  $b$  in base ai valori sperimentali della pressione e del volume molare critici.
- La terza equazione è invece una relazione tra le tre costanti critiche cui ogni fluido deve soddisfare, se la teoria di van der Waals fosse corretta.
- Dato che la teoria di van der Waals è soltanto un'approssimazione del comportamento dei gas reali, i valori così calcolati risultano diversi da fluido a fluido e diversi dalla costante dei gas ( $R=8.314 \text{ J/mole}\cdot\text{K}$ )
- Ad esempio si ha: azoto e ossigeno  $\approx 6.5 \text{ J/mole}\cdot\text{K}$ , elio e idrogeno  $\approx 6.7 \text{ J/mole}\cdot\text{K}$ , ammoniaca  $\approx 5.4 \text{ J/mole}\cdot\text{K}$ , acqua  $\approx 4.1 \text{ J/mole}\cdot\text{K}$ , argon  $\approx 7.3 \text{ J/mole}\cdot\text{K}$
- Per superare questa difficoltà, si prende anche la costante  $R$  come parametro libero nell'equazione e se ne fissa il valore determinato dai dati sperimentali. Questa procedura non ha nessuna giustificazione teorica, ma è utile per usare l'equazione di van der Waals per interpolare i dati sperimentali.

# Parametri a e b per alcuni gas

<b>Sostanza</b>	<b>a</b> (J·m <sup>3</sup> /mole)	<b>b</b> (m <sup>3</sup> /mole)	<b>P<sub>c</sub></b> (MPa)	<b>T<sub>c</sub></b> (K)
Aria	0.1358	3.64x10 <sup>-5</sup>	3.77	133
Anidride carbonica	0.3643	4.27x10 <sup>-5</sup>	7.39	304.2
Azoto	0.1362	3.85x10 <sup>-5</sup>	3.39	126.2
Idrogeno	0.0247	2.65x10 <sup>-5</sup>	1.30	33.2
Acqua	0.5507	3.04x10 <sup>-5</sup>	22.09	647.3
Ammoniaca	0.4233	3.73x10 <sup>-5</sup>	11.28	406
Elio	0.00341	2.34x10 <sup>-5</sup>	0.23	5.2
Freon	1.078	9.98x10 <sup>-5</sup>	4.12	385

# Esempio numerico

- Dalla conoscenza di un parametro macroscopico quale il covolume  $b$ , si possono trarre delle informazioni su un parametro microscopico quale le dimensioni di una molecola.

- Prendiamo un gas di azoto. Dal fit ai dati sperimentali si ottiene:

$$a = 0.14 \frac{\text{Pa} \cdot \text{m}^6}{\text{mole}^2} \quad ; \quad b = 39.1 \frac{\text{cm}^3}{\text{mole}}$$

- N.B. il volume occupato da una mole di gas in condizioni normali è 22.4 litri:

$$\Rightarrow \quad b = 39.1 \text{ cm}^3 = 0.2\% \times 22.4 \text{ litri}$$

- La massa molare dell'azoto è 28 g/mole. Se tutta la massa venisse concentrata nel volume  $b$  si avrebbe:

$$\rho = \frac{M}{V} = \frac{28}{39.1} = 0.72 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$

molto vicina alla densità dell'azoto liquido (0.80 g/cm<sup>3</sup>)

- $b$  si può utilizzare per stimare il volume di una singola molecola:

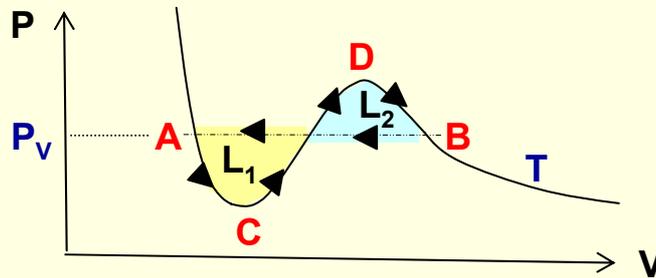
$$V_{\text{molecola}} = \frac{b}{N_A} = \frac{39.1}{6.02 \cdot 10^{23}} = 6.50 \cdot 10^{-23} \frac{\text{cm}^3}{\text{molecola}}$$

- Se immaginiamo che la molecola sia una sfera di diametro  $d$  contenuta in un cubo di spigolo  $d$ , si ha:

$$V_{\text{molecola}} = d^3 = 6.50 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3 \Rightarrow d = 4 \cdot 10^{-8} \text{ cm} = 4 \text{ \AA}$$

che è una stima ragionevole del diametro di una molecola.

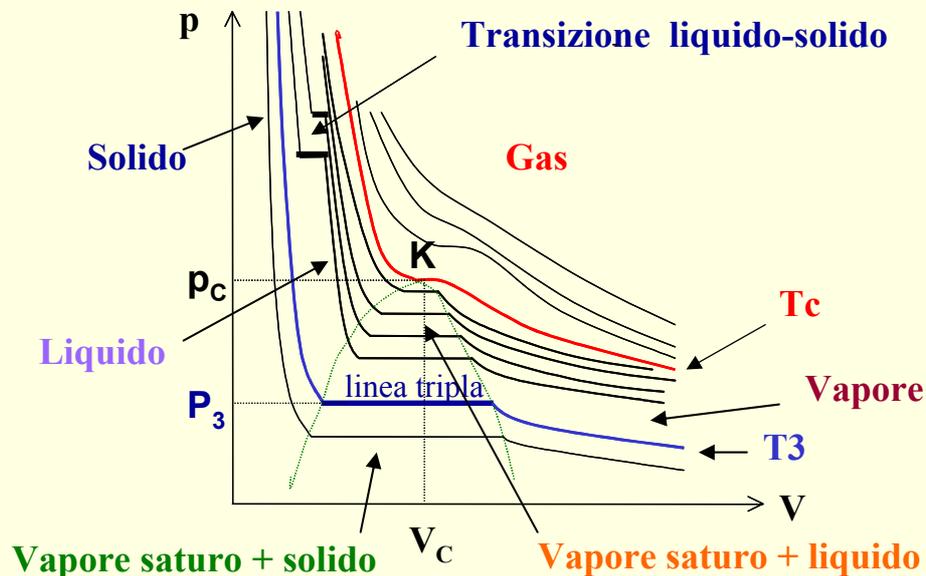
# Equazione di van der Waals e transizioni di fase



- Come abbiamo detto l'equazione di van der Waals non riproduce la regione della transizione di fase caratterizzata dal tratto orizzontale a  $P$  costante.
- Tuttavia la curva di van der Waals ad una data temperatura  $T$  può essere utilizzata per avere delle informazioni sulla posizione del tratto orizzontale avente tensione di vapore  $P_v$ .
- Infatti la pressione  $P_v$  sarà tale che le due aree  $L_1$  e  $L_2$  racchiuse dalla curva di van der Waals a temperatura  $T$  e dalla isobara a pressione  $P_v$  e temperatura  $T$  siano esattamente le stesse.
- Per dimostrare ciò immaginiamo una trasformazione ciclica lungo il percorso **A-C-D-B-A** percorso come indicato in figura.
- Avremo:  $\Delta S = 0$  e  $\Delta U = 0$  dato che entropia ed energia interna sono due funzioni di stato e la loro variazione in una trasformazione ciclica è nulla.
- Occorre inoltre considerare che lungo tutto il ciclo la temperatura non cambia, perché sia la curva reale che la curva di van der Waals sono isoterme alla medesima temperatura  $T$ .
- Avremo pertanto:  $\Delta S = \oint \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T} \oint \delta Q = \frac{1}{T} \cdot Q = 0 \Rightarrow Q = 0$
- Dal primo principio abbiamo:  $0 = \Delta U = Q - L \Rightarrow Q = L \Rightarrow L = 0$
- Il lavoro totale è pari alla somma delle due aree  $L_1$  e  $L_2$ . Guardando la figura si nota come il sottociclo  $L_1$  è percorso in senso antiorario, mentre il sottociclo  $L_2$  è percorso in senso orario. Quindi i due lavori hanno segno opposto. Affinché il lavoro totale sia nullo è necessario che le due aree siano uguali, cioè:

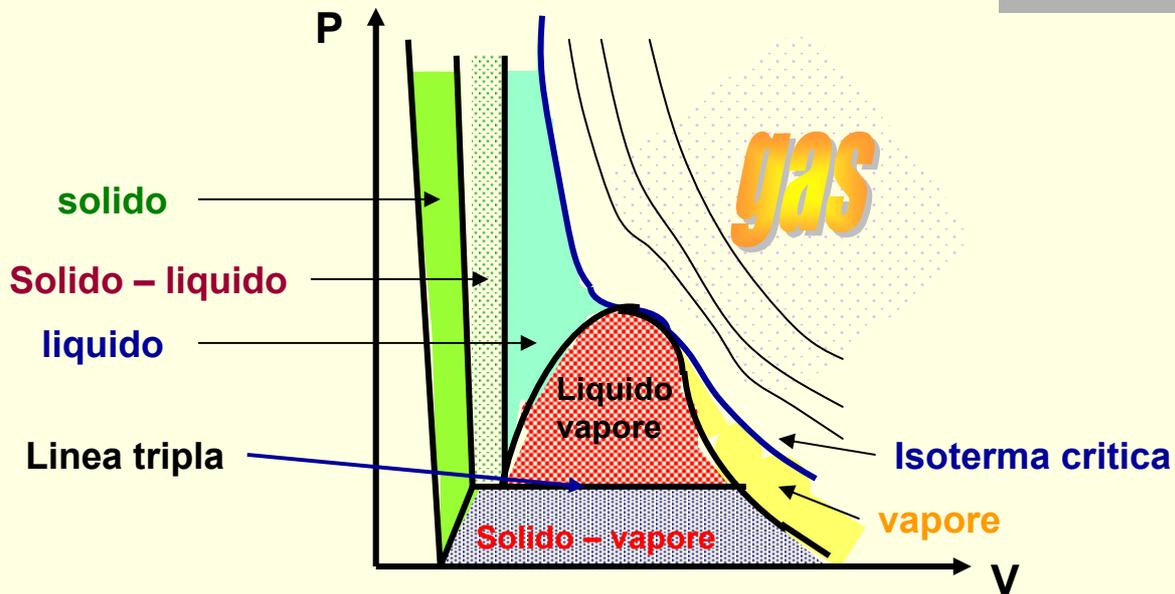
$$|L_1| = |L_2|$$

# Passaggio di stato liquido-solido



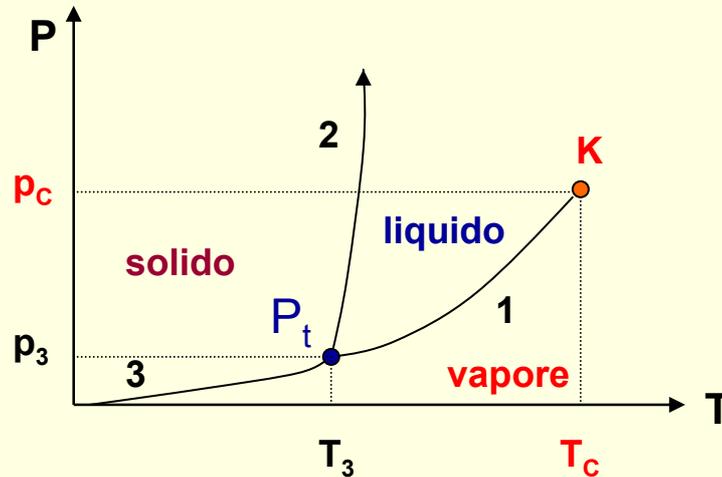
- Continuando lo studio del comportamento di una sostanza sottoposta a variazioni di pressione, si osserva che continuando a comprimere il liquido, ad un certo punto la pressione rimane costante al diminuire del volume ed ha luogo la transizione di fase dallo stato liquido allo stato solido.
- La lunghezza del tratto orizzontale a pressione costante è molto minore del tratto orizzontale relativo alla transizione vapore-liquido perché non c'è in genere una grande differenza tra la densità della sostanza nella fase liquida e nella fase solida.
- Si noti bene che quanto descritto sul passaggio liquido-solido non si applica all'acqua, in quanto la densità dell'acqua è maggiore nella fase liquida che non nella fase solida. Un aumento della pressione provoca la transizione solido-liquido e non viceversa (la densità massima dell'acqua si ha a circa 4 °C).
- Questo comportamento anomalo dell'acqua ha permesso lo svilupparsi ed il mantenimento della vita nei laghi e nei mari del nostro pianeta. Si rifletta ad esempio su come si forma il ghiaccio in un lago abbassando la temperatura dell'acqua.

# Passaggio di stato vapore-solido



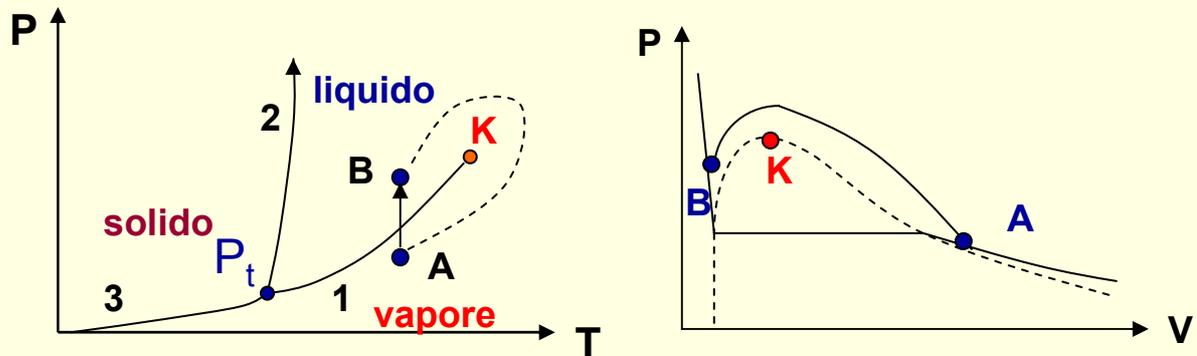
- Continuando lo studio del comportamento dei gas, si nota che comprimendo il vapore ad una temperatura inferiore ad una data temperatura  $T_3$  (temperatura di punto triplo), il vapore passa direttamente alla fase solida.
- Durante questo passaggio di stato la pressione rimane costante come nel caso della transizione vapore-liquido. Anche in questo caso la larghezza del tratto orizzontale è funzione della temperatura alla quale avviene il passaggio di stato.
- Variando opportunamente la pressione alla quale è sottoposto un solido ad una temperatura inferiore alla temperatura del punto triplo, avviene il passaggio di stato dalla fase solida a quella di vapore. Questo fenomeno si chiama sublimazione. Ad esempio la naftalina a pressione e temperatura ambiente passa direttamente dalla fase solida a quella di vapore.
- L'isoterma tripla a temperatura  $T_3$  separa la regione della transizione vapore-liquido da quella della transizione vapore-solido. Nel tratto orizzontale chiamato linea tripla a temperatura  $T_3$  e pressione  $P_3$  è possibile la coesistenza simultanea delle tre fasi solida, liquida e di vapore.

# Diagramma delle fasi



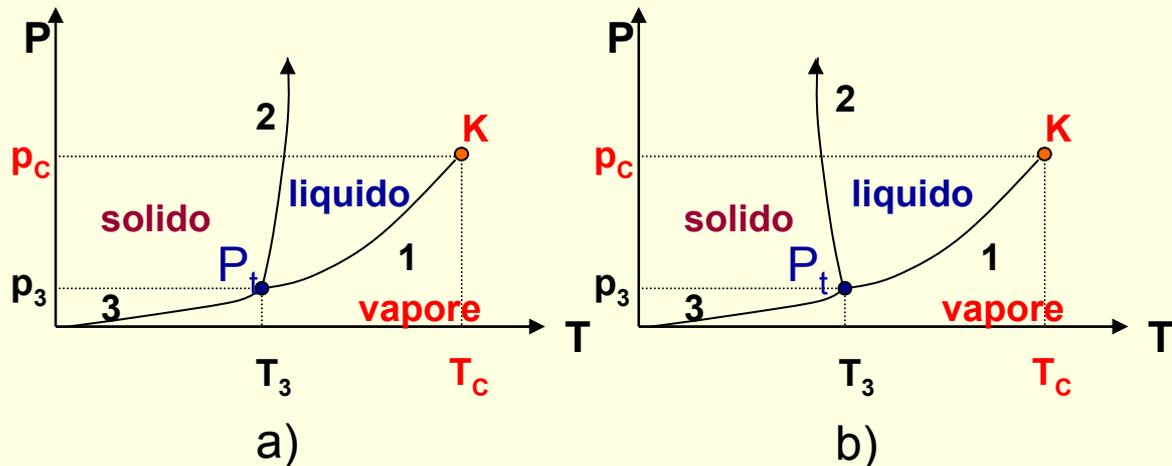
- Un modo complementare di descrivere le transizioni di fase di una data sostanza è il diagramma delle fasi in cui si rappresenta la pressione in funzione della temperatura.
- Nella realizzazione di questo grafico si suppone che il volume a disposizione del gas rimanga costante. Per realizzare ciò si mette ad esempio la sostanza in un recipiente sigillato a pareti rigide in cui sia stato fatto preventivamente il vuoto.
- Per ogni punto del piano (P,T) può esistere solo una singola fase della sostanza, eccetto sulle linee dove avviene la transizione di fase.
- Data una particolare pressione, dal grafico si può risalire alla temperatura alla quale avviene la transizione e viceversa.
- Nel punto triplo  $P_t$  si ha la coesistenza simultanea delle tre fasi: solida, liquida e di vapore. Questo avviene soltanto per una data coppia pressione-temperatura caratteristica di ogni sostanza, che può essere usata quindi per la taratura assoluta di un termometro.

# Diagramma delle fasi



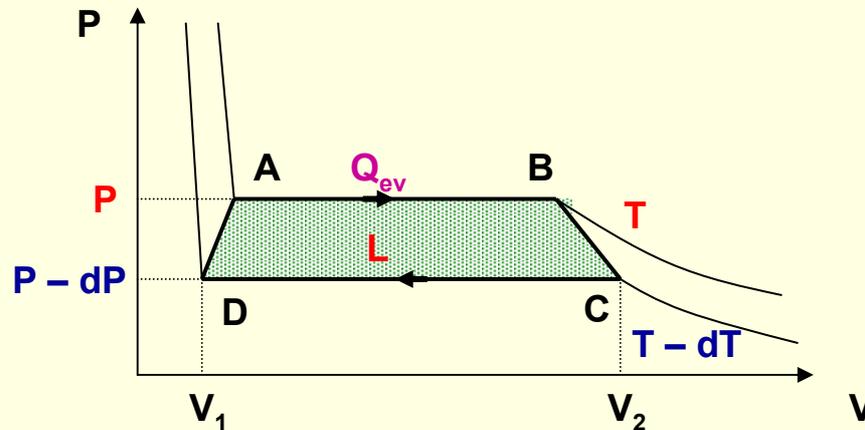
- Consideriamo due stati alla stessa temperatura, uno in fase di vapore A e l'altro in fase liquida B.
- Si può passare da **A** a **B** comprimendo il fluido a temperatura costante: le due fasi si separano, divengono distinte l'una dall'altra e si ha la transizione di fase.
- Esiste tuttavia un altro modo per passare da **A** a **B**: si comprime dapprima il gas aumentando contemporaneamente la temperatura; giunti al di sopra della temperatura critica, si continua a comprimere raffreddando il gas.
- In questo modo si arriva di nuovo al punto **B** aggirando il punto critico **K**. In questo caso non c'è in alcun punto un cambiamento brusco di fase. La sostanza rimane sempre omogenea e non è possibile decidere dove il gas si sia trasformato in liquido.
- Questo è possibile perché nell'intorno del punto critico, la densità del vapore è circa uguale a quella del liquido e le due fasi sono praticamente indistinguibili.
- I corpi solidi (cristallini) si differenziano dai liquidi per l'anisotropia. Nel solido, a differenza che nel liquido, esistono direzioni privilegiate. Di conseguenza la transizione tra queste due fasi non può mai avvenire in maniera continua, come invece può accadere tra liquido e gas. Non può quindi esserci un punto critico sulla curva di coesistenza liquido-solido. Il ramo **2** della curva prosegue indefinitamente.

# Diagramma delle fasi



- Nella figura a) è rappresentata la curva di coesistenza liquido-solido per il caso dei corpi che si dilatano passando dallo stato solido a quello liquido. Questo è il caso usuale.
- Nella figura b) sono rappresentati i pochi casi, tra cui quello molto importante dell'acqua oppure la ghisa, in cui la densità del liquido è maggiore di quella del solido. Come vedremo questo comporta che la pendenza della curva che rappresenta la transizione solido-liquido è negativa ed ha l'andamento mostrato in figura.
- Pur essendo possibile definire varie relazioni, ricavabili per via teorica o empirica, con una validità limitata a particolari condizioni, non esiste nessuna equazione di carattere generale che permetta di descrivere le curve delle transizioni di fase nel piano (P,T), ad esempio che metta in relazione la tensione di vapore con la temperatura.
- In termini generali è però possibile definire un'equazione differenziale esatta che dà, ad esempio, la pendenza della curva 1 che collega la tensione di vapore di un liquido alla sua temperatura T. Questa relazione è nota come equazione di Clausius-Clapeyron.

# Equazione di Clausius-Clapeyron



- Ricaviamo ora la formula che mette in relazione la pendenza della curva dell'equilibrio delle fasi (cioè la derivata della pressione di equilibrio in funzione della temperatura) con il calore latente corrispondente e la variazione di volume della transizione.
- Consideriamo ad esempio la transizione liquido-vapore. Nella figura sono mostrate due isoterme, una alla temperatura  $T$  ed una alla temperatura più bassa di un infinitesimo  $T - dT$ .
- Supponiamo che la massa della sostanza sia unitaria (1 kg). Il volume occupato è allora il volume specifico, pari all'inverso della densità.
- La sostanza si trova inizialmente nella fase liquida nello stato **A**, alla pressione pari alla tensione di vapore ed è contenuta in un recipiente chiuso in contatto termico con una sorgente termica a temperatura  $T$  (in realtà occorre variare anche il volume in modo tale da far evaporare la sostanza a temperatura costante).
- Cedendo calore alla sostanza questa comincerà ad evaporare senza che la pressione vari. Il sistema è composto di due fasi, liquida e vapore, in equilibrio tra loro. Il punto rappresentativo dello stato si muove nel grafico sulla retta **AB**. Il calore assorbito è il calore di evaporazione  $Q_{ev}$ .

# Equazione di Clausius-Clapeyron

- Una volta portato il sistema in **B**, lo si fa passare allo stato **C** mettendolo a contatto con una sorgente a temperatura  $T - dT$ .
- Si comincia ora a sottrarre calore ed il vapore comincia a liquefare fino a quando raggiunge il punto **D** dove si è trasformato completamente in liquido. Questa trasformazione avviene di nuovo a pressione costante, dove la tensione di vapore saturo vale  $P - dP$ .
- Il ciclo si chiude mettendo di nuovo la sostanza con la sorgente a temperatura  $T$ . Si suppone che le quattro trasformazioni siano tutte reversibili.
- Il ciclo percorso è un ciclo di Carnot. Infatti esso è composto da due isoterme e da due trasformazioni in cui viene scambiato un calore infinitesimo che possiamo trascurare rispetto a quello scambiato nelle isoterme.
- Il lavoro (infinitesimo) del ciclo è dato dall'area del ciclo stesso che, a parte infinitesimi di ordine superiore, vale

$$dL = (V_2 - V_1) \cdot dp$$

dove  $V_1$  è il volume (specifico) del liquido e  $V_2$  quello del vapore.

- Dal ciclo di Carnot si ha:

$$\eta = \frac{L}{Q_{ev}} \quad \text{dove} \quad \eta = \frac{T - (T - dT)}{T} = \frac{dT}{T}$$

e ricordando che  $Q_{ev} = \lambda_F \cdot 1 \text{ kg} = \lambda_F$

Inoltre si assume che  $\lambda_F(T) = \lambda_F(T - dT)$

# Equazione di Clausius-Clapeyron

- Partendo quindi dalla relazione  $Q_{ev} = L/\eta$  e sostituendo le varie espressioni per  $Q_{ev}$ ,  $L$  e  $\eta$ , si ottiene l'equazione di Clausius-Clapeyron:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda_{ev}}{T \cdot (V_2 - V_1)}$$

- Questa relazione, ricavata nel caso della transizione liquido-vapore, è valida in generale per tutte le transizioni di fase.
- In generale sia il calore latente  $\lambda$  e sia i volumi specifici  $V_2$  e  $V_1$  sono funzioni della temperatura, quindi la relazione sopra scritta non è sufficiente da sola per fare l'integrazione e ricavare  $p(T)$ .
- Tuttavia si possono trarre delle considerazioni generali. Osserviamo che la pendenza della curva d'equilibrio è inversamente proporzionale alla differenza dei volumi delle fasi. Quindi tale pendenza è piccola per l'evaporazione, dato che il volume del vapore è molto più grande, tipicamente tre ordini di grandezza, di quello del liquido. La pendenza è invece molto grande, cioè la curva  $p(T)$  è molto ripida per la fusione di un solido, dato che la differenza tra i volumi specifici del solido e del liquido è piccolissima.
- Nel caso dell'acqua, alla temperatura di fusione (273.15 K) i volumi del solido (ghiaccio) e del liquido sono:  
 $V_{sol} = 1.09 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$  e  $V_{liq} = 1.00 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$ . Dato che  $\lambda_F = 334 \text{ kJ/kg}$ , si ha  $dP/dT \approx -140 \text{ atm/K}$ .
- La pendenza negativa è una peculiarità dell'acqua ed è all'origine del fenomeno del rigelo. Il ghiaccio dei ghiacciai si trova a temperatura inferiore allo zero Celsius. La parti del ghiacciaio appoggiate alla roccia, ad esempio alle pareti di una strettoia nella valle che è il letto del ghiacciaio, si trovano a pressioni elevate (a causa del peso del ghiacciaio a monte). La temperatura di fusione si abbassa ed il ghiaccio in parte fonde. L'acqua che si forma passa sotto la strettoia, dove trova pressioni più basse. E rigela. Il ghiacciaio quindi si muove come se fosse di materiale plastico.

# Tensione di vapore versus T

- Nel caso della transizione liquido – vapore è possibile, con qualche approssimazione, ricavare un'espressione della funzione  $p(T)$ , che dà la dipendenza della tensione di vapore in funzione della temperatura.
- Il volume specifico del gas è molto maggiore di quello del liquido, quindi nell'equazione di Clapeyron si può trascurare quest'ultimo.
- A temperature sufficientemente basse (cioè lontane dalla temperatura critica), la densità del vapore saturo diviene così bassa, che esso si comporta sostanzialmente come un gas ideale. Il volume della massa unitaria (1 kg) è quindi pari a:

$$V_g = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{1 \cdot R \cdot T}{M \cdot P} \quad (M = \text{massa molare})$$

- Con queste approssimazione l'equazione di Clapeyron diventa:

$$\frac{dp}{p} = \frac{\lambda_{ev} M}{R} \frac{dT}{T^2}$$

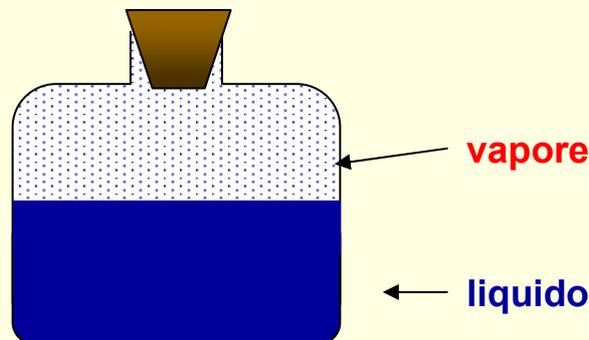
- Considerando il calore latente di evaporazione indipendente dalla temperatura in un intervallo limitato di temperature, è possibile integrare l'equazione, ottenendo:

$$\ln p = -\frac{\lambda_{ev} M}{R \cdot T} + \text{cost}$$

→  $p = C \cdot e^{-\frac{\lambda_{ev} M}{R \cdot T}}$  (C=costante di integrazione)

- Da questa formula si vede che la tensione di vapore cresce molto rapidamente all'aumentare della temperatura.

# Evaporazione



- Le molecole di un liquido si trovano in moto disordinato ed hanno ciascuna una data energia cinetica. L'energia cinetica media dipende dalla temperatura e a temperature ambiente normali essa non è sufficiente a far sì che le molecole escano dal liquido superando le azioni attrattive dovute alle molecole del liquido che si trovano sulla sua superficie.
- Ciò nonostante vi sono sempre alcune molecole che hanno individualmente una velocità abbastanza lontana dalla media in modo che la loro energia cinetica sia sufficiente a vincere la forza attrattiva e a causarne la fuga. In ciò consiste l'**evaporazione**.
- La perdita da parte del liquido di molecole ad energia cinetica superiore alla media conduce ad una riduzione dell'energia cinetica media stessa, cioè ad una diminuzione della temperatura. Qualora si voglia fare avvenire il processo a temperatura costante, è necessario fornire calore al sistema dall'esterno.
- Se il vapore prodotto è contenuto in un volume limitato al di sopra del liquido (vedi figura), alcune molecole del vapore verranno ad urtare la superficie liquida e saranno trattenute dalle altre molecole nella fase liquida (**condensazione**). Man mano che aumenta il numero di molecole nella fase gassosa (e quindi la pressione da esse esercitata) aumenta anche il numero di molecole che in un dato intervallo di tempo ritorna nella fase liquida.
- Ad un certo punto si stabilisce un equilibrio statistico tra il numero di molecole che dal liquido passano allo stato di vapore e viceversa. Questa è la cosiddetta condizione di **vapore saturo**. Nel caso in cui lo spazio al di sopra del liquido non sia limitato, la condizione di vapore saturo non potrà mai essere raggiunta e l'evaporazione continuerà indefinitamente.

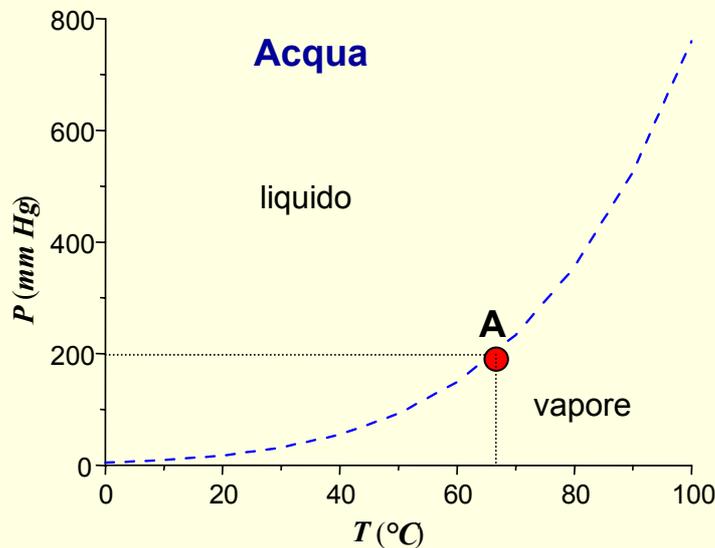
# Tensione di vapore

- La pressione del vapore saturo, chiamata anche tensione di vapore, come abbiamo visto è funzione della temperatura.
- Riportiamo in tabella come varia la tensione di vapore dell'acqua in funzione della temperatura:

<i>T(°C)</i>	<i>Pressione(mm Hg)</i>
-20	0.770
-10	1.947
0	4.579
10	9.205
20	17.51
30	31.71
40	55.13
50	92.30
60	149.2
70	233.5
80	355.1
90	525.8
100	760
140	2710
180	7514
260	35187
360	139880

- Nel caso in cui lo spazio al di sopra del liquido contenga altri gas, la condizione di equilibrio liquido-vapore si realizza come al solito quando un ugual numero di molecole passa dalla fase liquida a quella gassosa e viceversa.
- Di conseguenza l'equilibrio statistico della condizione di vapore saturo si raggiunge quando la pressione parziale del vapore uguaglia la tensione di vapore della sostanza per quella data temperatura.

# Coesistenza liquido – vapore



- I punti della curva rappresentano stati di equilibrio fra le due fasi. I punti del piano  $(P, T)$  a destra della curva rappresentano stati di vapore, quelli a sinistra stati liquidi.
- Se ad esempio lo stato del sistema è rappresentato dal punto A (di coordinate  $T=63$  °C e  $P=200$  mm Hg) e si innalza la temperatura, è necessario che la pressione del vapore vari in maniera ben precisa se si vuole continuare ad avere la coesistenza delle due fasi.
- Se si cercasse di innalzare la temperatura mantenendo costante la pressione del punto A, tutto il liquido passerebbe allo stato di vapore.
- Se viceversa si mantenesse costante la temperatura del punto A e si innalzasse la pressione, tutto il vapore condenserebbe passando allo stato liquido.

# Ebollizione

- Come abbiamo detto, all'aumentare della temperatura cresce la tensione di vapore. Se il riscaldamento viene condotto in condizioni in cui la pressione esterna è costante, come ad esempio il caso in cui il liquido confina con l'aria ambiente, si osserva sperimentalmente che ad una certa temperatura bolle di vapore vengono formate in tutto il liquido. Questo fenomeno si chiama **ebollizione** e la temperatura alla quale avviene è detta **temperatura di ebollizione**.
- Il fenomeno consiste nel fatto che l'evaporazione non avviene solo alla superficie esterna del liquido (come alle temperature più basse) ma anche all'interno del liquido in corrispondenza a superfici di discontinuità quali quelle create da particelle solide disperse nel liquido o bollicine di gas.
- Si riscontra che alla temperatura di ebollizione la tensione di vapore uguaglia la pressione esterna. Infatti quando la tensione di vapore è inferiore alla pressione esterna, che è anche uguale alla pressione presente in ciascun punto del liquido (trascurando effetti di gravità), una eventuale bolla di vapore formatasi all'interno del liquido non può espandersi e salire in superficie. Viceversa quando la tensione di vapore uguaglia la pressione esterna, la bolla di vapore riesce ad espandersi e per effetto della spinta di Archimede sale in superficie.
- Per determinare la temperatura di ebollizione di un liquido è sufficiente costruire la curva della sua tensione di vapore in funzione della temperatura e interpretare le pressioni come pressioni esterne che agiscono sul liquido.
- La temperatura di ebollizione di una sostanza semplice viene alterata se in essa si scioglie una seconda sostanza.

# Umidità relativa

- L'aria è costituita per il 78% da azoto e per il 21% da ossigeno, e da piccole quantità di altri gas, come l'argon, l'anidride carbonica e vapore d'acqueo. La pressione esercitata dall'aria è la somma delle pressioni parziali esercitate da ciascuno dei vari gas da cui essa è costituita.
- Se a un dato volume di aria a una data temperatura si aggiunge altro vapore acqueo, la pressione parziale del vapore acqueo aumenta. Quando questa pressione parziale è uguale alla pressione di vapore a quella temperatura, si dice che l'aria è satura.
- In questo caso il vapore acqueo comincia a condensare trasformandosi in acqua allo stato liquido se la temperatura è superiore alla temperatura di fusione o in cristalli di ghiaccio (neve o brina) se la temperatura è inferiore alla temperatura di fusione.
- Il rapporto tra la pressione parziale del vapore acqueo e la tensione di vapore a una particolare temperatura è detto **umidità relativa** ed è espresso di solito sotto forma di percentuale:

$$[\text{umidità relativa}] = \frac{[\text{pressione parziale}]}{[\text{tensione di vapore}]} \times 100\%$$

- L'umidità relativa si può aumentare o aumentando la quantità di vapore acqueo nell'aria a una data temperatura o abbassando la temperatura e abbassando così la tensione di vapore.
- La temperatura a cui l'aria si satura di vapore acqueo, cioè la temperatura a cui l'umidità relativa è uguale al 100%, è detto **punto di rugiada**.
- Quando la superficie terrestre si raffredda di notte scendendo al di sotto del punto di rugiada a causa dell'irraggiamento, si forma la rugiada se il punto di rugiada è superiore a 0 °C, altrimenti si forma la brina se è inferiore a 0 °C.