

Gas reali

Passaggi di stato

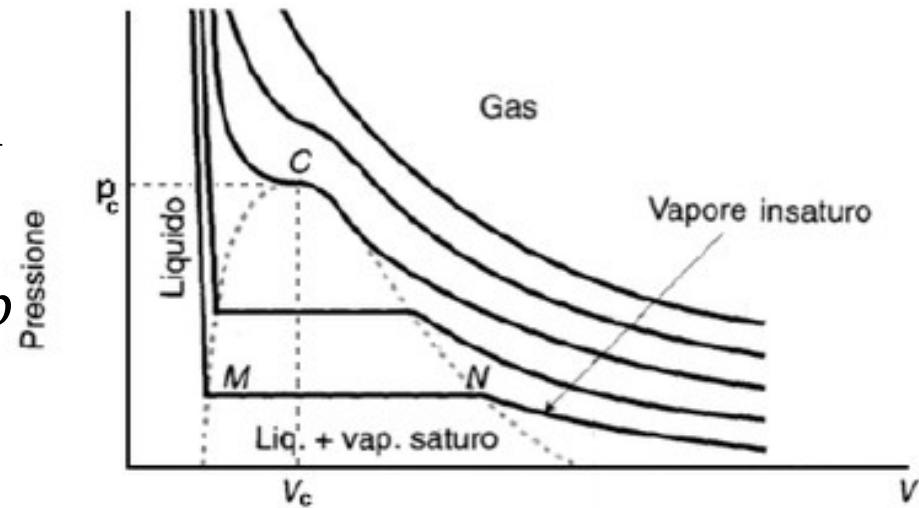
Gas reali

- Il comportamento dei **gas reali** si *avvicina* a quello dei **gas perfetti**
 - a **alte T** e **basse p** \Rightarrow si possono trascurare il **volume** delle molecole e le **interazioni reciproche**

Gas reali

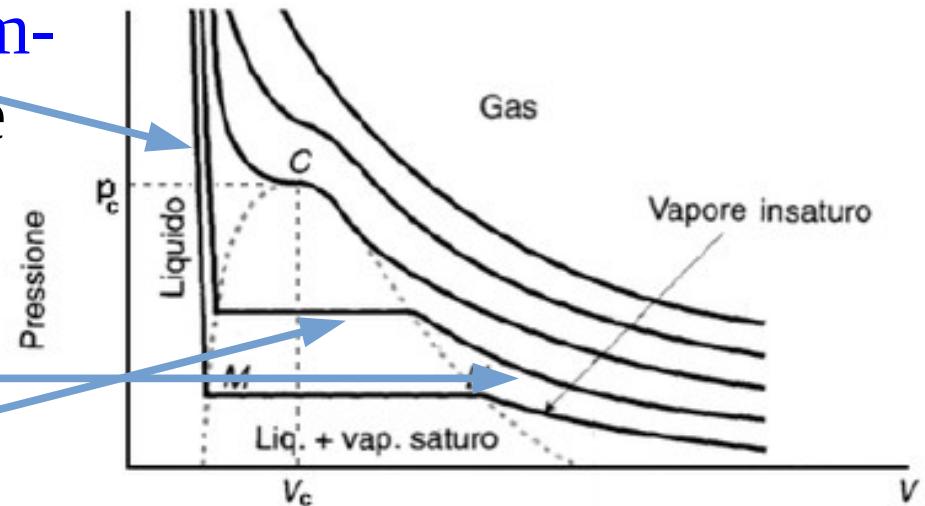
- Studio delle isoterme di un gas reale (**curve di Andrews**)

- ad alte T le curve sono rami di iperbole
 - » il gas rimane tale per qualsiasi p
 - al diminuire di T le curve si **distorcono**
 - per $T = T_c$ (**temperatura critica**) l'isoterma ha un **flesso orizzontale** (**punto critico** $\rightarrow p_c, V_c$)
 - al disotto del punto critico le isoterme hanno **tratti orizzontali** (p costante al variare di V) e **tratti** (quasi) **verticali** (V costante al variare di p)



Gas reali

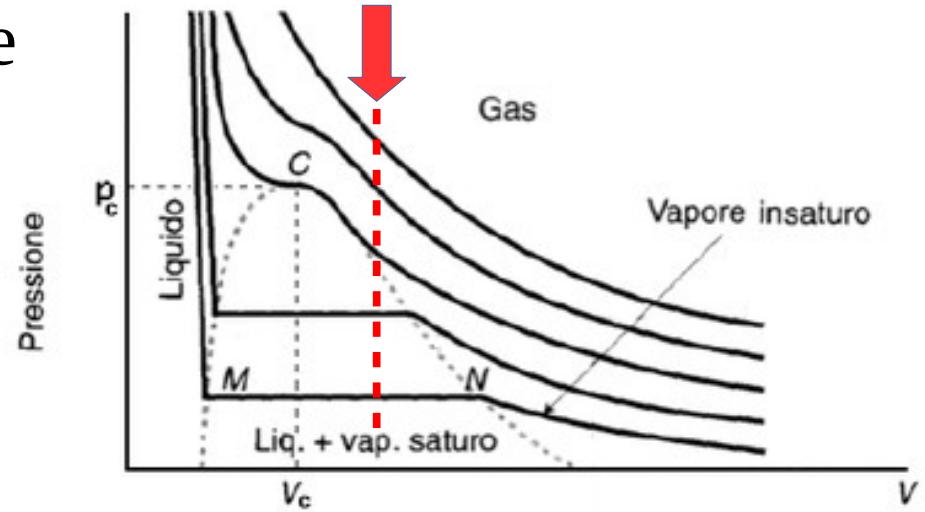
- Nei tratti verticali si ha la **fase liquida**
 - il liquido è praticamente **incomprimibile** → V rimane costante anche ad alte p
- Nei tratti curvi si ha ancora una **fase gassosa (vapore)**
- Nei tratti orizzontali si ha **compresenza** di gas e liquido



Passaggi di stato

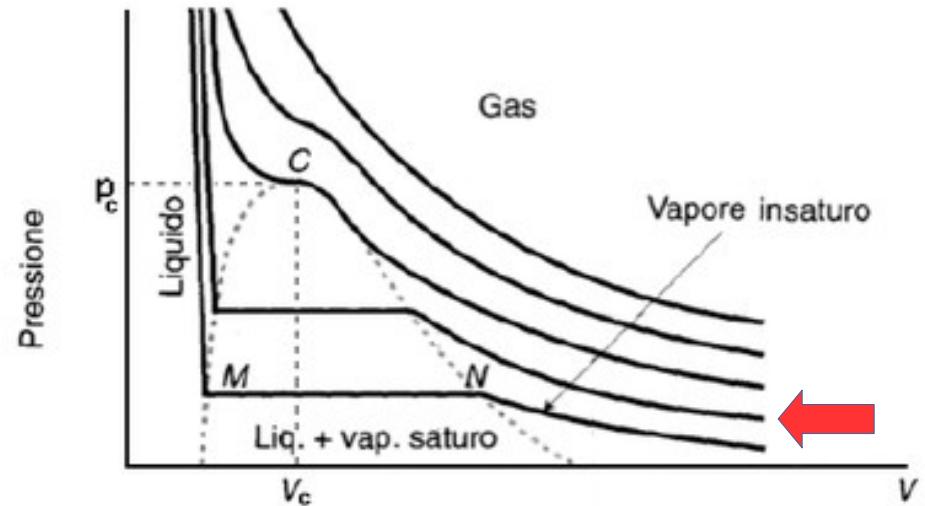
- Se si raffredda un gas a **volume costante**

- inizialmente il gas rimane tale
- superata T_c una parte del gas **condensa**
- si ha quindi **compresenza** di gas e liquido
- diminuendo T aumenta la frazione di liquido
- eventualmente si ha compresenza di solido e gas (o solo liquido se V è sufficientemente piccolo)



Passaggi di stato

- Se si **comprime** un gas a **temperatura costante**
 - inizialmente il gas (=vapore) rimane tale
 - ad un certo punto una parte del vapore inizia a **condensa**
 - si ha quindi **compresenza** di gas e liquido
 - continuando a diminuire V **aumenta** la frazione di liquido
 - alla fine si ha **solo** liquido, che è incomprimibile \rightarrow piccole variazioni di V provocano enormi variazioni di p



Equazione di stato dei gas reali

- Quando il volume è piccolo e/o la pressione è alta
non si possono più trascurare
 - le interazioni fra molecole
 - il loro volume
- L'equazione di stato va **modificata**
- Ci sono **diverse** equazioni di stato che cercano di descrivere i gas reali

Equazione di stato dei gas reali

- La più semplice: equazione di van der Waals

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

- a : parametro che tiene conto delle **forze di attrazione** a **medio-lungo raggio**
 - » il cui effetto si traduce in un aumento della pressione
- b : parametro (**covolume**) che tiene conto del volume delle molecole e delle **forze di repulsione** a **corto raggio**
 - » il cui effetto è una diminuzione del volume disponibile
- si determinano sperimentalmente

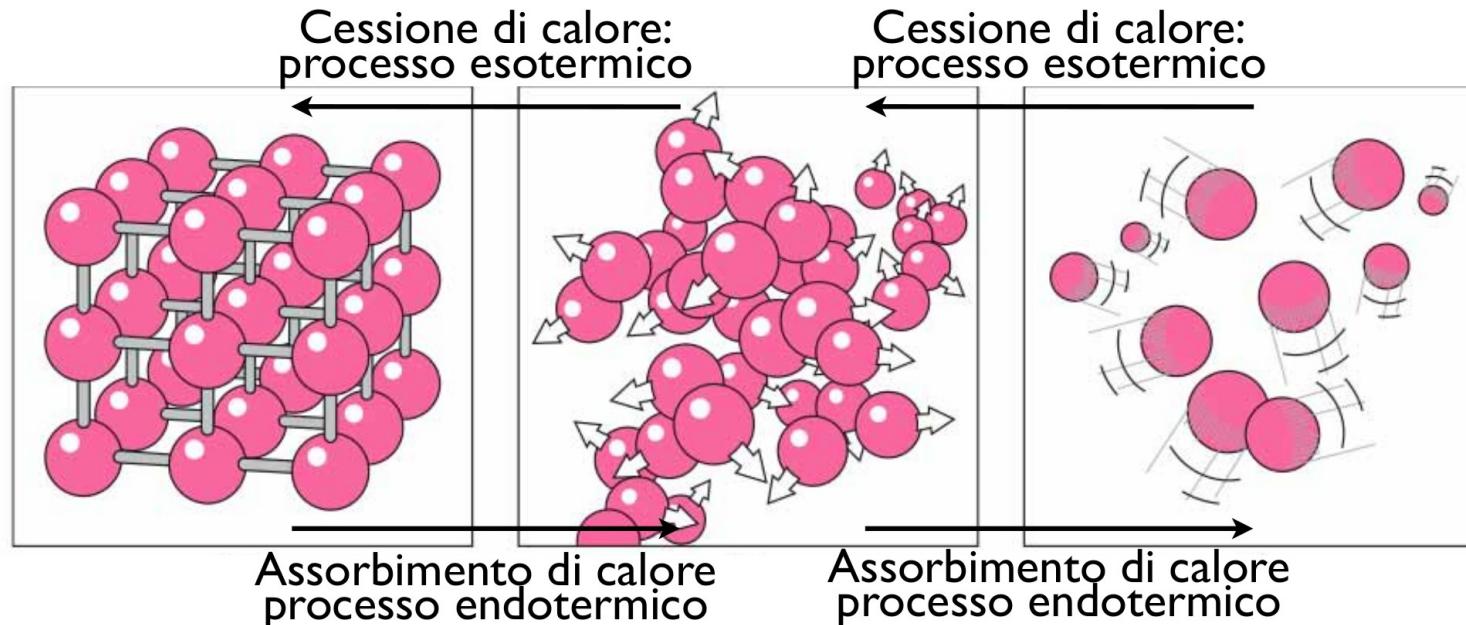
Stati di aggregazione

- La materia può trovarsi (essenzialmente) in tre **fasi**
 - **solido**: forma e volume propri
 - » gli atomi o le molecole sono **ordinati** spazialmente (reticolo cristallino) e oscillano attorno alla loro posizione di equilibrio per effetto dell'agitazione termica
 - **liquido**: volume proprio, assume la forma del contenitore
 - » atomi o molecole sono **distanti**, non sono ordinati spazialmente ma si muovono **disordinatamente** pur rimanendo a **distanza ravvicinata**
 - **gas**: senza forma né volume proprio
 - » atomi o molecole sono a **grandi distanze** (10 volte di più che in fase liquida), si muovono **disordinatamente** con interazioni mutue **molto limitate**

Cambiamenti di stato

- Passaggio di un corpo da uno stato ad un altro
 - **fusione**: solido → liquido
 - **solidificazione**: liquido → solido
 - **evaporazione** o **ebollizione**: liquido → gas
 - » evaporazione: coinvolge **solo la superficie**, ebollizione: avviene in **tutta la massa** del liquido
 - **liquefazione** o **condensazione**: gas → liquido
 - » condensazione per un **vapore**, liquefazione per un **gas**
 - **sublimazione**: solido → gas
 - **brinamento**: gas → solido

Cambiamenti di stato



Solid:

In un solido le molecole mantengono la loro posizione a causa delle forze intermolecolari che agiscono come molle

Liquido:

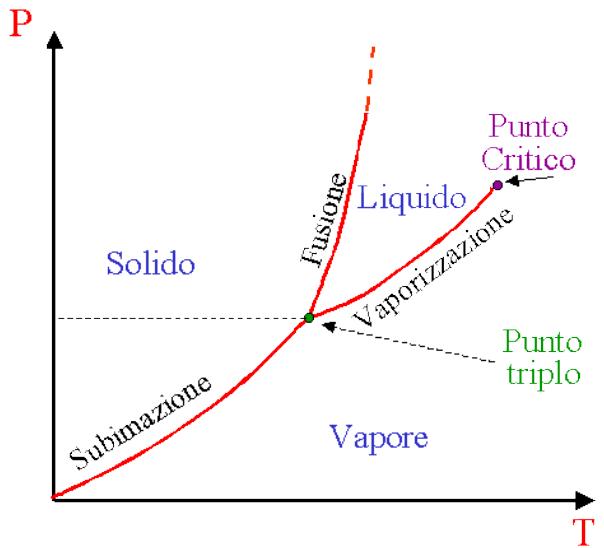
gruppi di molecole si muovono l'uno rispetto all'altro, anche se all'interno di ogni gruppo le molecole mantengono una struttura ordinata

Gas:

le molecole si muovono casualmente urtando l'una contro l'altra e contro le pareti del recipiente che le contiene

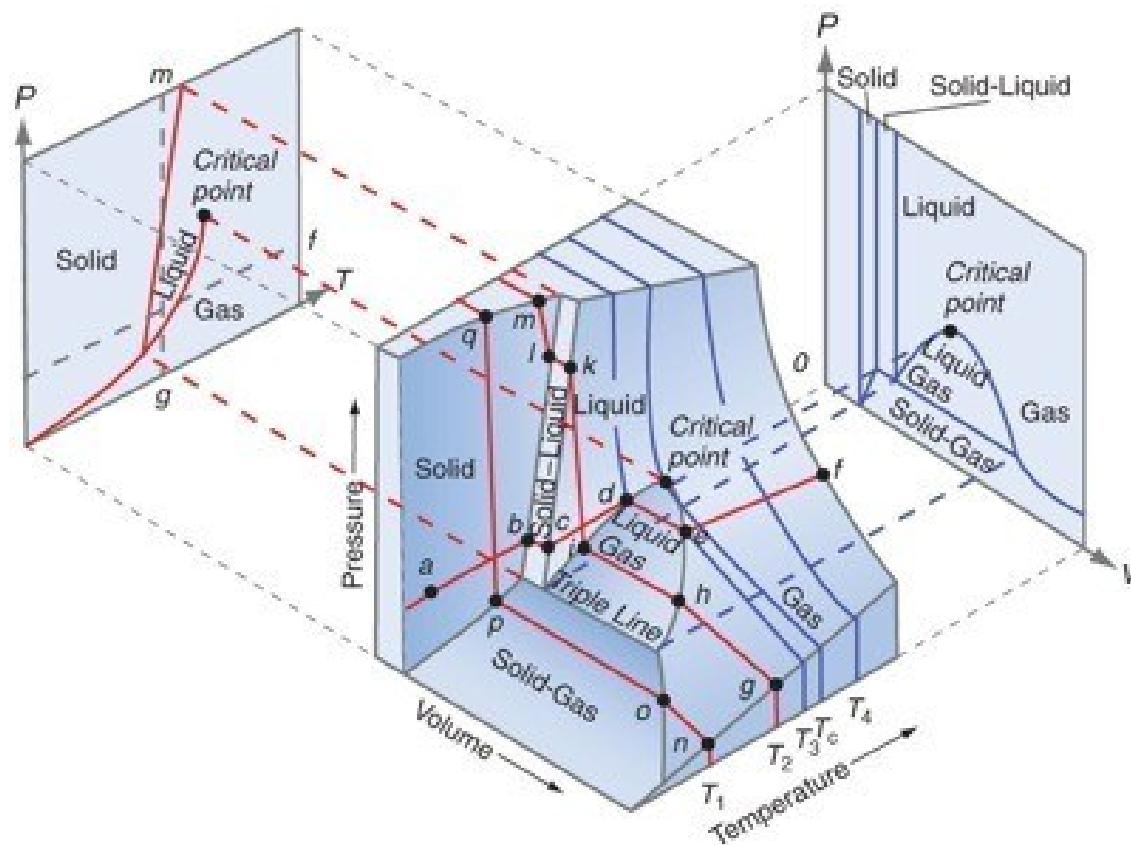
Cambiamenti di stato

- Coinvolgono uno **scambio di energia**
 - solido → liquido → gas: processo *endotermico*
 - » richiede energia dall'esterno per aumentare K media e quindi l'agitazione termica e allontanare le particelle fra loro
 - gas → liquido → solido: processo *esotermico*
 - » rilascia energia all'esterno ceduta dalle particelle che diminuiscono K media e si avvicinano fra loro ristabilendo i legami
- **Diagramma di stato sul piano $p-T$**



Cambiamenti di stato

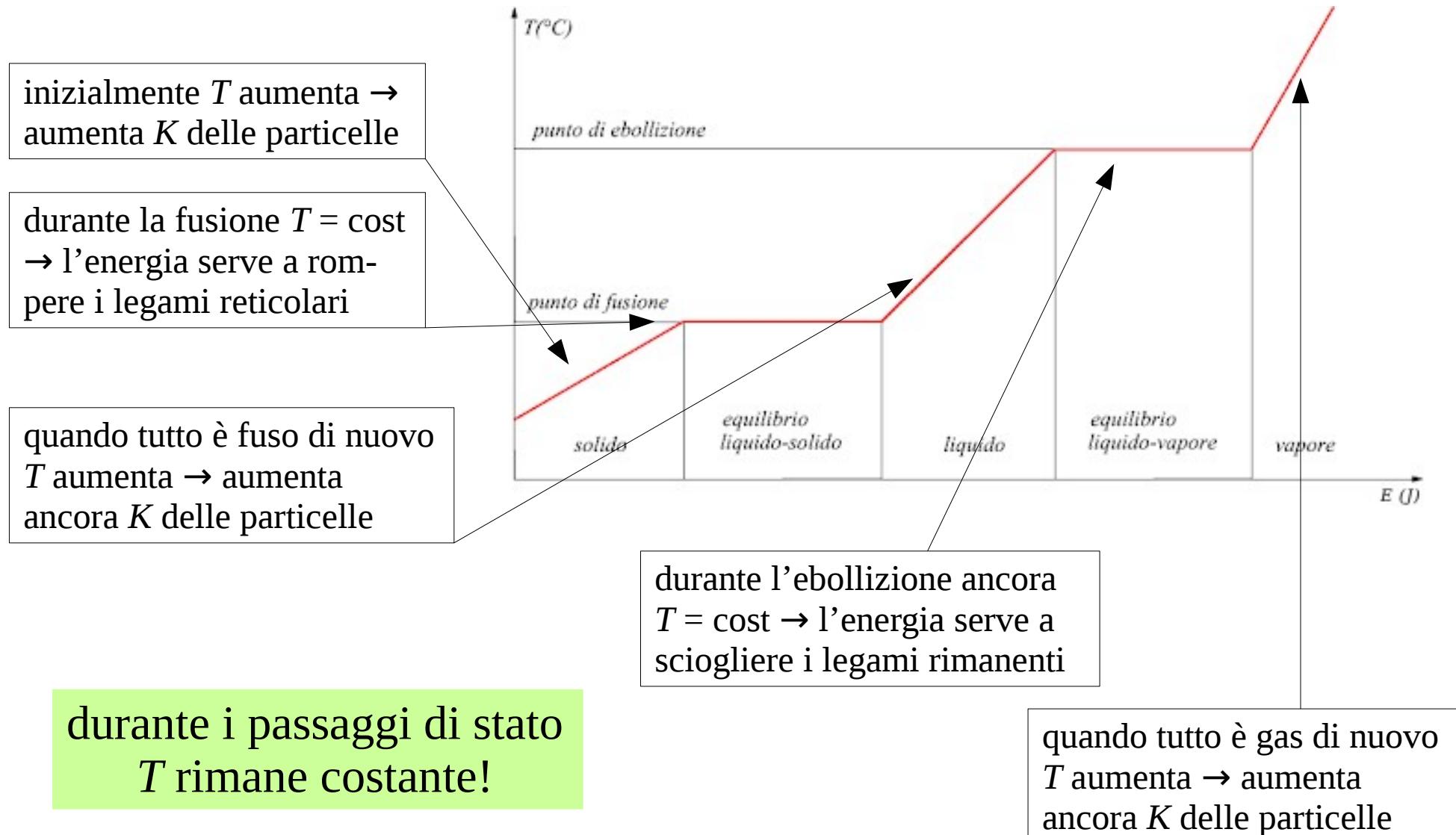
- Il piano $p-T$ è una delle proiezioni dello spazio $p-V-T$



Copyright © 2006 Pearson Education, Inc., publishing as Benjamin Cummings

Cambiamenti di stato

- Se si fornisce **energia con continuità** ad un solido



Cambiamenti di stato

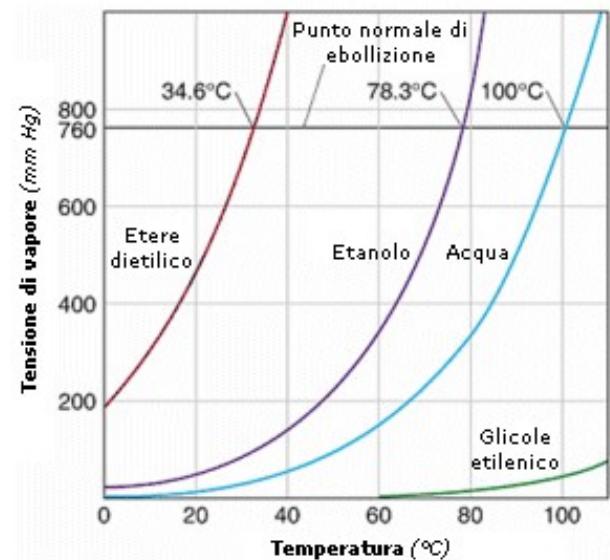
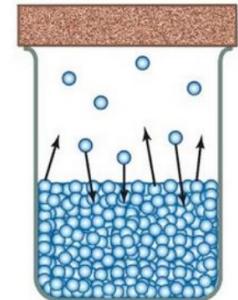
- Calore latente: energia da fornire affinché abbia luogo un *passaggio di stato* da solido a liquido o da liquido a gas
 - ovvero energia ceduta all'ambiente durante il passaggio inverso
- Calore latente di fusione: da solido a liquido
- Calore latente di vaporizzazione (o di ebollizione): da liquido a gas
- Nel SI: grandezza derivata
 - $[Q] = \text{J/kg}$

Cambiamenti di stato

Sostanza	Punto di fusione (°C)	Calore latente di fusione L_f ($\cdot 10^4$ J/kg)	Punto di ebollizione (°C)	Calore latente di vaporizzazione L_v ($\cdot 10^5$ J/kg)
Acqua	0,0	33,5	100,0	22,6
Alcol etilico	-114,4	10,8	78,3	8,55
Ammoniaca	-77,8	33,2	-33,4	13,7
Azoto	-210,0	2,57	-195,8	2,00
Benzene	5,5	12,6	80,1	3,94
Mercurio	-38,9	1,14	356,6	2,96
Oro	1063	6,28	2808	17,2
Ossigeno	-218,8	1,39	-183,0	2,13
Piombo	327,3	2,32	1750	8,59
Rame	1083	20,7	2566	47,3

Pressione di vapore

- Pressione (o tensione) di vapore saturo: pressione esercitata da un vapore in equilibrio con il suo liquido
 - non dipende dal volume sovrastante
 - dipende dalla temperatura del liquido
 - » a temperatura maggiore corrisponde pressione di vapore maggiore
- Liquido e vapore coesistono in equilibrio solo quando p e T stanno sulla curva di vaporizzazione della sostanza

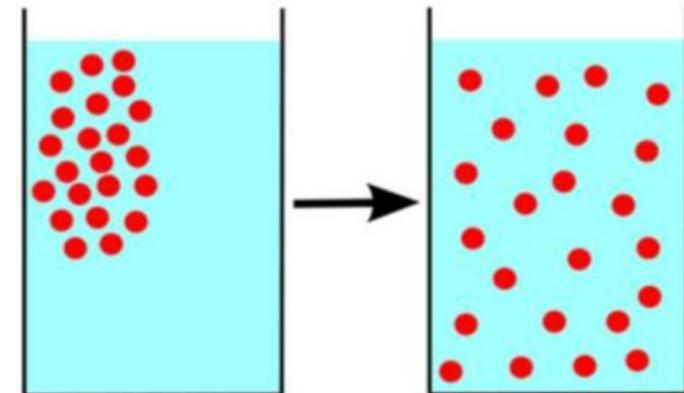
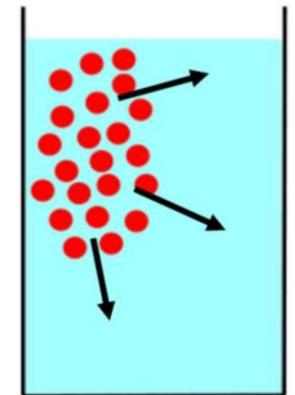


Pressione di vapore

- Un liquido **bolle** alla temperatura alla quale la sua pressione di vapore **eguaglia** la pressione esterna
 - es: a livello del mare l'acqua bolle a 100°C perchè a quella temperatura la sua pressione di vapore è $1.01 \cdot 10^5 \text{ Pa}$
 - a 5000 m di altezza la pressione atmosferica è di circa $0.53 \cdot 10^5 \text{ Pa}$: a quella altitudine l'acqua bolle a 83°C perchè a quella pressione di vapore corrisponde una temperatura di 83°C
 - nelle pentole a pressione la pressione viene artificialmente alzata, impedendo al vapore d'acqua di fuoriuscire, in modo che l'acqua bolla a temperatura superiore a 100°C
 - » $\sim 2 \text{ atm}$ cui corrisponde una temperatura di vapore di $\sim 120^{\circ}\text{C}$

Diffusione

- **Diffusione**: meccanismo col quale atomi o molecole si **mescolano** a causa dell'**agitazione termica** casuale
 - atomi o molecole si muovono per agitazione termica
 - se in un determinato volume sono più concentrati tenderanno a diffondere nelle zone a concentrazione minore
 - fino a quando la concentrazione non sarà **uniforme**



Diffusione

- Non richiede energia **dall'esterno**
- Maggiore è la **differenza di concentrazione**, maggiore la **velocità di diffusione**
- Raggiunto l'equilibrio (= concentrazione uguale in tutti i volumetti infinitesimi) il movimento degli atomi o molecole *prosegue* senza spostamenti netti (equilibrio dinamico)
- E' **direttamente** proporzionale alla **temperatura** e **inversamente** proporzionale alle **dimensioni**
- E' rapida a breve distanza, lenta su scala macroscopica

Diffusione

- Il **flusso** J di un soluto in un solvente è **proporzionale** alla variazione di concentrazione con la distanza

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad \text{legge di Fick}$$

- D **coefficiente di diffusione**: dipende
 - » dalla temperatura
 - » dalle caratteristiche di solvente e soluto (es. dimensione e forma delle molecole)
- nel SI: $[D] = \text{m}^2 / \text{s}$ (cm^2/s)