

Fisica delle sostanze chimicamente pure

Una sostanza chimicamente pura (o sistema chimicamente omogeneo, volendo considerare la sostanza dal punto di vista termodinamico) ha la caratteristica di essere formata esclusivamente da molecole della stessa natura.

Ovviamente, sostanze di questo tipo possono assumere nell'ambiente che ci circonda ognuno dei tre possibili stati fisici della materia: solido, liquido, gassoso. Fornendo o prelevando calore al sistema omogeneo si può ottenere che questo passi di stato.

Possiamo notare, tuttavia, che esistono situazioni in cui una stessa sostanza, pura nel nostro caso, coesiste in due o persino tre stati differenti, come ad esempio solido e liquido, liquido e gas oppure solido liquido e gas.

Risulta a questo punto interessante poter sapere che comportamento hanno le variabili di stato pressione p e volume v del sistema omogeneo in corrispondenza di particolari temperature alle quali lo stesso si trova. Per poter far questo abbiamo a disposizione il diagramma delle isoterme in un sistema di riferimento (p, v) , detto diagramma termodinamico (p, v) .

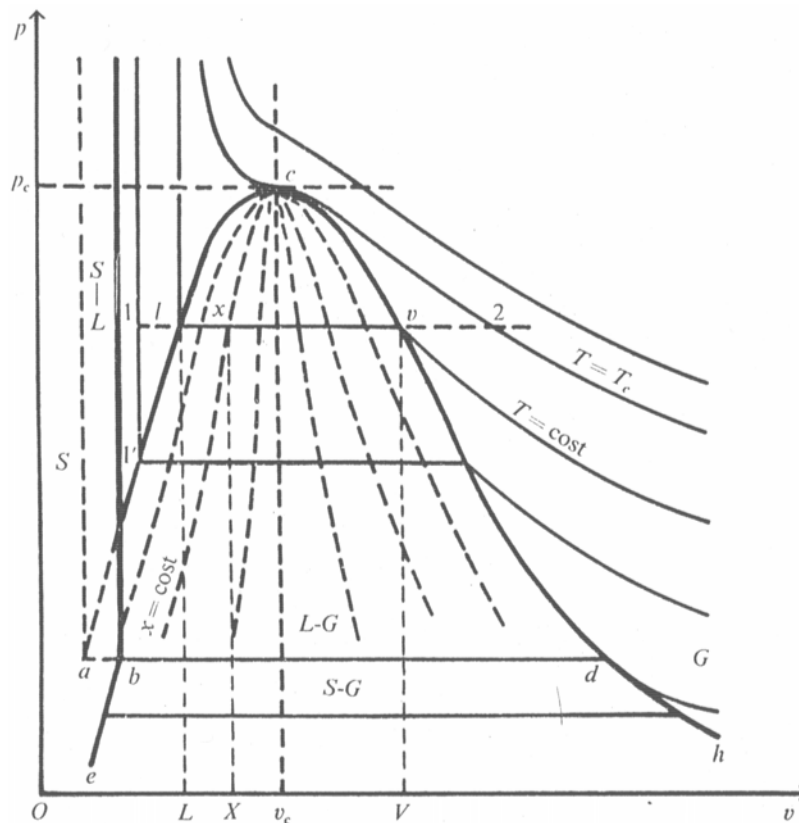


Fig. 1- Diagramma Termodinamico (p, v) dell'acqua che, solidificando, aumenta di volume.

Ora verrà analizzato in dettaglio il diagramma termodinamico dell'acqua già anticipato la lezione scorsa- Questo diagramma può essere sostanzialmente suddiviso

in 6 zone di interesse, (Fig. 1) che corrispondono a 6 diverse configurazioni fisiche della sostanza in esame. Identificando con T_c l'isoterma corrispondente alla cosiddetta temperatura critica (isoterma critica), si ha la seguente suddivisione:

1. Zona al di sopra dell'isoterma critica (gas incoercibile o gas perfetto) dove le isoterme tendono ad assumere un andamento che si avvicina sempre più a quello di iperboli equilatero all'aumentare della temperatura.
2. Zona compresa tra l'isoterma critica e la porzione di curva c-v-d-h, detta del vapore surriscaldato; i punti del piano in questa zona rappresentano vapore trasformabile isotermicamente in liquido mediante compressione.
3. Zona al di sotto della curva e-b-l-c-v-d-h, detta "curva di Andrews", e al di sopra dell'isoterma passante per b-d, detta del vapore saturo, dove si ha coesistenza di liquido e gas.
4. Zona compresa fra l'isoterma critica e la porzione di campana b-c, dove è presente solo liquido.
5. Zona compresa fra l'isoterma passante per b-d e l'asse dei volumi, interna alla curva di Andrews, dove si ha coesistenza di solido e gas.
6. Zona compresa fra l'isoterma passante per b-d e la porzione di campana e-b, dove si ha solamente presenza di stato solido.

Il punto c di intersezione tra l'isoterma critica e la curva di Andrews è detto punto critico, mentre il punto a è detto punto triplo. In questo punto, e quindi alla temperatura corrispondente all'isoterma che passa per esso, abbiamo la coesistenza di tutte e tre le fasi contemporaneamente: solido, liquido e gas. Per esempio, la temperatura del punto triplo di una sostanza comunemente utilizzata come l'acqua è pari a $T_t = 0.01 \text{ }^\circ\text{C}$, mentre la sua temperatura critica è pari a $T_c = 374.15 \text{ }^\circ\text{C}$.

In particolare, l'acqua è una sostanza pura che, contrariamente a quanto succede per la maggior parte delle sostanze di questa categoria, aumenta di volume nel passaggio dalla fase liquida a quella solida. Questo comportamento è ben illustrato dal diagramma (p,v) in Fig. 1. Si può notare infatti come in un intorno del punto triplo, lungo l'isoterma di confine tra solido-liquido e solido, ci sia un aumento di volume contraddistinto dal segmento a-b tratteggiato durante la comparsa della fase solida. Per la maggior parte delle sostanze, invece, in corrispondenza di questo intorno avviene esattamente il contrario; si ha cioè che al passaggio da solido a liquido corrisponde una diminuzione di volume.

Questo è la ragione per cui il ghiaccio galleggia in acqua liquida. Avendo, a parità di massa, volume maggiore, la fase solida riceve una spinta di Archimede positiva.

Da questi diagrammi possiamo vedere che, al variare delle tre variabili di stato (p,v,T) corrisponderà un cambiamento dell'aspetto esteriore e dello stato fisico della sostanza. Si può di conseguenza pensare di rappresentare in un riferimento cartesiano in tre dimensioni l'andamento di questi cambiamenti. Si assegna ad ognuno degli assi di riferimento una variabile di stato; unendo i punti ottenuti sperimentalmente per una sostanza pura, dato che le coordinate termodinamiche libere sono al più due, si ottiene una superficie, detta superficie (p,v,T), (Fig. 3) ad ogni punto della quale corrisponde uno stato d'equilibrio della sostanza (o sistema).

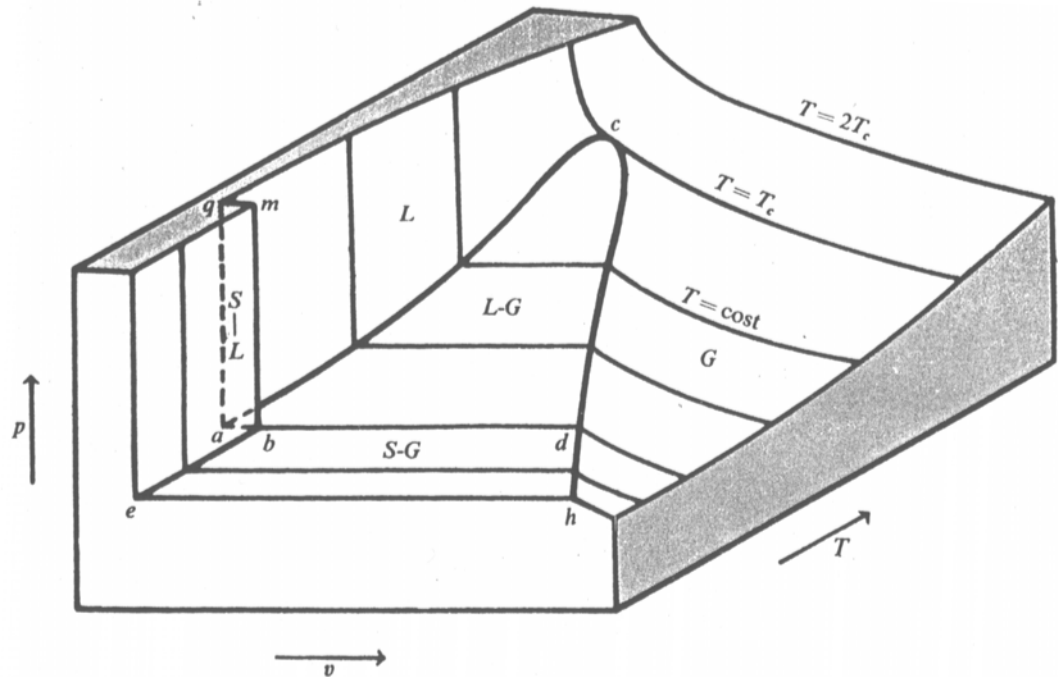


Fig. 3 - Superficie (p,v,T) di una sostanza che, solidificando, aumenta di volume

Questi sono diagrammi che danno informazioni solo sugli stati estremi di equilibrio di una trasformazione; dunque non servono a descrivere l'intero processo di trasformazione, che, per trasformazioni molto rapide, non passa per stati d'equilibrio. Non è stato comunque possibile determinare un'unica equazione in grado di descrivere le superfici (p,v,T); quindi si è dovuto studiare il comportamento delle sostanze pure in particolari intervalli del dominio trattati separatamente. Le considerazioni che si possono fare in questi intervalli sono le seguenti:

- **Gas perfetti:** Sono caratterizzati da $T \gg T_c$, $P \ll P_c$, $V \gg V_c$ (dove P_c , V_c sono i valori di pressione e volume al punto critico C). Il comportamento delle sostanze oggetto di studio in questa regione è regolato dall'equazione di stato dei gas perfetti ;

$$pv = \frac{R_0}{m} T \quad (0)$$

dove m indica la massa di una mole della sostanza considerata.

Vapori saturi: In questa zona non è possibile descrivere teoricamente mediante equazioni di stato l'andamento di (p,v,T). Si possono utilizzare tabelle elementari contenenti valori di p,v,T ottenuti sperimentalmente. Per la determinazione sperimentale delle variabili di stato si considerano solamente due punti della curva di Andrews; i punti di intersezione della isoterma corrispondente alla temperatura che si sta considerando con la curva stessa

(Fig. 4). Le tabelle che si ottengono in questo modo sono semplici, perché, per esempio, una volta fissato il valore della temperatura basta esprimere una delle variabili termodinamiche (p,v) in funzione dell'altra. Le proprietà degli stati intermedi ai due punti di intersezione sopra citati si ottengono interpolando i valori di suddette proprietà in A e B. Per fare questo si utilizza il titolo X.

Ad esempio: $X = 0.3$, significa che nel dato punto considerato, la sostanza è per il 30% in fase gassosa (0.3 moli di gas) e per il 70% in fase liquida (0.7 moli di liquido).

Qui di seguito si può vedere un esempio di tabella per vapori saturi:

p(bar)	t (°C)	v'(mc/kg)	v''(mc/kg)	h'(KJ/kg)	h''(KJ/Kg)	s'(KJ/Kg)	s''(KJ/Kg)
1,0	99.632	0.00104	1.694	417.51	2675.4	1.3027	7.3598
1.5	111.37	0.00105	1.159	467.13	2693.4	1.4336	7.2234
2.0	120.23	0.00106	0.8854	504.70	2706.3	1.5301	7.1268

- **Vapori surriscaldati:** Anche in questa zona non è possibile determinare equazioni di stato. Possiamo, analogamente a quanto fatto in precedenza, definire tabelle di valori che saranno però più complesse, in quanto, potendo in questa zona scegliere un punto nel piano, le variabili indipendenti saranno due. Le tabelle restituiranno quindi valori di una funzione di stato dipendente da due variabili (solitamente (p,v), (p,T)).
- **Liquidi e solidi:** Le proprietà termodinamiche di queste zone sono semplici da calcolare, in quanto l'andamento delle isoterme qui considerate è praticamente verticale; di conseguenza, ad un volume specifico corrisponde una temperatura specifica al variare della pressione.

A questo punto si pone il problema di voler calcolare, note due coordinate termodinamiche indipendenti, tutte le altre; vale a dire, determinare i valori di energia interna (U), entalpia (H), entropia(S).

Le due coordinate termodinamiche che solitamente si scelgono per esprimere le alte funzioni di stato dei sistemi omogenei sono (p,v). Solamente nel caso specifico di una sostanza considerata nella zona di vapore saturo si scelgono (T,X), in quanto, se scegliessimo il volume sarebbe immediatamente nota la temperatura. Per interesse pratico, è utile andare a creare un modello di comportamento per i sistemi puri nella zona dei gas perfetti o ideali.

Il volume di un gas perfetto è facilmente determinabile dalla (0); ponendo

$$R = \frac{R_0}{m}$$

si vede che

$$v = \frac{RT}{p}$$

dove m indica la massa di una mole della sostanza in considerazione.

R_0 vale $8314 \text{ J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ e $R_{\text{gas.perfetti}} = \frac{R_0}{m}$.

Miscela di gas perfetti

Lo studio della fase aeriforme costituisce una delle premesse principali all'acquisizione di nozioni, connesse all'impostazione di problemi tecnici, di cui ci si interessa in questo corso.

Risultati sperimentali dimostrano come, sotto l'aspetto termodinamico e termocinetico, un fluido aeriforme abbia un comportamento differente nel caso in cui si trovi da solo, o in un miscuglio eterogeneo.

In quest'ultimo caso, si riscontrano configurazioni dotate di caratteristiche peculiari ben definite (è per questo che nasce la categoria dei vapori saturi).

Benché ciò non accada quando un aeriforme si trovi da solo, si tende a descrivere il comportamento del gas con un' approssimazione che è tanto più accurata quanto più le variabili di stato sono lontane dai valori critici.

Ci si riferisce, cioè, al cosiddetto modello di gas ideale o gas perfetto.

Tale modello è usato anche nello studio di miscele di sostanze in fase aeriforme, argomento di questa lezione.

Verranno descritte due situazioni distinte: il caso in cui le sostanze rimangono allo stato aeriforme (MISCELE DI GAS), e quello in cui una delle sostanze sia suscettibile di trasformazione in fase liquida (MISCELE DI GAS E VAPORE).

Miscela di gas

Premessa

La base per lo studio delle miscele di aeriformi è indubbiamente costituita dalla legge di Dalton.

Per descrivere il comportamento di un miscuglio è indispensabile conoscerne la composizione e un determinato numero di proprietà fisiche, che vanno determinate sperimentalmente.

Se, però, si tiene conto del gran numero di miscele da considerare, risulta chiaro il vantaggio offerto dalla possibilità di caratterizzare il miscuglio partendo dalla conoscenza delle proprietà dei suoi singoli componenti.

Questo particolare approccio fornisce buoni risultati quando è possibile ammettere che i componenti del miscuglio si comportino come gas ideali.

Nel caso di gas reali, infatti, è preferibile ricorrere a diagrammi termodinamici forniti dallo studio diretto della miscela.

Come esempio, in figura 3 è riportato il diagramma entropico dell'aria, nella zona in cui il suo comportamento va ricondotto a quello di gas reale.

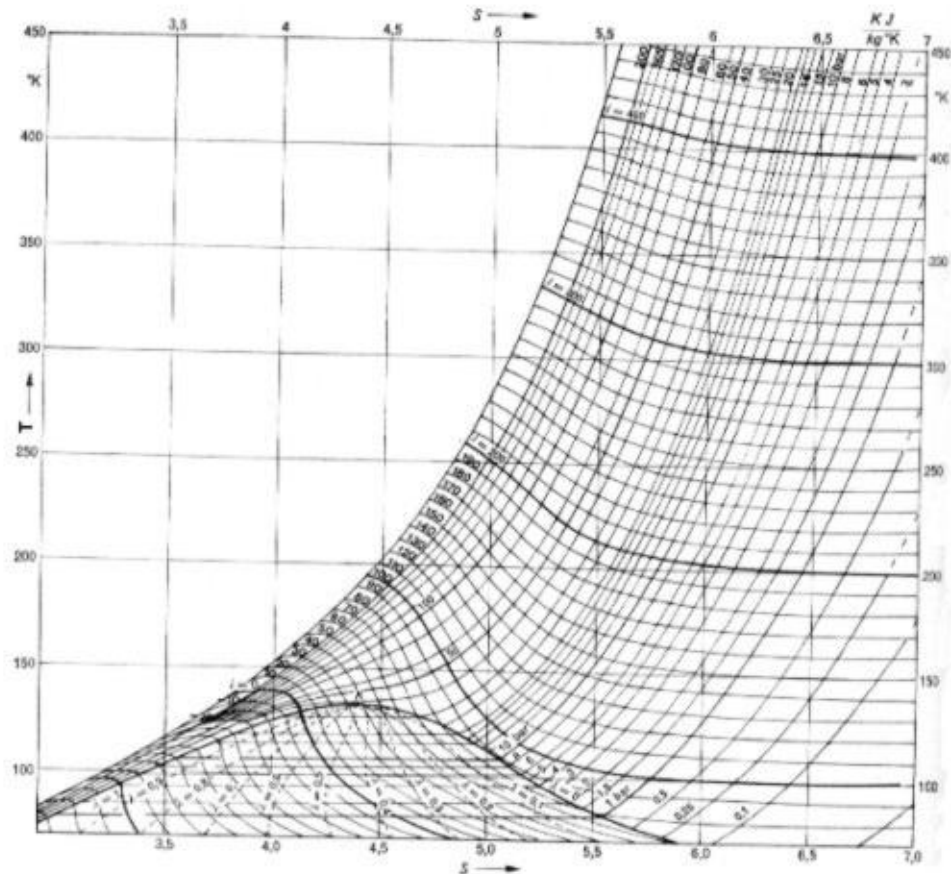


Fig. 3 – Diagramma entropico dell' aria.
 S = entropia [kJ/kg °C] T = temperatura[°K]
 i = entalpia[kJ/kg] p = pressione[bar]

Miscele di gas ideali

Premettiamo alcune definizioni e relazioni utili:

Con N indicheremo il numero dei componenti del miscuglio. Se n_i è il numero di moli del componente i -esimo e n quello totale, per definizione si ha che :

$$n = \sum_{i=1}^N n_i$$

Se M_i è la massa del componente i -esimo e M_{TOT} quella del miscuglio, risulta

$$M_{TOT} = \sum_{i=1}^N M_i$$

grazie al fatto che la massa gode della proprietà additiva.

Siano, inoltre, T e V la temperatura e il volume occupato dalla miscela di gas che si possano considerare ideali; si definisce pressione parziale del componente i -esimo quella che n_i moli di esso eserciterebbero se occupassero da sole, alla temperatura T , tutto il volume V della miscela.

Come anticipato nella premessa, la legge di Dalton (dal nome del suo scopritore John Dalton) è fondamentale nello studio delle miscele di gas.

Ricordiamo che essa afferma che :

La pressione totale di una miscela è la somma delle pressioni parziali dei singoli gas che la compongono.

In formula:

$$P_{TOT} = P_1 + P_2 + \dots + P_N \quad (1)$$

dove

P_{TOT} = pressione del sistema

P_i = pressione parziale del componente i-esimo

Questa legge si riferisce a gas sufficientemente rarefatti, il cui comportamento è assimilabile a quello dei gas perfetti.

Essa consente di lavorare secondo il cosiddetto principio di sovrapposizione degli effetti.

In particolare, caratterizza l'additività delle pressioni parziali.

Risulta, inoltre, da questa legge, che ciascun componente si comporta sempre, in una miscela di gas ideali, come se si trovasse da solo, alla temperatura T, occupando il volume V del miscuglio, ed alla pressione parziale P_i .

Fra i gas della miscela non vi è, quindi, interazione.

Le cose cambiano in presenza di un gas non perfetto: non c'è più una situazione simmetrica, solo il gas perfetto, cioè, rimane indipendente dagli altri.

Per ciascun componente, scriviamo l'equazione di stato dei gas perfetti:

$$P_1 V = M_1 R_1 T$$

$$P_2 V = M_2 R_2 T$$

.

.

.

$$P_N V = M_N R_N T$$

sommo queste equazioni membro a membro e ottengo la relazione:

$$(P_1 + P_2 + \dots + P_N) V = (M_1 R_1 + M_2 R_2 + \dots + M_N R_N) T$$

che riscrivo come

$$P_{TOT} V = M_{TOT} R_{TOT} T \quad (2)$$

dove R_{TOT} , indicata anche con R' , è la costante R del miscuglio ed è una media pesata delle costanti R dei gas che lo costituiscono. Infatti:

$$R_{TOT} = R' = \frac{M_1 R_1 + M_2 R_2 + \dots + M_N R_N}{M_1 + M_2 + \dots + M_N} \quad (3)$$

Con buona approssimazione, possiamo considerare l'aria una miscela di gas perfetti, costituita da ossigeno (O_2) e azoto (N_2), le cui percentuali volumetriche sono, rispettivamente, 0.7809 e 0.2095.

La legge di Dalton, per l'aria, diventa

$$P_{TOT} = P_{O_2} + P_{N_2} = 0.21 + 0.78 = 1 \text{ bar}$$

Ricaviamo ora la costante R' dell'aria.

Riscriviamo la formula:

$$R_{ARIA} = \frac{M_{O_2}}{M_{TOT}} R_{O_2} + \frac{M_{N_2}}{M_{TOT}} R_{N_2}$$

Mi occorre calcolare le costanti dell'ossigeno e dell'azoto.

I rispettivi pesi molecolari sono:

$$\mu_{O_2} = 32 \frac{kg}{kmol} \quad \text{e} \quad \mu_{N_2} = 28 \frac{kg}{kmol}$$

quindi

$$R_{O_2} = \frac{R_0}{\mu_{O_2}} = \frac{8314}{32} \cong 259.8 \frac{kJ}{kgK}$$

$$R_{N_2} = \frac{R_0}{\mu_{N_2}} = \frac{8314}{28} \cong 296.9 \frac{kJ}{kgK}$$

Calcolo le frazioni in massa dei due componenti.

Ricordiamo che la frazione in massa del componente i-esimo, indicata con g_i , è data dalla formula:

$$g_i = \frac{M_i}{M_{TOT}} \quad (4)$$

Per ognuno dei due gas scriviamo le equazioni dei gas perfetti in forma molecolare:

$$P_{O_2} V = n_{O_2} R_0 T$$

$$P_{N_2} V = n_{N_2} R_0 T$$

divido membro a membro:

$$\frac{P_{O_2}}{P_{N_2}} = \frac{0.21}{0.79} = \frac{n_{O_2}}{n_{N_2}}$$

il rapporto tra la massa dell' O_2 e quella dell' N_2 è dato da

$$\frac{M_{O_2}}{M_{N_2}} = \frac{n_{O_2} \mu_{O_2}}{n_{N_2} \mu_{N_2}} = \frac{0.21 \cdot 32}{0.79 \cdot 28} \cong 0.304$$

suppongo che $M_{O_2} + M_{N_2} = 1kg$ e quindi che $M_{N_2} = 1 - M_{O_2}$

$$\text{allora } 0.304 = \frac{M_{O_2}}{1 - M_{O_2}}$$

$$0.304 - 0.304M_{O_2} = M_{O_2}$$

$$M_{O_2} = \frac{0.304}{1.304} = 0.233kg$$

$$M_{N_2} = 0.767kg$$

Si noti che le frazioni in massa sono in generale diverse da quelle in volume.

Abbiamo ricavato tutto quello che ci occorre per ricavare la costante R dell' aria:

$$R_{ARIA} = 0.233 \cdot 259.8 + 0.767 \cdot 296.9 = 288.25 \frac{kJ}{kgK}$$

Il suo valore sperimentale è, però, leggermente diverso; infatti

$$R_{ARIA} = 287 \frac{kJ}{kgK}$$

Ciò è dovuto al fatto di aver considerato l'aria un miscuglio di gas perfetti; è chiaro, comunque, che questa approssimazione ci ha fornito buoni risultati.

Una miscela costituita da O₂ e N₂ in percentuali non standard, ossia diverse da quelle che caratterizzano l'aria, è detta Nitox.

Si tratta, in genere, di miscugli con una percentuale di O₂ maggiore di quella dell'aria, soprattutto perché è molto difficile sottrarre ossigeno ad una miscela, in quanto miscelare due gas costituisce una trasformazione irreversibile.

Miscela di gas e vapore

Con il termine vapore si indica uno stato gassoso vicino alla regione di saturazione e si evidenzia la possibilità di una condensazione dovuta ad una trasformazione.

Le miscele d'aria e vapore d'acqua sono quelle che rivestono un'importanza pratica maggiore. Sono, infatti, legate a problemi connessi direttamente alla vita dell'uomo, agli eventi meteorologici o a diffusi problemi tecnici.

In questa lezione verranno trattate esclusivamente le miscele d'aria e vapore d'acqua, ma i risultati raggiunti hanno validità generale e possono essere riferiti ad un qualsiasi miscuglio comprendente uno o più gas e un vapore.

Miscela d'aria e vapor d'acqua

L'aria atmosferica, oltre ad ossigeno, azoto e piccole quantità di altri gas, contiene anche vapor d'acqua.

Quando non contiene vapore, l'aria viene definita "secca".

Nel caso dell'aria atmosferica, è possibile considerare l'aria insieme come una miscela a due componenti, aria secca e vapore d'acqua.

In molte applicazioni, la pressione parziale del vapore (**P_V**) è inferiore alla sua pressione di saturazione (**P_{VMAX}** o **P_{SAT}(T)**) e la temperatura dell'aria varia tra circa -10°C e circa 50°C.

In questo campo di variazione, sia l'aria secca, che il vapore d'acqua, possono essere trattati come gas perfetti, con una perdita di precisione trascurabile (inferiore allo 0.2 per cento).

Ad ogni modo, si continua a considerare il vapore un gas ideale anche quando questo è vicino alla saturazione, grazie alla quantità relativamente piccola in cui è presente nell'aria (meno dell'1 per cento a 20/25 °C).

L'aria atmosferica, quindi, può essere trattata come un miscuglio di gas perfetti.

Grandezze specifiche improprie.

In generale, si definisce entalpia specifica (**h'**) il rapporto:

$$h' = \frac{ENTALPIA \cdot TOT}{M_{TOT}} \quad (5)$$

Nel caso dell'aria atmosferica (umida), si esprime, invece, con riferimento all'unità di aria secca e non all'unità di aria umida:

$$h' = \frac{ENTALPIA \cdot TOT}{M_{ARIA-SECCA}} = \frac{M_A h_A + M_V h_V}{M_A} = J = h_A + \frac{M_V}{M_A} \cdot h_V$$

Si definisce titolo improprio o umidità assoluta (indicata con x o y) la quantità di vapore d' acqua effettivamente presente in 1 kg di aria secca:

$$x = \frac{M_V}{M_A} \quad (6)$$

nota : spesso si confonde l' umidità assoluta con il titolo (x) riferito alle miscele sature

$$x = \frac{M_V}{M_V + M_L} \quad (7)$$

M_L = massa del liquido

che può assumere valori compresi tra 0 e 1.