

Le proprietà delle sostanze pure

CAPITOLO

2

In questo capitolo si prenderanno in considerazione le sostanze pure, i vari tipi di fasi e la fisica delle trasformazioni con cambiamento di fase. Si illustreranno, poi, vari diagrammi di stato e le superfici caratteristiche p - v - T delle sostanze pure, approfondendo il concetto di sostanza ideale "gas perfetto" attraverso l'esplicitazione della sua equazione di stato. Sarà presentato anche il fattore di compressibilità che permette di valutare lo scostamento del comportamento dei gas reali da quello del gas perfetto e se ne illustrerà l'uso. Si presenteranno, infine, alcune tra le più note equazioni di stato.

CAPITOLO 2

Le proprietà delle sostanze pure

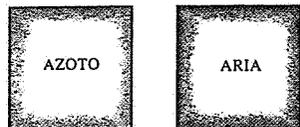


FIGURA 2.1
L'azoto e l'aria sono sostanze pure.

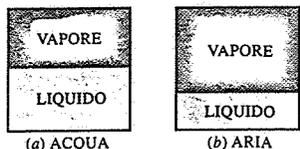


FIGURA 2.2
Una miscela di acqua liquida e vapore è una sostanza pura, mentre non lo è una miscela di aria liquida e aeriforme.

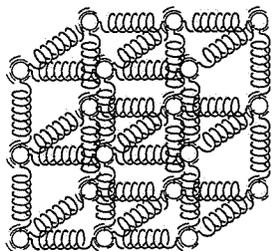


FIGURA 2.3
In un solido le molecole mantengono la loro posizione a causa delle forze intermolecolari che agiscono come molle.

2.1 LE SOSTANZE PURE

Una sostanza la cui composizione chimica non varia in tutta la massa presa in considerazione è detta **sostanza pura**: per esempio, sono sostanze pure l'acqua, l'azoto, l'elio e l'anidride carbonica. Tuttavia, una sostanza pura non è necessariamente costituita da un unico elemento chimico o composto chimico, poiché anche una miscela di più elementi o composti chimici, purché omogenea, può essere considerata sostanza pura: per esempio l'aria, che è una miscela di diversi gas, spesso viene considerata sostanza pura, poiché ha una composizione chimica uniforme (Figura 2.1). Una miscela di olio e acqua, invece, non è sostanza pura poiché l'olio, non essendo solubile in acqua, si raccoglie superiormente all'acqua stessa formando due zone chimicamente differenti.

Una miscela di due o più fasi di una sostanza pura è ancora sostanza pura se la composizione chimica di tutte le fasi è la stessa (Figura 2.2): per esempio, una miscela di ghiaccio e acqua liquida è sostanza pura perché entrambe le fasi hanno uguale composizione chimica. Una miscela di aria liquida e aria in fase aeriforme, invece, non è sostanza pura, poiché la miscela non è chimicamente omogenea, essendo differenti le composizioni chimiche delle due fasi. Ciò accade perché a una determinata pressione i gas presenti nell'aria hanno differenti temperature di condensazione.

2.2 LE FASI DI UNA SOSTANZA PURA

È noto, per esperienza, che le sostanze pure esistono in diverse fasi: a temperatura e pressione ambiente, il rame è solido, il mercurio è liquido e l'azoto è aeriforme. Va notato, però, che in condizioni diverse, ciascuna di queste sostanze può presentarsi in una fase differente. Le fasi principali sono tre: solida, liquida e aeriforme. Tuttavia una sostanza può avere numerose fasi all'interno di una fase principale, ognuna caratterizzata da una diversa struttura molecolare: per esempio, il carbonio può esistere in fase solida sia come grafite sia come diamante; l'elio ha due fasi liquide; il ferro ha tre fasi solide; il ghiaccio a pressioni elevate può esistere, addirittura, in sette fasi diverse. Una fase è caratterizzata dall'aver una struttura molecolare omogenea ovunque, distinta e separata da quella delle altre fasi attraverso superfici di contorno facilmente identificabili: per esempio, le due fasi dell' H_2O nella miscela di acqua e ghiaccio.

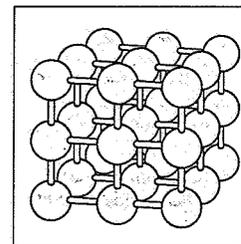
Nello studio termodinamico delle fasi e delle trasformazioni con cambiamento di fase non è necessario preoccuparsi della struttura molecolare e del comportamento delle diverse fasi; tuttavia è molto utile avere una certa conoscenza dei fenomeni molecolari che caratterizzano ogni fase.

Spesso si afferma che i legami molecolari nei solidi sono i più forti e nei gas i più deboli, poiché nei solidi le molecole sono molto vicine l'una all'altra, mentre nei gas sono separate da grandi distanze.

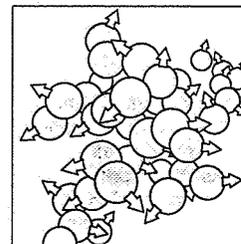
Le molecole di un **solido** sono disposte in un reticolo tridimensionale che si ripete in tutto il corpo (Figura 2.3). Poiché le distanze tra le molecole sono piccole, le forze di attrazione sono grandi, tanto da mantenere le molecole in posizioni fisse all'interno del solido (Figura 2.4). Va notato

però che le forze di attrazione tra le molecole si trasformano in forze repulsive non appena la distanza tra le molecole tende ad annullarsi, impedendo così che queste si compenetrino l'un l'altra. Anche se le molecole di un solido non possono muoversi l'una verso l'altra, esse oscillano continuamente intorno alla loro posizione di equilibrio con una velocità che dipende dalla temperatura. A temperature sufficientemente elevate la velocità e, quindi, la quantità di moto delle molecole possono raggiungere valori tali da vincere le forze di attrazione intermolecolari, per cui gruppi di molecole si separano dando inizio al processo di fusione (Figura 2.5).

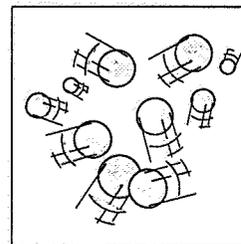
Le distanze intermolecolari nella **fase liquida** non sono molto diverse da quelle nella fase solida, ma le molecole non sono più in posizioni fisse tra loro. Infatti, in un liquido gruppi di molecole si muovono l'uno rispetto all'altro, anche se all'interno di ogni gruppo le molecole, conservando le loro posizioni iniziali le une rispetto alle altre, mantengono una struttura



(a)



(b)



(c)



FIGURA 2.4
In un solido le molecole si mantengono a distanze relativamente costanti l'una dall'altra a causa delle forze di attrazione e di repulsione.

FIGURA 2.5
La disposizione delle molecole nelle differenti fasi: a) in fase solida le molecole sono in posizioni fisse l'una relativamente all'altra; b) in fase liquida gruppi di molecole scorrono tra loro; c) in fase aeriforme le molecole vanno e vengono in modo casuale.

Le fasi di una sostanza pura

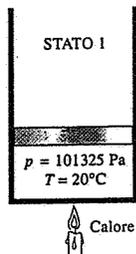


FIGURA 2.6
Alla pressione di 101 325 Pa e alla temperatura di 20°C l'acqua si trova in fase liquida (*liquido sottoraffreddato*).

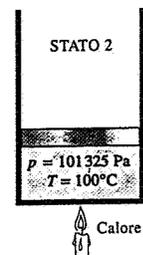


FIGURA 2.7
Alla pressione di 101 325 Pa e alla temperatura di 100°C l'acqua liquida è in procinto di vaporizzare (*liquido saturo*).

ordinata. Generalmente le distanze tra le molecole subiscono un leggero incremento passando dalla fase solida a quella liquida, tranne rare eccezioni come nel caso dell'acqua.

La fase aeriforme è caratterizzata da molecole lontane le une dalle altre e da assenza di qualsiasi struttura molecolare ordinata. Infatti, le molecole dei gas si muovono casualmente urtando l'una contro l'altra e contro le pareti del recipiente che le contiene. Se la densità di un aeriforme è molto bassa, le forze intermolecolari sono talmente piccole che gli urti sono per le molecole l'unico modo di interagire. Va notato però che le molecole di una sostanza in fase aeriforme hanno un livello energetico considerevolmente più elevato di quello che hanno in fase liquida o solida, per cui all'atto della condensazione o solidificazione viene rilasciata una grande quantità di energia.

2.3 I CAMBIAMENTI DI FASE DELLE SOSTANZE PURE

Molto spesso due fasi di una sostanza pura coesistono in equilibrio: per esempio, sia nella caldaia sia nel condensatore di un impianto motore a vapore l'acqua è presente come miscela di liquido e vapore, analogamente a quanto accade per il fluido refrigerante nell'evaporatore e condensatore di una macchina frigorifera. In questo capitolo saranno trattate in particolare le fasi liquida e vapore di una sostanza pura e la loro miscela con riferimento all'acqua, perché sostanza particolarmente familiare. Va notato, però, che tutte le sostanze pure presentano lo stesso comportamento generale.

Liquido sottoraffreddato e liquido saturo

Si consideri un sistema cilindro-pistone contenente acqua alla temperatura di 20°C e alla pressione di 101 325 Pa (stato 1 in Figura 2.6): in queste condizioni l'acqua si trova in fase liquida e, poiché non è in procinto di evaporare, si parlerà di **liquido sottoraffreddato**. Se si trasferisce una certa quantità di calore all'acqua, la temperatura aumenta, per esempio sino a 40°C, e si ha un piccolo aumento del volume specifico dell'acqua liquida, che tende a espandersi. Il pistone si solleva leggermente per consentire che questa espansione avvenga a pressione costante, in quanto questa dipende dalla pressione atmosferica e dal peso del pistone, entrambi costanti. In queste condizioni, l'acqua è ancora liquido sottoraffreddato, non essendo ancora iniziata l'evaporazione. Se si fornisce ancora calore in quantità tale da far raggiungere all'acqua la temperatura di 100°C (stato 2 in Figura 2.7), si può constatare che l'acqua è ancora liquida, ma ogni ulteriore somministrazione di calore, in quantità anche piccola, determinerà la vaporizzazione di una parte dell'acqua e, quindi, l'inizio del cambiamento di fase da liquido a vapore. Al liquido che è *in procinto di vaporizzare* si dà il nome di **liquido saturo**, pertanto lo stato 2 nell'esempio considerato è uno stato di **liquido saturo**.

Vapore saturo e vapore surriscaldato

Si può osservare che una volta iniziata l'ebollizione, pur continuando a somministrare calore, la temperatura rimane costante fino a quando il liquido non è completamente evaporato. In effetti, la temperatura rimane costante durante l'intero cambiamento di fase soltanto se la pressione è mantenuta costante. Ciò può essere facilmente verificato ponendo un termometro a contatto con l'acqua che bolle su un fornello: a livello del mare, cioè alla pressione di 101 325 Pa, il termometro segnerà sempre 100°C se la pentola è scoperciata o munita di un coperchio leggero. Durante il processo di vaporizzazione, le uniche variazioni di parametri fisici che si osservano sono un notevole aumento del volume e una diminuzione costante del livello del liquido per effetto della trasformazione in vapore.

Durante il processo di vaporizzazione (stato 3 in Figura 2.8), la somministrazione continua di calore fa aumentare la quantità di vapore contenuta nel cilindro fino alla vaporizzazione dell'ultima goccia di liquido (stato 4 in Figura 2.9). A questo punto, il cilindro contiene esclusivamente vapore e una qualunque sottrazione di calore determinerà l'inizio della condensazione di una parte del vapore (cambiamento di fase da vapore a liquido). Al vapore in condizioni di *incipiente condensazione* si dà il nome di **vapore saturo**, pertanto lo stato 4 nell'esempio considerato è uno stato di vapore saturo.

A una sostanza in uno stato compreso tra 2 e 4 si dà il nome di **miscela saturo di liquido e vapore**, poiché la *fase liquida* e il *vapore coesistono in equilibrio*.

Completato il processo di vaporizzazione, il sistema torna ad avere un'unica fase, questa volta vapore, con la conseguenza che ogni ulteriore somministrazione di calore determinerà un aumento sia della temperatura sia del volume specifico (Figura 2.10): per esempio, nello stato 5, alla temperatura di 300°C, una sottrazione di calore comporterà una diminuzione della temperatura del vapore, ma non si verificherà alcuna condensazione fintantoché la temperatura rimane al di sopra di 100°C (se la pressione rimane costante a 101 325 Pa). Al vapore che *non è in procinto di condensare* (cioè non saturo) si dà il nome di **vapore surriscaldato**, pertanto nell'esempio considerato lo stato 5 è uno stato di vapore surriscaldato. La trasformazione con cambiamento di fase a pressione costante, descritta nell'esempio, è rappresentata sul diagramma *T-v* in Figura 2.11.

Riferendosi sempre allo stesso esempio, se, invece di fornire, si sottraesse calore al sistema a pressione costante, l'intero processo verrebbe percorso in senso inverso; infatti, l'acqua ritornerebbe allo stato 1, cedendo, peraltro, all'ambiente esattamente la stessa quantità di calore acquisita durante il processo iniziale.

Temperatura di saturazione e pressione di saturazione

Comunemente si afferma che l'acqua bolle a 100°C; in termini rigorosi questa affermazione è per lo meno incompleta, poiché si dovrebbe dire "alla pressione di 101 325 Pa, l'acqua bolle a 100°C". Nell'esempio prece-

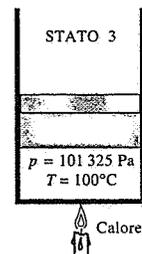


FIGURA 2.8
Il liquido saturo vaporizza assorbendo calore (*miscela saturo di liquido e vapore*).

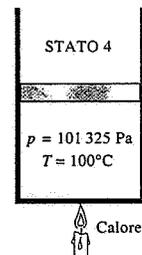


FIGURA 2.9
Alla pressione di 101 325 Pa la temperatura rimane costante a 100°C fino alla vaporizzazione dell'ultima goccia di acqua liquida (*vapore saturo*).

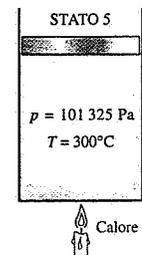


FIGURA 2.10
Somministrando calore, la temperatura inizia ad aumentare (*vapore surriscaldato*).

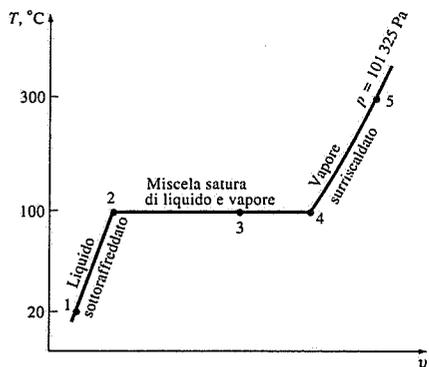


FIGURA 2.11

Diagramma $T-v$ di un processo di riscaldamento dell'acqua a pressione costante.

dente, utilizzato per descrivere il cambiamento di fase liquido-vapore, l'acqua iniziava a bollire a 100°C solo perché la pressione veniva mantenuta costante a $101\,325\text{ Pa}$. Se, infatti, la pressione all'interno del cilindro fosse stata mantenuta costante a 500 kPa , aggiungendo sul pistone pesi in quantità opportuna, l'ebollizione dell'acqua sarebbe iniziata a 151.9°C anziché a 100°C . Vale a dire, *la temperatura alla quale inizia l'ebollizione dell'acqua dipende dalla pressione; se la pressione rimane costante anche la temperatura di ebollizione rimane costante.*

La temperatura alla quale una sostanza pura, fissata la pressione, inizia a evaporare è detta **temperatura di saturazione** T_{sat} ; analogamente, la pressione alla quale una sostanza pura, fissata la temperatura, inizia a evaporare è detta **pressione di saturazione** p_{sat} . Per esempio, alla pressione di $101\,325\text{ Pa}$, la temperatura di saturazione dell'acqua è 100°C e, viceversa, alla temperatura di 100°C , la pressione di saturazione dell'acqua è $101\,325\text{ Pa}$.

Da quanto precedentemente illustrato si deduce che durante una trasformazione con cambiamento di fase, pressione e temperatura sono proprietà dipendenti, poiché tra loro esiste una relazione $T_{\text{sat}} = f(p_{\text{sat}})$. La rappresentazione di tale funzione, come quella riportata in Figura 2.12 per l'acqua, è detta **curva di saturazione liquido-vapore**. Ogni sostanza pura ha una curva caratteristica di questo tipo.

Dall'esame della Figura 2.12 si ricava che la temperatura di saturazione aumenta con la pressione di saturazione, per cui una sostanza evaporerà a una temperatura crescente all'aumentare della pressione cui è soggetta. In cucina temperature di ebollizione più elevate comportano minori tempi di cottura e risparmio di energia. Infatti, mentre per la cottura di uno stufato di manzo occorrono 1-2 ore se si usa una normale pentola a pressione atmosferica, sono sufficienti soltanto 20-30 minuti se si adopera una pentola a pressione operante a 202 kPa (cui corrisponde una temperatura di ebollizione dell'acqua di 120°C).

La pressione atmosferica (e dunque la temperatura di ebollizione dell'acqua) diminuisce con l'altitudine. Pertanto, rifacendosi all'esempio precedente, ad altitudini più elevate occorrono tempi di cottura più lunghi che non a livello del mare (a meno che non si usi una pentola a pressione). A

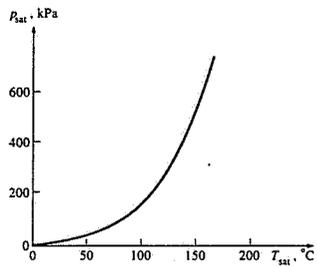


FIGURA 2.12

Aumento della curva di saturazione liquido-vapore per una sostanza pura (i valori riportati si riferiscono all'acqua).

TABELLA 2.1

Variazione con la quota della pressione atmosferica e della temperatura di ebollizione

Quota, m	Pressione atmosferica, kPa	Temperatura di ebollizione, $^\circ\text{C}$
0	101.33	100.0
1 000	89.55	96.3
2 000	79.50	93.2
5 000	54.05	83.0
10 000	26.50	66.2
20 000	5.53	34.5

un'altitudine di 2000 m la pressione atmosferica standard è 79.50 kPa , cui corrisponde una temperatura di ebollizione dell'acqua di 93.2°C contro i 100°C al livello del mare. La variazione della temperatura di ebollizione dell'acqua con l'altitudine, in condizioni atmosferiche standard, è indicata in Tabella 2.1. Si può notare che per ogni aumento dell'altitudine di 1000 m , la temperatura di ebollizione dell'acqua diminuisce di poco più di 3°C . Le condizioni meteorologiche locali influiscono sulla pressione atmosferica e quindi sulla temperatura di ebollizione dell'acqua, la cui variazione, comunque, non supera 1°C .

2.4 ■ DIAGRAMMI DI STATO PER TRASFORMAZIONI CON CAMBIAMENTO DI FASE

Le variazioni delle proprietà delle sostanze pure, durante le trasformazioni con passaggio di fase, possono essere studiate più facilmente con l'ausilio dei diagrammi di stato. Pertanto è necessario illustrare e approfondire i diagrammi di stato delle sostanze pure nei piani $T-v$, $p-v$ e $p-T$.

1 Il diagramma $T-v$

Nel paragrafo precedente il passaggio di stato liquido-vapore dell'acqua alla pressione di $101\,325\text{ Pa}$ è stato descritto e rappresentato in Figura 2.11 sul diagramma $T-v$. Ripetendo il processo per diversi valori della pressione si ottiene il diagramma $T-v$ dell'acqua.

Se la pressione all'interno del cilindro aumenta sino a 1 MPa , a parità di temperatura l'acqua ivi contenuta ha un volume specifico più piccolo di quello che aveva alla pressione di $101\,325\text{ Pa}$. Inoltre, se si somministra calore, il processo avviene secondo un percorso simile a quello seguito alla pressione di $101\,325\text{ Pa}$, pur con qualche differenza (Figura 2.13). Va notato, innanzitutto, che l'acqua inizia a bollire a una temperatura molto più elevata, 179.9°C , e che, rispetto ai corrispondenti valori alla pressione di $101\,325\text{ Pa}$, il volume specifico del liquido saturo aumenta, mentre quello del vapore saturo diminuisce. Ne consegue che il segmento congiungente gli stati di liquido saturo e di vapore saturo è molto più corto.

Un ulteriore aumento della pressione renderà sempre più corto questo segmento, fino a ridurlo a un punto, cosa che nel caso dell'acqua si verifica quando la pressione raggiunge 22.09 MPa . Questo punto, che viene detto



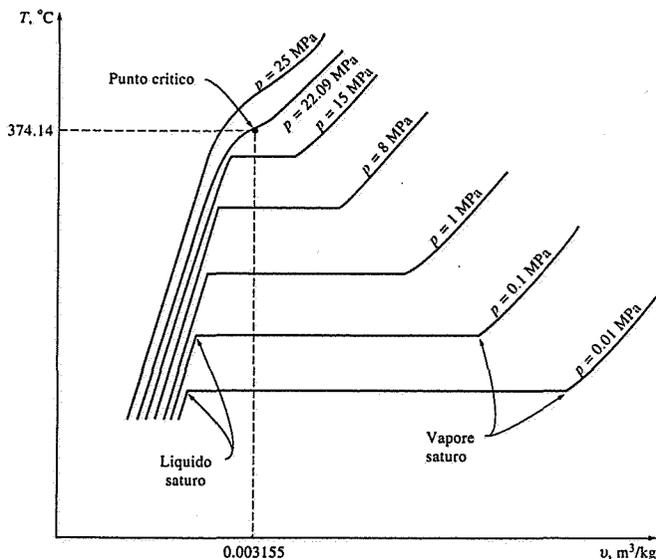


FIGURA 2.13

Diagramma $T-v$ di un processo di cambiamento di fase per una sostanza pura per vari valori di pressione (i valori riportati si riferiscono all'acqua).

punto critico, è caratterizzato dalla coincidenza dei punti rappresentativi dello stato di liquido saturo e dello stato di vapore saturo.

La temperatura, la pressione e il volume specifico di una sostanza pura che si trovi al punto critico sono chiamati, rispettivamente, *temperatura critica* T_{cr} , *pressione critica* p_{cr} e *volume specifico critico* v_{cr} ; per l'acqua la pressione critica è $p_{cr} = 22.09$ MPa, la temperatura critica è $T_{cr} = 374.14^\circ\text{C}$ e il volume specifico critico è $v_{cr} = 0.003155$ m³/kg; per l'elio la pressione critica è $p_{cr} = 0.23$ MPa, la temperatura critica è $T_{cr} = -267.85^\circ\text{C}$ e il volume specifico critico è $v_{cr} = 0.01444$ m³/kg. Le proprietà di altre sostanze nel punto critico sono indicate in Tabella A.1 dell'Appendice.

A pressioni superiori alla pressione critica il cambiamento di fase non avviene più in maniera distinta (Figura 2.14), poiché il volume specifico della sostanza aumenta continuamente e in ogni istante esiste sempre un'unica fase. Alla fine del passaggio di fase la sostanza pura è costituita tutta da vapore, ma non è possibile stabilire quando sia avvenuto il cambiamento di fase: in altri termini, a pressioni superiori a quella critica non esiste una linea che separi la zona del liquido sottoraffreddato da quella del vapore surriscaldato. È consuetudine considerare una sostanza pura come vapore surriscaldato se la sua temperatura è maggiore di quella critica e come liquido sottoraffreddato se, invece, è minore.

In Figura 2.13, gli stati di liquido saturo possono essere connessi con una linea che prende il nome di **curva limite inferiore**; analogamente, la linea che collega gli stati di vapore saturo prende il nome di **curva limite superiore**. Queste due linee si incontrano nel punto critico determinando una forma a cupola (Figura 2.15).

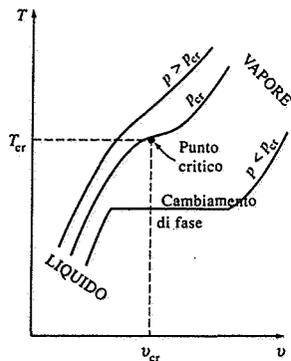


FIGURA 2.14

A pressioni superiori a quella critica ($p > p_{cr}$) il cambiamento di fase non avviene più in maniera distinta.

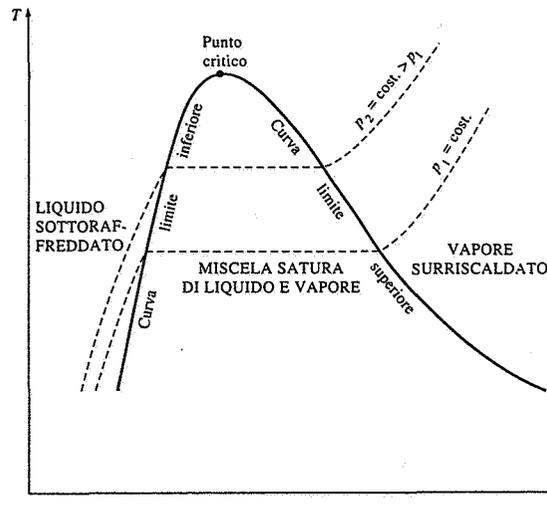


FIGURA 2.15

Diagramma $T-v$ di una sostanza pura.

Tutti gli stati di liquido sottoraffreddato si trovano nella zona a sinistra della curva limite inferiore che prende il nome di **zona del liquido sottoraffreddato**. Tutti gli stati di vapore surriscaldato si trovano, invece, a destra della curva limite superiore e costituiscono la **zona dei vapori surriscaldati**. In queste due zone, le sostanze pure si trovano in un'unica fase, o come liquido o come vapore. Gli stati, invece, caratterizzati dalla coesistenza di entrambe le fasi in equilibrio si trovano nella zona al di sotto della curva a cupola, costituita dalle due curve limite, che prende il nome di **zona della miscela saturo liquido-vapore**.

2 Il diagramma $p-v$

Nel piano $p-v$ la forma generale del diagramma di stato di una sostanza pura è molto simile a quella del diagramma nel piano $T-v$. Va notato, però, che nel piano $p-v$ le linee a $T = \text{costante}$ sono decrescenti, come mostra la Figura 2.16.

Si consideri il sistema cilindro-pistone (Figura 2.17), contenente acqua alla pressione di 1 MPa e alla temperatura di 150°C . In questo stato l'acqua esiste come liquido sottoraffreddato. Si tolgano, successivamente e uno alla volta, i pesi disposti sul pistone in modo che la pressione all'interno del cilindro decresca gradualmente. Se il sistema può scambiare calore con l'esterno in modo da mantenere costante la temperatura dell'acqua, al diminuire della pressione l'acqua aumenta leggermente di volume e, raggiunta la pressione di saturazione di 0.4758 MPa, corrispondente alla temperatura di 150°C , inizia a bollire. Il processo di evaporazione si realizza, quindi, a pressione e temperatura costanti mentre si ha un aumento di volume specifico. Quando l'ultima goccia di liquido è evaporata, la trasformazione a temperatura costante avviene con variazione sia del volume specifico sia della pressione.

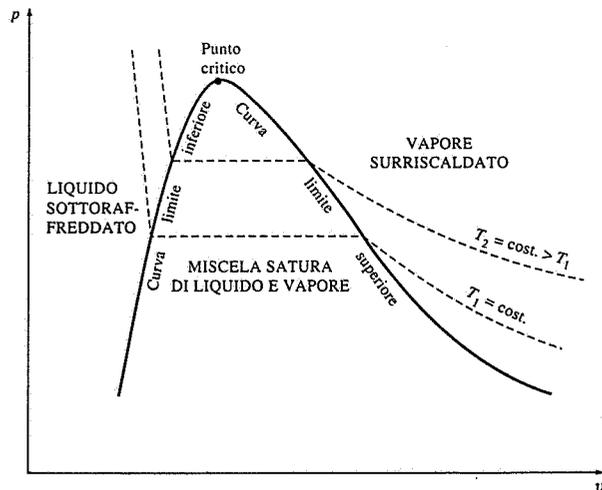
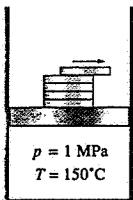


FIGURA 2.16

Diagramma $p-v$ di una sostanza pura.

Calore

FIGURA 2.17

In un dispositivo cilindro-pistone la pressione può essere ridotta riducendo il peso sul pistone.

Nell'esempio precedente è importante che durante il cambiamento di fase non venga rimosso nessuno dei pesi disposti sul pistone, perché, altrimenti, diminuirebbe la pressione e quindi anche la temperatura (essendo $T_{\text{sat}} = f(p_{\text{sat}})$), per cui la trasformazione non sarebbe più isoterma.

Se il processo viene ripetuto ad altre temperature, si ottengono curve simili a quella analizzata. Congiungendo, allora, i punti degli stati di liquido saturo e quelli degli stati di vapore saturo, si ottengono rispettivamente le curve limite inferiore e superiore di una sostanza pura nel piano $p-v$ (Figura 2.16).

L'estensione dei diagrammi alla fase solida

I due diagrammi sin qui descritti rappresentano gli stati di equilibrio unicamente tra le fasi liquida e vapore, tuttavia essi possono essere facilmente estesi, in modo da includere sia la fase solida sia le zone di saturazione solido-liquido e solido-vapore. I principi basilari relativi al passaggio di fase liquido-vapore si applicano ugualmente ai cambiamenti di fase solido-liquido e solido-vapore.

Mentre la maggior parte delle sostanze si contrae durante un processo di solidificazione, altre, invece, come l'acqua si espandono. Va notato che i diagrammi $p-v$ dei due gruppi di sostanze, riportati nelle Figure 2.18 e 2.19, differiscono soltanto nella zona di saturazione solido-liquido. I diagrammi $T-v$ sono molto simili a quelli $p-v$, specialmente per le sostanze che si contraggono durante la solidificazione.

L'espansione dell'acqua durante la solidificazione ha vitali conseguenze in natura. Infatti, se l'acqua solidificando si contraesse, come accade per la maggior parte delle sostanze, il ghiaccio formatosi sarebbe più pesante dell'acqua liquida e, perciò, si depositerebbe sui fondali dei fiumi, dei laghi

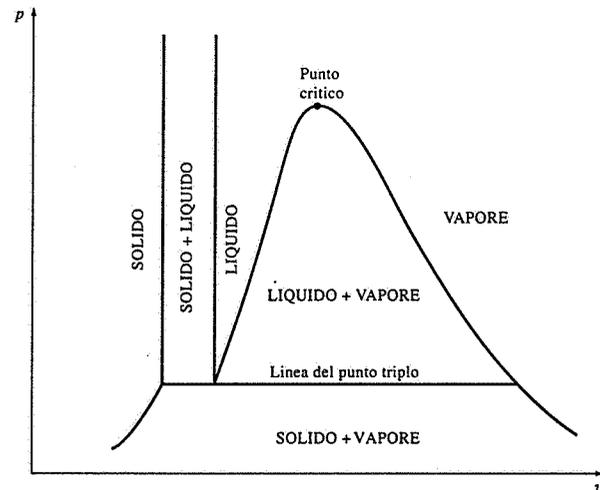


FIGURA 2.18

Diagramma $p-v$ di una sostanza pura che solidificando si riduce di volume.

e degli oceani anziché galleggiare in superficie. In queste condizioni i raggi del sole non riuscirebbero mai a raggiungere il ghiaccio, che ricoprirebbe per tutto l'anno il fondo di molti fiumi, laghi e oceani, sconvolgendo seriamente questi ecosistemi.

In ben determinate condizioni tutte e tre le fasi di una sostanza pura possono coesistere in equilibrio (Figura 2.20). Sui diagrammi $p-v$ e $T-v$, l'insieme di tutti questi stati trifasi costituiscono una linea, cui si dà il nome di **linea del punto triplo**. Gli stati corrispondenti alla linea del punto triplo di una sostanza hanno la stessa pressione e la stessa temperatura ma

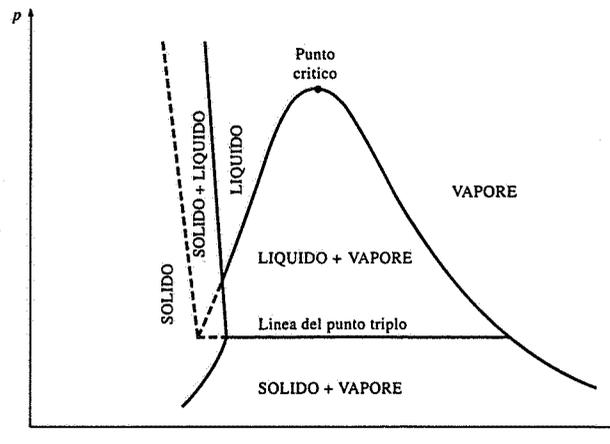
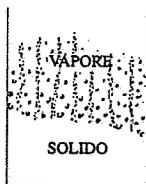


FIGURA 2.19

Diagramma $p-v$ di una sostanza pura che solidificando aumenta di volume (come l'acqua).


FIGURA 2.20
 Al punto triplo le tre fasi di una sostanza pura coesistono in equilibrio.

FIGURA 2.21
 A pressioni inferiori a quella del punto triplo una sostanza pura evapora senza prima fondere (sublimazione).

differenti volumi specifici. Nel diagramma p - T , la linea del punto triplo appare come un punto che prende il nome di **punto triplo**. La temperatura e la pressione del punto triplo di varie sostanze sono indicate nella Tabella 2.2: per esempio, per l'acqua i valori della temperatura e della pressione del punto triplo sono 0.01°C e 0.6113 kPa , rispettivamente. Soltanto se la temperatura e la pressione hanno esattamente questi valori, tutte e tre le fasi dell'acqua possono coesistere in equilibrio. Va notato che nessuna sostanza può esistere in equilibrio stabile in fase liquida a pressioni inferiori a quella del punto triplo e che, analogamente, nessuna sostanza che si contrae durante la solidificazione può esistere in fase liquida a temperature inferiori a quella del punto triplo. Le sostanze, invece, che si espandono durante la solidificazione, possono esistere in fase liquida a temperature inferiori a quella del punto triplo se la pressione è sufficientemente elevata: per esempio, l'acqua a pressione atmosferica non può esistere in fase liquida in equilibrio stabile a temperature inferiori a 0°C , ma può esistere come liquido alla temperatura di -20°C se la pressione è 200 MPa .

Una sostanza pura può passare dalla fase solida alla fase vapore secondo due modalità differenti: dapprima fonde e successivamente evapora o evapora direttamente senza prima fondere. Quest'ultima possibilità sussiste soltanto a pressioni inferiori a quella del punto triplo, poiché a tali pressioni una sostanza pura non può esistere in fase liquida (Figura 2.21). Il passaggio di fase diretto da solido a vapore prende il nome di **sublimazione**.

TABELLA 2.2
 Temperatura e pressione del punto triplo per varie sostanze

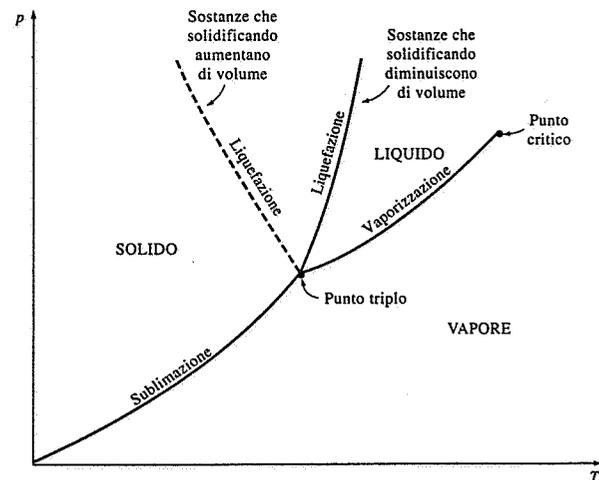
Sostanza	Formula	T_{tp} , K	p_{tp} , kPa
Acetilene	C_2H_2	192.40	120
Acido cloridrico	HCl	158.96	13.9
Acqua	H_2O	273.16	0.61
Ammoniaca	NH_3	195.40	6.076
Anidride carbonica	CO_2	216.55	517
Argon	Ar	83.81	68.9
Azoto	N_2	63.18	12.6
Biossido di zolfo	SO_2	197.69	1.67
Carbonio (grafite)	C	3900	$10\ 100$
Deuterio	D_2	18.63	17.1
Elio 4 (punto λ)	He	2.19	5.1
Esaffluoruro di uranio	UF_6	337.17	151.7
Etano	C_2H_6	89.89	8×10^{-4}
Etilene	C_2H_4	104.00	0.12
Idrogeno	H_2	13.84	7.04
Mercurio	Hg	234.20	1.65×10^{-7}
Metano	CH_4	90.68	11.7
Monossido di carbonio	CO	68.10	15.37
Neon	Ne	24.57	43.2
Ossido di azoto	NO	109.50	21.92
Ossigeno	O_2	54.36	0.152
Palladio	Pd	1825	3.5×10^{-3}
Platino	Pt	2045	2.0×10^{-4}
Protossido di azoto	N_2O	182.34	87.85
Titanio	Ti	1941	5.3×10^{-3}
Xenon	Xe	161.3	81.5
Zinco	Zn	692.65	0.065

Fonte: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Circ., 500, 1952.

Alla pressione atmosferica la sublimazione è l'unico modo di passare dalla fase solida alla fase vapore per quelle sostanze che hanno la pressione del punto triplo superiore alla pressione atmosferica, come l'anidride carbonica, CO_2 , che allo stato solido viene anche denominata ghiaccio secco.

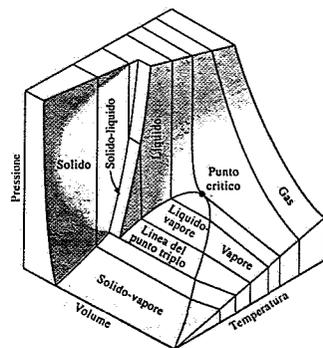
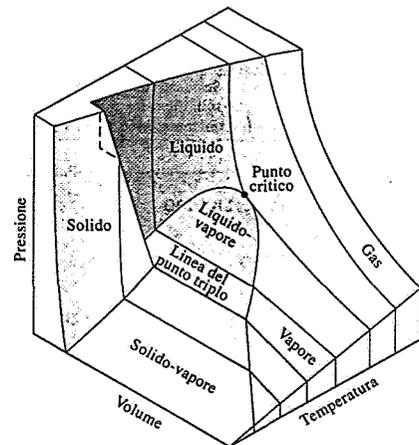
3 Il diagramma p - T

Nella Figura 2.22 è riportato il diagramma p - T di una sostanza pura. Questo diagramma è chiamato **diagramma delle fasi**, poiché sono presenti le tre fasi, separate tra loro da tre linee: la linea di sublimazione, che separa le zone della fase solida e della fase vapore; la linea di evaporazione, che separa le zone della fase liquida e della fase vapore; la linea di liquefazione o fusione, che separa le zone della fase solida e della fase liquida. Queste tre linee si incontrano nel punto triplo, dove tutte e tre le fasi coesistono in equilibrio. Va notato che la linea di evaporazione termina al punto critico, perché nessuna distinzione può essere fatta tra le fasi liquida e vapore al di sopra del punto critico, e che i diagrammi p - T delle sostanze che si espandono e si contraggono durante la solidificazione differiscono soltanto nella linea di fusione.


FIGURA 2.22
 Diagramma p - T per una sostanza pura.

2.5 LA SUPERFICIE p - v - T

Come si è detto nel Capitolo 1, lo stato di una sostanza semplice, comprimibile, è individuato da una coppia di proprietà intensive indipendenti. Fissate opportunamente due proprietà, tutte le altre diventano dipendenti da queste. Ricordando che una funzione di due variabili indipendenti del


FIGURA 2.23
 Superficie $p-v-T$ per una sostanza pura
 che solidificando si riduce di volume.

FIGURA 2.24
 Superficie $p-v-T$ per una sostanza pura
 che solidificando aumenta di volume
 (come l'acqua).

2.6 ■ LE TABELLE DELLE PROPRIETÀ

Poiché le relazioni tra le proprietà termodinamiche per la maggior parte delle sostanze sono troppo complesse per essere espresse da semplici equazioni, i valori delle proprietà termodinamiche misurate, o calcolati utilizzando relazioni che legano tali proprietà a grandezze fisiche facilmente misurabili, vengono riportati in forma di tabelle. Nella trattazione successiva saranno utilizzate le tabelle del vapor d'acqua per mostrarne l'uso, che è analogo nel caso di altre sostanze.

Le proprietà termodinamiche di ogni sostanza sono riportate in più di una tabella, ciascuna per una determinata zona di interesse: la tabella del

tipo $z = z(x,y)$ rappresenta una superficie nello spazio, è possibile descrivere il comportamento delle sostanze pure mediante una superficie nello spazio delle tre proprietà $p-v-T$ (Figure 2.23 e 2.24), dove T e v possono essere assunte come variabili indipendenti e p come variabile dipendente.

Tutti i punti della superficie $p-v-T$ rappresentano stati di equilibrio e, viceversa, tutti gli stati attraverso cui passa un sistema durante una trasformazione quasi statica, essendo stati di equilibrio, sono rappresentati da punti che giacciono sulla superficie $p-v-T$. Le zone monofase appaiono come superfici curve, mentre le regioni bifase sono superfici cilindriche perpendicolari al piano $p-T$, per cui le loro proiezioni su tale piano sono linee, come già mostrato nel diagramma $p-T$.

I diagrammi di stato bidimensionali, precedentemente mostrati, sono semplicemente la proiezione della superficie caratteristica $p-v-T$ sul piano indicato: il diagramma $p-v$ è la proiezione della superficie caratteristica $p-v-T$ sul piano $p-v$ e, analogamente, il diagramma $T-v$ ne è la proiezione sul piano $T-v$. Anche se le superfici caratteristiche $p-v-T$ forniscono una gran quantità di informazioni, va notato che è più agevole utilizzare diagrammi di stato bidimensionali come i diagrammi $p-v$ e $T-v$.

vapore surriscaldato, del liquido sottoraffreddato e delle miscele sature. Prima di iniziare a esaminare le tabelle delle proprietà, è opportuno definire una nuova proprietà termodinamica denominata *entalpia*.

L'entalpia: una combinazione di proprietà termodinamiche

Nell'analisi di alcune trasformazioni termodinamiche, in particolare nella generazione di potenza meccanica e nella refrigerazione (Figura 2.25), si incontra spesso la combinazione di proprietà termodinamiche $U + pV$. Pertanto, è utile definire questa combinazione come una nuova proprietà termodinamica, a cui si dà il nome di entalpia e il simbolo H , se riferita alla massa m :

$$H = U + pV \quad (J) \quad (2.1)$$

o h , se riferita all'unità di massa:

$$h = u + pv \quad (J/kg) \quad (2.2)$$

In genere, sia l'entalpia totale H sia quella specifica h sono dette semplicemente entalpia, poiché è il contesto a chiarire a quale delle due grandezze si fa riferimento.

Si osservi che i termini delle espressioni precedenti sono omogenei dal punto di vista dimensionale, poiché il prodotto pressione-volume ha le stesse dimensioni dell'energia interna (Figura 2.26); per esempio, si può vedere facilmente che $1 \text{ Pa} \cdot 1 \text{ m}^3 = 1 \text{ J}$.

In alcune tabelle delle proprietà delle sostanze pure l'energia interna u non è presente, tuttavia la si può sempre determinare con la relazione $u = h - pv$.

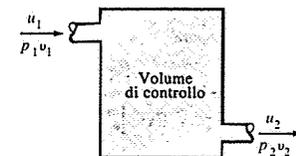
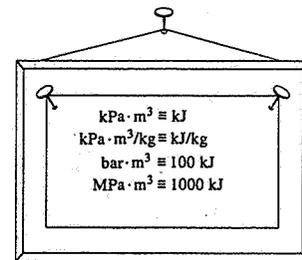
L'uso esteso dell'entalpia è dovuto a Richard Mollier che riconobbe l'importanza della quantità $u + pv$ nello studio delle turbine a vapore e nella rappresentazione delle proprietà del vapor d'acqua sia in forma tabellare sia in forma grafica (diagramma di Mollier). Alla quantità $u + pv$, denominata da Mollier *contenuto calorico* o *calore totale*, nel 1930 con la moderna terminologia termodinamica fu dato il nome di *entalpia*, derivante dalla parola greca *ενθαλπειν* che significa *riscaldare*.

1 Liquido saturo e vapore saturo

Le proprietà dell'acqua, nelle fasi di liquido saturo e di vapore saturo, sono riportate nella Tabella A.4, il cui uso è illustrato in Figura 2.27.

Il pedice l indica le proprietà del liquido saturo mentre il pedice v quelle del vapore saturo. Un altro pedice lv è comunemente utilizzato per indicare la differenza tra i valori del vapore saturo e del liquido saturo di una stessa proprietà. Per esempio:

v_l è il volume specifico del liquido saturo
 v_v è il volume specifico del vapore saturo
 v_{lv} è la differenza tra v_v e v_l ($v_{lv} = v_v - v_l$)


FIGURA 2.25
 Combinazione di proprietà
 termodinamiche $u + pv$
 che si incontra molto spesso
 nello studio dei volumi di controllo.

FIGURA 2.26
 Il prodotto *pressione × volume*
 ha le dimensioni di un'energia.

Temp. sat. °C T_s	Press. kPa P_{sat}	Volume specifico m³/kg	
		Liquido saturo v_l	Vapore saturo v_v
85	57.83	0.001 033	2.828
90	70.14	0.001 036	2.361
95	84.55	0.001 040	1.982

↑ Temperatura scelta ↑ Volume specifico del liquido saturo ↑ Volume specifico del vapore saturo

Corrispondente valore della pressione di saturazione

FIGURA 2.27
 Particolare della Tabella A.4.

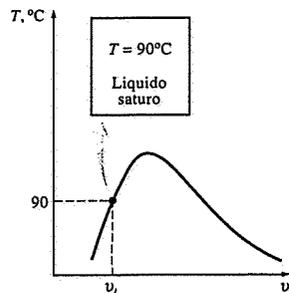


FIGURA 2.28
Schema e diagramma T-v
per l'Esempio 2.1.

La quantità h_{lv} è chiamata **entalpia di vaporizzazione** o **calore latente di vaporizzazione**. Essa rappresenta la quantità di energia necessaria per vaporizzare l'unità di massa di un liquido saturo a una data temperatura o pressione, e decresce all'aumentare della temperatura o della pressione fino a ridursi a zero nel punto critico.

ESEMPIO 2.1

Un recipiente rigido contiene 50 kg di acqua in condizioni di liquido saturo alla temperatura di 90°C. Determinare la pressione nel recipiente e il suo volume.

Soluzione Lo stato dell'acqua è mostrato sul diagramma T-v in Figura 2.28. Poiché l'acqua è in condizioni di saturazione, la pressione nel recipiente è quella di saturazione dell'acqua a 90°C:

$$p = p_{\text{sat}} @ 90^\circ\text{C} = 70.14 \text{ kPa} \quad (\text{Tabella A.4})$$

Il volume specifico del liquido saturo a 90°C per l'acqua è:

$$v = v_f @ 90^\circ\text{C} = 0.001036 \text{ m}^3/\text{kg} \quad (\text{Tabella A.4})$$

Il volume totale del recipiente è:

$$V = mv = 50 \times 0.001036 = 0.0518 \text{ m}^3$$

ESEMPIO 2.2

Una massa di 200 g di acqua, inizialmente in condizioni di liquido saturo, è completamente vaporizzata alla pressione costante di 100 kPa. Determinare: a) la variazione di volume; b) la quantità di calore fornita all'acqua.

Soluzione a) La trasformazione subita dall'acqua è riportata sul diagramma p-v in Figura 2.29. La variazione del volume specifico durante il processo di vaporizzazione è v_g , pari alla differenza tra v_g e v_f . Ricavando questi due valori dalla Tabella A.4 in corrispondenza della pressione di 100 kPa, si ottiene:

$$v_g = v_g - v_f = 1.6940 - 0.001043 = 1.6930 \text{ m}^3/\text{kg}$$

e quindi:

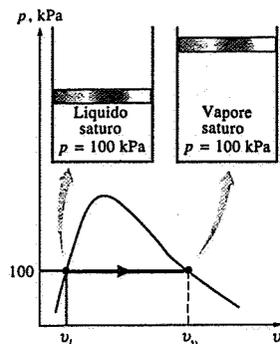
$$\Delta V = 0.2 \times 1.6930 = 0.3386 \text{ m}^3$$

Si osservi che sono state considerate soltanto le prime quattro cifre di v_f e trascurate le altre, perché v_g è fornito soltanto con quattro cifre significative. Se si fossero utilizzate tutte le cifre di v_f , si sarebbe dovuto assumere $v_g = 1.694000$, cosa che non è necessariamente vera. Infatti potrebbe benissimo essere $v_g = 1.694038$, visto che il troncamento del valore a quattro cifre decimali dà sempre 1.6940. Nel risultato ottenuto, tutte le cifre sono significative; se, invece, non si approssimasse v_g a 4 cifre decimali si otterrebbe $v_g = 1.692957$ che indicherebbe, erroneamente, un risultato accurato alla sesta cifra decimale.

b) La quantità di calore necessaria per vaporizzare l'unità di massa di una sostanza in condizioni di liquido saturo a una certa pressione è l'entalpia di evaporazione a quella pressione. Dalla Tabella A.4 in corrispondenza della pressione di 100 kPa è $h_{lv} = 2258.0 \text{ kJ/kg}$; pertanto si ha che la quantità di calore fornita è:

$$mh_{lv} = 0.2 \times 2258 = 451.6 \text{ kJ}$$

FIGURA 2.29
Schema e diagramma p-v
per l'Esempio 2.2.



La miscela saturo liquido-vapore

Durante un processo di vaporizzazione, una sostanza esiste in parte come liquido e in parte come vapore, costituendo una miscela di liquido saturo e di vapore saturo (Figura 2.30). Per analizzare correttamente questa miscela è necessario conoscere le proporzioni della fase liquida e della fase vapore nella miscela. A tal fine si definisce una nuova proprietà, chiamata **titolo**, pari al rapporto tra la massa di vapore e la massa totale della miscela:

$$x = \frac{m_v}{m_t} \quad (2.3)$$

dove

$$m_t = m_l + m_v$$

Il titolo, che ha significato soltanto nelle zone delle miscele sature, assume valori compresi tra 0 e 1. Infatti, il titolo di un sistema costituito solo da **liquido saturo** è 0 (o 0%), mentre quello di un sistema costituito solo da **vapore saturo** è 1 (o 100%). Va notato che il titolo può essere una delle due proprietà intensive indipendenti necessarie per descrivere lo stato termodinamico delle miscele sature.

Le proprietà di un liquido saturo sono le stesse sia che si trovi da solo sia che si trovi in una miscela con il suo vapore saturo. La stessa cosa si può dire per le proprietà del vapore saturo. Durante il processo di vaporizzazione, variano soltanto le quantità di liquido saturo e di vapore saturo, ma non le loro proprietà.

Una miscela saturo può essere trattata come un insieme di due sottosistemi, il liquido saturo e il vapore saturo. Tuttavia, è più comodo immaginare che le due fasi siano miscelate tra loro in modo da formare un miscuglio omogeneo (Figura 2.31), le cui proprietà sono i valori medi delle proprietà della miscela saturo liquido-vapore. Infatti, si consideri un recipiente che contenga una miscela di liquido e vapore saturi: se il volume occupato dal liquido saturo è V_l e il volume occupato dal vapore saturo è V_v , il volume totale V è la loro somma:

$$V = V_l + V_v$$

Riferendosi ai volumi specifici, si ha:

$$m_t v_{\text{med}} = m_l v_l + m_v v_v$$

e sostituendo l'espressione $m_l = m_t - m_v$ si ha:

$$m_t v_{\text{med}} = (m_t - m_v) v_l + m_v v_v$$

Infine, dividendo per m_t :

$$v_{\text{med}} = (1 - x) v_l + x v_v$$

dove $x = m_v / (m_l + m_v)$. Quest'ultima relazione può anche essere espressa nella forma:

$$v_{\text{med}} = v_l + x v_{lv} \quad (\text{m}^3/\text{kg})$$

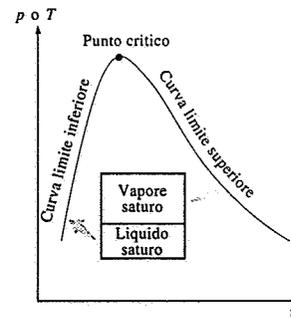


FIGURA 2.30
In una miscela saturo liquido-vapore
le quantità di liquido e di vapore
definiscono il **titolo** x.

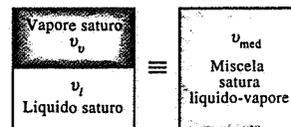


FIGURA 2.31
In una miscela saturo si può immaginare
che le due fasi siano miscelate tra loro
in modo da formare
un miscuglio omogeneo.

dove

$$v_{lv} = v_v - v_l$$

Prima di ripetere per le altre proprietà termodinamiche il ragionamento sin qui fatto per il volume specifico, è opportuno soffermarsi sul titolo. Esso è legato, sia sul diagramma $p-v$ sia sul diagramma $T-v$, alla distanza del punto rappresentativo della miscela satura dai punti rappresentativi del liquido saturo e del vapore saturo sulle due curve limite. Infatti, se si risolve la relazione precedente rispetto a x si ottiene:

$$x = \frac{v_{med} - v_l}{v_{lv}}$$

Questa relazione permette di affermare che a una determinata temperatura o pressione il titolo di una miscela satura, avente volume specifico v_m , è dato dal valore della frazione avente per numeratore la distanza del punto rappresentativo dello stato della miscela da quello rappresentativo del liquido saturo e per denominatore la distanza tra i punti degli stati del liquido saturo e del vapore saturo: per esempio, il punto rappresentativo dello stato di una miscela satura con un titolo del 50 per cento si trova al centro del segmento congiungente i punti rappresentativi del liquido saturo e del vapore saturo.

Ripetendo per l'energia interna e l'entalpia la stessa analisi fatta per il volume specifico, si hanno:

$$u_{med} = (1-x)u_l + xu_v = u_l + x(u_v - u_l) = u_l + xu_{lv} \quad (\text{J/kg})$$

$$h_{med} = (1-x)h_l + xh_v = h_l + x(h_v - h_l) = h_l + xh_{lv} \quad (\text{J/kg})$$

Le espressioni precedenti hanno tutte la stessa forma:

$$y_{med} = (1-x)y_l + xy_v = y_l + x(y_v - y_l) = y_l + xy_{lv}$$

dove y può essere v , u o h . Il pedice "med" (che indica il valore "medio") è generalmente tralasciato per semplicità. Va notato che i valori medi delle proprietà delle miscele sono sempre compresi tra i valori delle proprietà del liquido saturo e quelli del vapore saturo (Figura 2.32):

$$y_l \leq y_{med} \leq y_v$$

Le relazioni precedenti sono particolarmente utili quando, per una maggiore precisione nel valutare le proprietà delle miscele sature, si usano tabelle anziché diagrammi.

2 Il vapore surriscaldato

Nei diagrammi $p-v$ e $T-v$, a destra della curva limite superiore le sostanze esistono come vapori surriscaldati. In tale zona temperatura e pressione non sono più proprietà dipendenti e perciò possono essere convenientemente utilizzate per rappresentare lo stato termodinamico di una sostanza pura. A pressioni sufficientemente inferiori a quella critica o a temperature suffi-

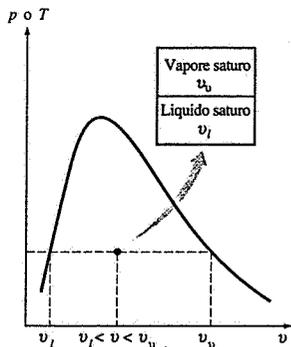


FIGURA 2.32
A una determinata temperatura o pressione i valori di v di una miscela satura liquido-vapore sono compresi tra i valori di v_l e v_v .

cientemente superiori a quella critica, i vapori surriscaldati possono essere trattati come *gas perfetti*, il cui comportamento verrà ampiamente discusso nel prossimo paragrafo. Se non è possibile fare questa approssimazione, è necessario utilizzare i diagrammi di stato o le tabelle delle proprietà.

3 Il liquido sottoraffreddato

Le proprietà di un liquido sottoraffreddato si possono ritenere indipendenti dalla pressione poiché un aumento della pressione pari a 100 volte spesso causa variazioni minori dell'1 per cento.

In mancanza di dati, con buona approssimazione si può considerare il liquido sottoraffreddato come liquido saturo alla stessa temperatura (Figura 2.33), poiché le proprietà del liquido sottoraffreddato dipendono dalla temperatura più che dalla pressione. Per liquidi sottoraffreddati in generale si ha:

$$y \approx y_{l@T}$$

dove y può essere v , u o h . Di queste tre proprietà, l'entalpia h è quella più sensibile alle variazioni di pressione, tanto che la precedente approssimazione, mentre dà luogo a errori trascurabili nella valutazione di v e u , può comportare a volte errori inaccettabili nella valutazione di h . Tuttavia a pressioni molto elevate l'errore nella valutazione dell'entalpia può essere ridotto significativamente con la relazione:

$$h \approx h_{l@T} + v_l(p - p_{sat})$$

dove p_{sat} è la pressione di saturazione alla temperatura considerata.

Gli stati termodinamici di riferimento e i valori di riferimento

Poiché i valori dell'energia interna, dell'entalpia e dell'entropia non possono essere misurati direttamente, essi vengono calcolati partendo da proprietà misurabili mediante opportune relazioni tra proprietà termodinamiche. Va notato che tali relazioni forniscono le variazioni delle suddette proprietà e non i valori che queste assumono nello stato termodinamico d'interesse. I valori delle proprietà possono essere ricavati fissando un opportuno stato di riferimento e assegnando valore nullo a una o più proprietà in questo stato: per esempio, lo stato di riferimento per l'acqua è quello del liquido saturo a 0.01°C, cui si assegna il valore zero sia all'energia interna sia all'entropia.

Si può osservare che in base allo stato di riferimento scelto alcune proprietà possono assumere anche valori negativi e tabelle delle proprietà di una stessa sostanza possono fornire valori differenti di u , h e s nello stesso stato come conseguenza della scelta di un diverso stato di riferimento. Poiché in termodinamica interessano le variazioni delle proprietà, la scelta dello stato di riferimento non ha conseguenze nei calcoli purché si utilizzino tabelle e/o diagrammi aventi lo stesso stato di riferimento.

Fissati i valori di p e T

$$v = v_{l@T}$$

$$u = u_{l@T}$$

$$h = h_{l@T}$$

FIGURA 2.33

Un liquido sottoraffreddato può essere considerato come un liquido saturo alla stessa temperatura.

2.7 ■ L'EQUAZIONE DI STATO DEI GAS PERFETTI

I valori delle proprietà delle sostanze pure sono elencati in corrispondenza di vari stati termodinamici in apposite tabelle, che sicuramente forniscono dati molto accurati ma spesso sono poco pratiche da utilizzare. Sarebbe più agevole disporre di semplici relazioni tra le proprietà, che siano anche sufficientemente generali e precise.

Nel caso di sistema termodinamico costituito da una sostanza pura le equazioni che legano tre proprietà termodinamiche intensive (per esempio: pressione, temperatura e volume specifico) sono chiamate **equazioni di stato**. Tra le numerose equazioni di stato, la più semplice e più nota è quella dei gas perfetti che permette di correlare temperatura, pressione e volume specifico di un gas con buona precisione in una zona opportunamente individuata.

I termini *gas* e *vapore* sono spesso utilizzati come sinonimi: per consuetudine la fase aeriforme di una sostanza prende il nome di *gas* quando la sua temperatura è superiore a quella critica per cui essa non può essere condensata a temperatura costante; in caso contrario si parla, invece, di *vapore*.

Nel 1662, l'inglese Robert Boyle, durante i suoi esperimenti, osservò che a temperatura costante la pressione dei gas è inversamente proporzionale al loro volume specifico. Successivamente, nel 1802, i due francesi Jacques Charles e Joseph Gay-Lussac determinarono, sempre sperimentalmente, che a basse pressioni il volume specifico di un gas è proporzionale alla sua temperatura assoluta. Pertanto, tenendo conto di queste variazioni, si ottiene:

$$p = R \left(\frac{T}{v} \right)$$

ovvero:

$$pv = RT \quad (2.4)$$

dove p è la pressione assoluta, T la temperatura assoluta, v il volume specifico e R una costante di proporzionalità detta **costante del gas**. All'Equazione 2.4 si dà il nome di **equazione di stato dei gas perfetti**, per cui si dirà che un gas è perfetto se obbedisce a questa relazione.

La costante del gas R è differente per ogni gas (Tabella 2.3) ed è pari a:

$$R = \frac{R_u}{M} \quad [J/(kg \cdot K)] \quad (2.5)$$

dove:

$$R_u = 8314 \text{ J/(kmol K)} \quad (2.6)$$

ha lo stesso valore per tutti i gas ed è detta **costante universale dei gas perfetti**; M è la massa molare del gas.

La **massa molare** M può semplicemente essere definita come *la massa, in kg, di una kilomole di sostanza*: per esempio, dire che la massa molare dell'azoto è $M = 28 \text{ kg/kmol}$ significa che la massa di 1 kmol

di azoto è 28 kg. Da questa definizione deriva immediatamente che la massa di un sistema è pari al prodotto della massa molare M per il numero di kilomoli N :

$$m = MN \quad (\text{kg}) \quad (2.7)$$

I valori di R e M per numerose sostanze sono riportati nella Tabella A.1. L'equazione di stato dei gas perfetti può essere scritta in varie forme:

$$v = \frac{V}{m} \rightarrow pV = mRT \quad (2.8)$$

$$mR = MNR_u = NR_u \rightarrow pV = NR_u T \quad (2.9)$$

$$V = N\bar{v} \rightarrow p\bar{v} = R_u T \quad (2.10)$$

dove \bar{v} è il volume di una kilomole, detto **volume specifico molare** (m^3/kmol). Nel testo, tutte le grandezze riferite a 1 kilomole verranno indicate sempre con un simbolo soprasssegnato (Figura 2.34).

Se si scrive l'Equazione 2.8 per una determinata massa di un gas perfetto in due stati termodinamici differenti, si può verificare che le proprietà sono legate tra loro dalla relazione:

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2} \quad (2.11)$$

Un gas perfetto, che, come si è detto, obbedisce all'equazione $Pv = RT$, è una sostanza *ideale* (Figura 2.35). È stato rilevato sperimentalmente che l'equazione di stato dei gas perfetti approssima il comportamento p - v - T dei gas reali solo a bassa densità, vale a dire nel caso di basse pressioni ed elevate temperature. Questo argomento sarà oggetto del prossimo paragrafo.

Nelle applicazioni pratiche molte sostanze aeriformi come l'aria, l'azoto, l'ossigeno, l'idrogeno, l'elio, l'argon, il neon, il kripton e persino alcuni gas più pesanti, come l'anidride carbonica, possono essere trattati come gas perfetti senza commettere errori significativi (spesso inferiori all'1 per cento), al contrario, nel caso di sostanze aeriformi dense, come il vapore d'acqua negli impianti a vapore e il vapore dei refrigeranti negli impianti frigoriferi, è necessario utilizzare le tabelle delle proprietà.

ESEMPIO 2.3

Determinare la massa di aria contenuta in un ambiente confinato di dimensioni $4 \text{ m} \times 5 \text{ m} \times 6 \text{ m}$, alla pressione di 100 kPa e alla temperatura di 25°C (Figura 2.36).

Soluzione Nelle condizioni assegnate l'aria può essere trattata come un gas perfetto. Poiché la costante del gas è $R = 287 \text{ J/(kg} \cdot \text{K)}$ (Tabella A.1), la temperatura assoluta è $T = 25 + 273 = 298 \text{ K}$ e il volume è $V = 120 \text{ m}^3$, sostituendo questi valori nell'equazione di stato dei gas perfetti si ricava la massa di aria contenuta nell'ambiente:

$$m = \frac{pV}{RT} = \frac{100 \times 120}{0.287 \times 298} = 143.3 \text{ kg}$$

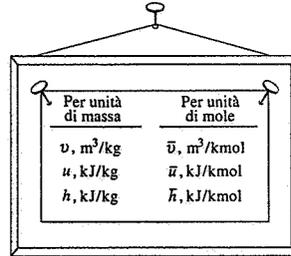


FIGURA 2.34
Le grandezze riferite alla kilomole sono indicate con un simbolo soprasssegnato.



FIGURA 2.35
L'equazione di stato dei gas perfetti spesso non è applicabile ai gas reali: quindi occorre usarla con accortezza.

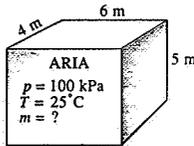


FIGURA 2.36
Schema per l'Esempio 2.3.

TABELLA 2.3

Valori della costante R per alcuni gas

Gas	$R, \text{kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$
Aria	0.2870
Elio	2.0769
Argon	0.2081
Azoto	0.2968

Il vapor d'acqua è un gas perfetto?

A questa domanda non si può rispondere con un semplice sì o no, perché occorre valutare l'errore che si commette nel trattare il vapor d'acqua come un gas perfetto. Questo errore è calcolato e riportato in Figura 2.37. Si può notare che a pressioni inferiori a 10 kPa il vapor d'acqua può essere trattato come un gas perfetto indipendentemente dalla temperatura con un errore trascurabile (minore dello 0.1 per cento). A pressioni più elevate, invece, l'approssimazione comporta errori inaccettabili (anche oltre il 100 per cento), in particolare in vicinanza del punto critico e della curva limite superiore. Per esempio, il vapor d'acqua contenuto nell'aria può essere trattato come un gas perfetto, senza commettere errori significativi, nelle applicazioni che riguardano il condizionamento dell'aria, poiché la pressione del vapor d'acqua è molto bassa, mentre questo non è possibile negli impianti a vapore dove la pressione generalmente è molto elevata.

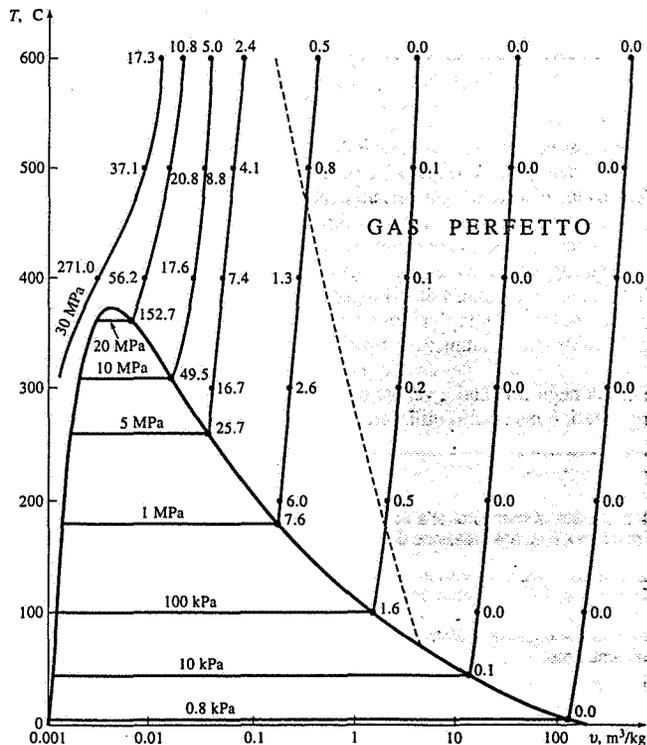


FIGURA 2.37
Errore in percentuale $|v - v_{ideale}|/v$ commesso nel considerare il vapor d'acqua come gas perfetto e regione in cui il vapor d'acqua può essere trattato come gas perfetto con un errore inferiore all'1 per cento.

2.8 IL FATTORE DI COMPRESSIBILITÀ. UNA MISURA DELLO SCOSTAMENTO DAL COMPORTAMENTO DI GAS PERFETTO*

L'equazione di stato dei gas perfetti è molto semplice e, quindi, comoda da usarsi. Purtroppo, come mostra la Figura 2.37, i gas reali in vicinanza della zona delle miscele sature liquido-vapore e del punto critico si allontanano in maniera significativa dal comportamento dei gas perfetti. Questo scostamento, assegnate la temperatura e la pressione, può essere accuratamente calcolato introducendo un fattore di correzione, chiamato **fattore di compressibilità Z** e definito dall'espressione:

$$Z = \frac{pv}{RT} \quad (2.12)$$

ovvero da: $pv = ZRT \quad (2.13)$

Il fattore di compressibilità può anche essere espresso dalla relazione:

$$Z = \frac{v}{v_{id}} \quad (2.14)$$

dove $v_{id} = RT/p$ è il volume specifico che si ottiene applicando l'equazione dei gas perfetti. Si può notare che Z vale 1 per un gas perfetto, mentre per un gas reale può essere maggiore o minore di 1 (Figura 2.38): in particolare, quanto più il valore di Z differisce dall'unità, tanto maggiore è lo scostamento del gas dal comportamento dei gas perfetti.

In pratica il comportamento di un gas si può approssimare a quello dei gas perfetti in condizioni di pressioni basse e di temperature elevate rispetto alla pressione e alla temperatura critiche. Inoltre gas differenti assumono un comportamento molto simile tra loro se si fa riferimento ai valori di pressione e di temperatura normalizzati rispetto ai valori critici.

A parità di temperatura e di pressione, i valori del volume specifico e, quindi, di Z possono variare notevolmente da gas a gas. Definite, invece, la pressione e la temperatura normalizzate rispetto ai valori critici:

$$p_R = \frac{p}{p_{cr}} \quad e \quad T_R = \frac{T}{T_{cr}} \quad (2.15)$$

che prendono i nomi, rispettivamente, di **pressione ridotta** e di **temperatura ridotta**, risulta valida la **legge degli stati corrispondenti**, secondo cui, a parità di temperatura e pressione ridotte, tutti i gas hanno approssimativamente lo stesso valore del fattore di compressibilità Z e, quindi, eguale volume specifico (Figura 2.39).

Esaminando la Figura 2.40, che riporta i valori di Z ricavati sperimentalmente per numerose sostanze in funzione di p_R e di T_R , si può notare che

* Il paragrafo può essere saltato senza perdere la continuità della trattazione.

Il fattore di compressibilità.
Una misura dello scostamento
dal comportamento di gas perfetto



FIGURA 2.38
Il fattore di compressibilità vale 1 per i gas perfetti.

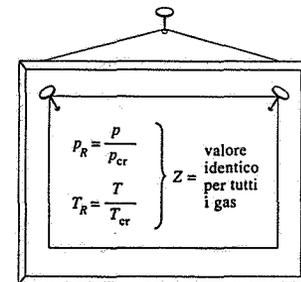


FIGURA 2.39
A parità di temperatura e pressione ridotte tutti i gas hanno lo stesso valore del fattore di compressibilità (legge degli stati corrispondenti).

Il fattore di compressibilità. Una misura dello scostamento dal comportamento di gas perfetto

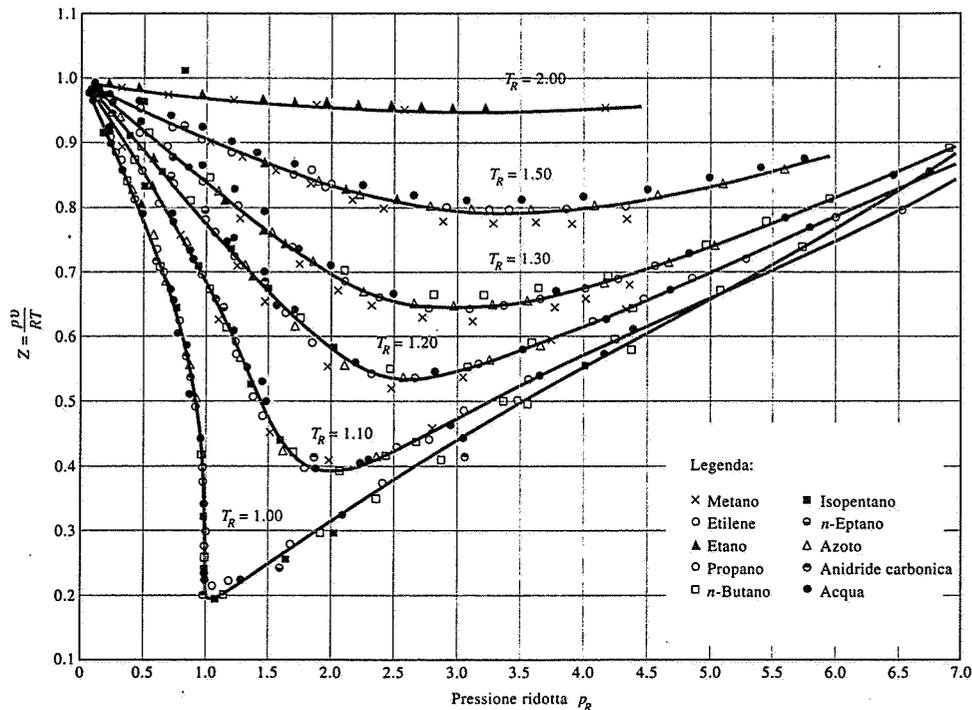


FIGURA 2.40
Valori del fattore di compressibilità Z per vari gas (Gour-Jen Su, "Modified Law of Corresponding States", *Ind. Eng. Chem., Intern. Ed.*, 38: 803, 1946).

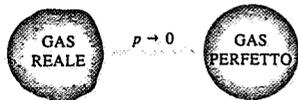


FIGURA 2.41
A pressioni molto basse tutti i gas si comportano come gas perfetti (indipendentemente dalla loro temperatura).

i gas obbediscono ragionevolmente bene alla legge degli stati corrispondenti. Il **diagramma generalizzato del fattore di compressibilità**, utilizzabile per tutti i gas (Figura A.13), si ottiene poi dalla interpolazione di tutti i dati sperimentali.

L'uso del diagramma generalizzato del fattore di compressibilità richiede la conoscenza delle proprietà della sostanza nel punto critico e fornisce risultati con un errore massimo di qualche unità per cento. Esaminando questo diagramma si possono fare le seguenti osservazioni:

- 1 A pressioni molto basse ($p_R \ll 1$), i gas si comportano come gas perfetti indipendentemente dalla temperatura (Figura 2.41).
- 2 A temperature elevate ($T_R > 2$), i gas si comportano come gas perfetti indipendentemente dalla pressione.
- 3 Lo scostamento del comportamento di un gas reale da quello dei gas perfetti è massimo in vicinanza del punto critico (Figura 2.42).

ESEMPIO 2.4

Si determini il volume specifico del refrigerante R-134a alla pressione di 1 MPa e alla temperatura di 50°C utilizzando: a) l'equazione di stato dei gas perfetti; b) il diagramma generalizzato del fattore di compressibilità. Si confrontino poi i risultati ottenuti con il valore effettivo di 0.02171 m³/kg determinando gli errori commessi.

Soluzione Dalla Tabella A.1 si ricavano la costante del gas, la pressione critica e la temperatura critica del refrigerante R-134a:

$$R = 81.5 \text{ J/(kg K)}$$

$$p_{cr} = 4.067 \text{ MPa}$$

$$T_{cr} = 374.3 \text{ K}$$

a) Ipotizzando il comportamento di gas perfetto, il volume specifico risulta:

$$v = \frac{RT}{p} = \frac{81.5 \times 323}{106} = 0.02632 \text{ m}^3/\text{kg}$$

e, quindi, l'errore commesso vale in questo caso:

$$\frac{(0.02632 - 0.02171)}{0.02171} = 0.212 = 21.0\%$$

b) Utilizzando il diagramma generalizzato del fattore di compressibilità per determinare il fattore correttivo Z, è necessario calcolare la pressione e la temperatura ridotte:

$$p_R = \frac{p}{p_{cr}} = \frac{1}{4.067} = 0.246$$

$$T_R = \frac{T}{T_{cr}} = \frac{323}{374.3} = 0.863$$

Dal grafico di Figura A.13 si ricava $Z = 0.84$ e quindi:

$$v = Zv_d = 0.84 \times 0.02632 = 0.02211 \text{ m}^3/\text{kg}$$

L'errore, in questo caso, risulta inferiore al 2 per cento. Questo esempio mostra come in mancanza di dati tabellati esatti si può utilizzare il diagramma generalizzato del fattore di compressibilità, ottenendo risultati abbastanza prossimi alla realtà.

Se invece di p e T sono noti p e v , o T e v , si può comunque usare il diagramma generalizzato del fattore di compressibilità per determinare la terza proprietà facendo ricorso a un tedioso procedimento iterativo. Si può notare però che sul diagramma generalizzato del fattore di compressibilità sono riportate anche le linee a v'_R , **volume specifico ridotto ideale costante**, che permettono di determinare T e p senza calcoli iterativi. Questa nuova proprietà ridotta, legata a T_{cr} e p_{cr} anziché a v_{cr} , è definita dalla relazione:

$$v'_R = \frac{v}{RT_{cr}/p_{cr}} \quad (2.16)$$

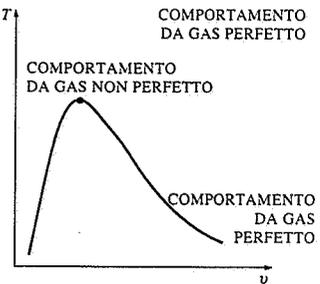


FIGURA 2.42
Il comportamento dei gas reali si allontana da quello del gas perfetto soprattutto in prossimità del punto critico.

$$\left. \begin{aligned} p_R &= \frac{p}{p_{cr}} \\ v'_R &= \frac{v}{RT_{cr}/p_{cr}} \end{aligned} \right\} Z = \dots \text{ (Fig. A.13)}$$

FIGURA 2.43
Il valore del fattore di compressibilità può essere calcolato anche in funzione di p_r e v_r .

CAPITOLO 2

Le proprietà
delle sostanze pure

H₂O

$T = 315.6^\circ\text{C}$
 $v = 0.032 \text{ m}^3/\text{kg}$
 $p = ?$

FIGURA 2.44

Schema per l'Esempio 2.5.

ESEMPIO 2.5

Si determini la pressione del vapor d'acqua alla temperatura di 315.6°C e di volume specifico pari a $0.032 \text{ m}^3/\text{kg}$ utilizzando: a) l'equazione di stato dei gas perfetti; b) il diagramma generalizzato del fattore di compressibilità. Si confrontino i risultati con il valore effettivo di 6.89 MPa .

Soluzione Uno schema del sistema è mostrato in Figura 2.44. Dalla Tabella A.1 si ricavano la costante del gas, la pressione critica e la temperatura critica del vapor d'acqua:

$$R = 0.4615 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$$

$$p_{cr} = 22.09 \text{ MPa}$$

$$T_{cr} = 647.3 \text{ K}$$

a) Assumendo valido il comportamento dei gas perfetti, la pressione risulta essere:

$$p = \frac{RT}{v} = \frac{461.5 \times 588.8}{0.032} = 8.49 \text{ MPa}$$

Pertanto, considerando il vapor d'acqua come gas perfetto, si ha un errore pari a $(8.49 - 6.89)/6.89 = 0.232 = 23.2\%$.

b) Utilizzando il diagramma generalizzato del fattore di compressibilità per determinare il fattore correttivo Z è necessario calcolare la temperatura ridotta e il volume specifico ridotto ideale:

$$T_r = \frac{T}{T_{cr}} = \frac{588.8}{647.3} = 0.9$$

$$v'_r = \frac{v}{RT_{cr}/p_{cr}} = \frac{0.032}{461.5 \times 647.3/22.09 \times 10^6} = 2.4$$

Dal diagramma di Figura A.13 si ricava $p_r = 0.32$, per cui la pressione del vapor d'acqua risulta:

$$p = p_r p_{cr} = 0.32 \times 22.09 \times 10^6 = 7.069 \times 10^6 \text{ Pa}$$

Utilizzando il diagramma generalizzato del fattore di compressibilità, l'errore si riduce dal 23 al 2.6 per cento, valore accettabile nella maggior parte delle applicazioni nel settore dell'ingegneria (Figura 2.45). Si noti che un diagramma di più grandi dimensioni potrebbe fornire una migliore precisione riducendo gli errori di lettura. Si osservi, inoltre, che in questo problema non è stato determinato il valore di Z poiché sul diagramma si può leggere direttamente il valore di p_r .

2.9 LE ALTRE EQUAZIONI DI STATO*

L'equazione di stato dei gas perfetti è molto semplice, ma ha un campo di applicabilità limitato. Sarebbe utile, invece, disporre di equazioni di stato in grado di rappresentare con buona precisione il comportamento delle sostanze in una zona più grande della superficie p - v - T . Tra le tante equazioni proposte, più complicate di quella dei gas perfetti (Figura 2.46), se ne

* Il paragrafo può essere saltato senza perdere la continuità della trattazione.

van der Waals
Berthelet
Redlich-Kwang
Beattie-Bridgeman
Benedict-Webb-Rubin
Strobridge
Viriale

FIGURA 2.46

Alcune delle equazioni di stato proposte.

riportano di seguito tre: l'equazione di *van der Waals*, una delle prime; l'equazione di *Beattie-Bridgeman*, una delle più note che fornisce risultati di precisione sufficiente; l'equazione di *Benedict-Webb-Rubin*, una delle più recenti in grado di dare risultati molto precisi.

L'equazione di stato di van der Waals

L'equazione di stato di van der Waals, proposta nel 1873, contiene due costanti che possono essere determinate conoscendo le proprietà della sostanza nel punto critico. La sua forma è:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad (2.17)$$

Van der Waals volle migliorare l'equazione di stato dei gas perfetti considerando gli effetti delle forze intermolecolari e del volume occupato dalle molecole. Infatti, il termine a/v^2 tiene conto delle forze di attrazione intermolecolari, mentre il termine b tiene conto del volume occupato dalle molecole del gas.

Per la determinazione delle due costanti contenute nell'equazione di van der Waals si può osservare che nel diagramma p - v le isoterme critiche hanno un flesso con tangente orizzontale nel punto critico (Figura 2.47) e che, quindi, le derivate prima e seconda di p rispetto a v nel punto critico devono essere nulle:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T=T_{cr}=\text{cost}} = 0 \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_{T=T_{cr}=\text{cost}} = 0 \quad (2.18)$$

Utilizzando l'equazione di van der Waals per calcolare le derivate ed eliminando v_{cr} , si ottiene:

$$a = \frac{27 R^2 T_{cr}^2}{64 p_{cr}} \quad \text{e} \quad b = \frac{RT_{cr}}{8 p_{cr}} \quad (2.19)$$

relazioni che permettono di calcolare le costanti a e b di ogni sostanza di cui si conoscano le proprietà termodinamiche nel punto critico.

La precisione dell'equazione di stato di van der Waals è spesso inadeguata, ma può essere migliorata calcolando i valori di a e b con riferimento alle reali caratteristiche del gas in un campo più esteso anziché nel solo punto critico. Malgrado le sue limitazioni, l'equazione di van der Waals ha un valore storico poiché costituì uno dei primi tentativi di espressione analitica del comportamento dei gas reali.

L'equazione di stato di Beattie-Bridgeman

L'equazione di Beattie-Bridgeman, proposta nel 1928, contiene cinque costanti determinate sperimentalmente:

Le altre equazioni
di stato

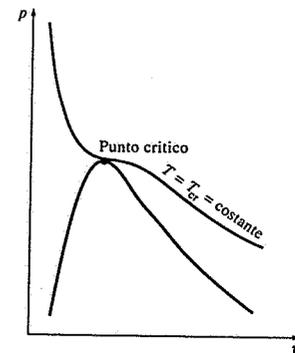


FIGURA 2.47

Per una sostanza pura l'isoterma critica presenta un flesso con tangente orizzontale in corrispondenza del punto critico.

$$p = \frac{R_u T}{\bar{v}^2} \left(1 - \frac{c}{\bar{v} T^3} \right) (\bar{v} + B) - \frac{A}{\bar{v}^2} \quad (2.20)$$

dove: $A = A_0 \left(1 - \frac{a}{\bar{v}} \right)$ e $B = B_0 \left(1 - \frac{b}{\bar{v}} \right)$ (2.21)

Nella Tabella A.12a sono riportate le costanti dell'equazione di Beattie-Bridgeman per varie sostanze. L'equazione di Beattie-Bridgeman è sufficientemente precisa per densità dei gas sino all'80 per cento della densità nel punto critico.

L'equazione di stato di Benedict-Webb-Rubin

Nel 1940 Benedict, Webb e Rubin portarono a otto il numero delle costanti dell'equazione di Beattie-Bridgeman, che assunse l'espressione:

$$p = \frac{R_u T}{\bar{v}} + \left(B_0 R_u T - A_0 - \frac{C_0}{T^2} \right) \frac{1}{\bar{v}^2} + \frac{b R_u T - a}{\bar{v}^3} + \frac{a \alpha}{\bar{v}^6} + \frac{c}{\bar{v}^3 T^2} \left(1 + \frac{\gamma}{\bar{v}} \right) e^{-\gamma/\bar{v}^2} \quad (2.22)$$

Nella Tabella A.12b sono riportati i valori delle costanti dell'equazione di Benedict-Webb-Rubin, che può essere utilizzata per descrivere il comportamento dei gas reali per densità fino a 2.5 volte la densità nel punto critico. Nel 1962, Strobridge estese ulteriormente questa equazione portando il numero delle costanti a 16 (Figura 2.48).

L'equazione di stato del viriale

L'equazione di stato di una sostanza può essere espressa in forma di serie con una relazione del tipo:

$$p = \frac{RT}{\bar{v}} + \frac{a(T)}{\bar{v}^2} + \frac{b(T)}{\bar{v}^3} + \frac{c(T)}{\bar{v}^4} + \frac{d(T)}{\bar{v}^5} + \dots \quad (2.23)$$

Questa equazione è chiamata *equazione di stato del viriale*, e i coefficienti $a(T)$, $b(T)$, $c(T)$ ecc., funzioni soltanto della temperatura, si chiamano *coefficienti del viriale*. Questi coefficienti possono essere determinati sperimentalmente oppure teoricamente con la meccanica statistica. Si può notare che, se la pressione tende a zero, tutti i coefficienti del viriale si annullano e l'equazione di stato si riduce a quella dei gas perfetti.

Con un sufficiente numero di termini l'equazione di stato del viriale può rappresentare con buona precisione il comportamento di una sostanza in un'ampia zona della superficie caratteristica p - v - T .

Può essere utile ricordare che tutte le equazioni di stato presentate possono essere applicate soltanto alla fase aeriforme delle sostanze e

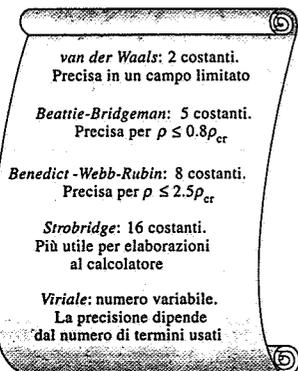


FIGURA 2.48

Equazioni di stato complesse rappresentano il comportamento dei gas con maggior precisione e in un campo più vasto della superficie caratteristica p - v - T .

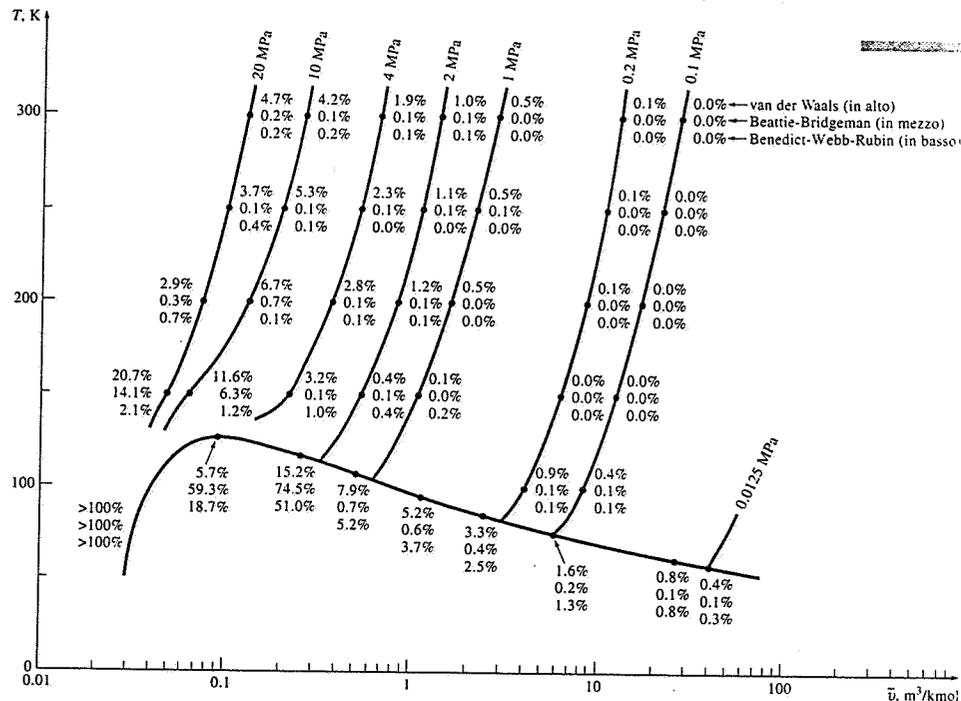


FIGURA 2.49

Errore in percentuale $|v - v_{id}|/v$ per tre diverse equazioni di stato nel caso di azoto.

pertanto non possono essere usate per i liquidi o per le miscele saturate liquido-vapore.

Le equazioni di stato complesse, che descrivono abbastanza bene il comportamento p - v - T delle sostanze, possono essere facilmente utilizzate con l'uso di calcolatori elettronici, mentre per calcoli manuali è preferibile usare le tabelle delle proprietà o equazioni di stato più semplici. Ciò è particolarmente vero quando si debba calcolare il volume specifico delle sostanze poiché il calcolo va fatto per tentativi, essendo tutte le equazioni analizzate implicite in v . La precisione delle equazioni di stato di van der Waals, di Beattie-Bridgeman e di Benedict-Webb-Rubin è illustrata nella Figura 2.49. Risulta evidente dalla figura che l'equazione di stato che fornisce risultati più precisi è quella di Benedict-Webb-Rubin.

ESEMPIO 2.6

Si determini la pressione dell'azoto avente alla temperatura $T = 175$ K il volume specifico $v = 0.00375$ m³/kg, utilizzando: a) l'equazione di stato dei gas perfetti; b) l'equazione di stato di van der Waals; c) l'equazione di stato di

Beattie-Bridgeman; d) l'equazione di stato di Benedict-Webb-Rubin. Si confrontino i risultati ottenuti con il valore di 10 MPa, determinato sperimentalmente.

Soluzione a) Utilizzando l'equazione di stato dei gas perfetti, la pressione del gas risulta essere:

$$p = \frac{RT}{v} = \frac{279 \times 175}{0.00375} = 13.860 \text{ MPa}$$

con un errore del 38.6 per cento.

b) Con l'Equazione 2.19 si determinano, per l'azoto, i parametri dell'equazione di van der Waals:

$$a = 175 \text{ m}^6 \text{ Pa/kg} \\ b = 0.00138 \text{ m}^3/\text{kg}$$

Dall'Equazione 2.17 si ottiene poi:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} = 9.465 \text{ MPa}$$

con un errore del 5.4 per cento.

c) Dalla Tabella A.12a si ricavano i parametri dell'equazione di Beattie-Bridgeman:

$$A = 102.29 \\ B = 0.05378 \\ C = 4.2 \times 10^4$$

Poiché $\bar{v} = Mv = 28.013 \times 0.00375 = 0.10505 \text{ m}^3/\text{kmol}$, sostituendo i valori così determinati nell'Equazione 2.20, si ottiene:

$$p = \frac{R_u T}{\bar{v}^2} \left(1 - \frac{C}{\bar{v} T^3} \right) (\bar{v} + B) - \frac{A}{\bar{v}^2} = 10.110 \text{ MPa}$$

con un errore dell'1.1 per cento.

d) Dalla Tabella A.12b si ricavano i parametri dell'equazione di Benedict-Webb-Rubin:

$$a = 2.54 \quad A_0 = 106.73 \\ b = 0.002328 \quad B_0 = 0.04074 \\ c = 7.379 \times 10^4 \quad C_0 = 8.164 \times 10^5 \\ \alpha = 1.272 \times 10^{-4} \quad \gamma = 0.0053$$

Sostituendo questi valori nell'Equazione 2.22, si ottiene:

$$p = \frac{R_u T}{\bar{v}^2} + \left(B_0 R_u T - A_0 - \frac{C_0}{T^2} \right) \frac{1}{\bar{v}^2} + \frac{b R_u T - a}{\bar{v}^3} + \frac{a\alpha}{\bar{v}^6} + \frac{c}{\bar{v}^2 T^2} \left(1 + \frac{\gamma}{\bar{v}^2} \right) e^{-\gamma/\bar{v}^2} \\ = 10.009 \text{ MPa}$$

con un errore di 0.09%, che dimostra la notevole precisione dei risultati forniti dall'equazione di stato di Benedict-Webb-Rubin.

2.10 ■ SOMMARIO

Una *sostanza pura* è una sostanza che in ogni suo punto ha la stessa composizione chimica. Una sostanza pura può esistere in differenti fasi a seconda del suo contenuto di energia. Una sostanza in fase liquida che non sia in procinto di evaporare prende il nome di liquido *sottoraffreddato*, mentre una sostanza in fase vapore che non sia in procinto di condensare prende il nome di *vapore surriscaldato*.

Durante un cambiamento di fase, la temperatura e la pressione di una sostanza pura sono proprietà dipendenti l'una dall'altra. Infatti, fissata la pressione, una sostanza evapora a una temperatura ben precisa che si chiama *temperatura di saturazione*; analogamente, fissata la temperatura, una sostanza evapora a una ben precisa pressione, detta *pressione di saturazione*.

Durante il cambiamento di fase, il liquido e il vapore coesistono in equilibrio e prendono i nomi, rispettivamente, di *liquido saturo* e di *vapore saturo*.

In una miscela satura liquido-vapore, la frazione massica della fase vapore prende il nome di *titolo* ed è pari a:

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

Il titolo può assumere valori compresi tra 0 (solo liquido saturo) e 1 (solo vapore saturo) e non ha alcun significato nelle zone di liquido sottoraffreddato e di vapore surriscaldato.

In assenza di dati sui liquidi sottoraffreddati, un'approssimazione di carattere generale è quella di trattare il liquido sottoraffreddato come liquido saturo alla stessa temperatura:

$$y = y_{l@T}$$

dove y sta per v , u o h .

Lo stato in cui la vaporizzazione di una sostanza non è più un processo distinguibile prende il nome di *punto critico*. A pressione costante, superiore a quella critica, le sostanze passano dalla fase liquida alla fase vapore in maniera graduale e uniforme.

Tutte e tre le fasi di una sostanza coesistono in equilibrio lungo la *linea tripla*, individuata da un ben preciso valore sia della temperatura sia della pressione.

Un liquido sottoraffreddato ha valori di v , u e h inferiori a quelli del liquido saturo alla stessa temperatura o pressione. Analogamente, un vapore surriscaldato ha valori di v , u e h superiori a quelli del vapore saturo alla stessa temperatura o pressione.

Nel caso di un sistema termodinamico costituito da una sostanza pura, le equazioni che legano tre proprietà termodinamiche intensive (per esempio: pressione, temperatura e volume specifico) sono chiamate *equazioni di stato*: la più semplice e nota è l'*equazione di stato dei gas perfetti*:

$$pv = RT$$

dove R è la costante del gas. Questa equazione può essere usata per i gas perfetti, che sono sostanze ideali.

I gas reali hanno un comportamento simile a quello dei gas perfetti soltanto a pressioni relativamente basse e temperature elevate.

Per tenere conto dello scostamento del comportamento dei gas reali da quello dei gas perfetti si può utilizzare il *fattore di compressibilità* Z , definito da:

$$Z = \frac{pV}{RT} \quad \text{o} \quad Z = \frac{v}{v_{id}}$$

Il fattore di compressibilità Z è approssimativamente lo stesso per tutti i gas a parità di *pressione ridotta* e *temperatura ridotta*, che sono definite dalle espressioni:

$$T_R = \frac{T}{T_{cr}} \quad \text{e} \quad p_R = \frac{p}{p_{cr}}$$

dove p_{cr} e T_{cr} sono, rispettivamente, la pressione e la temperatura critiche. Quanto appena affermato è il contenuto della *legge degli stati corrispondenti*.

Per determinare la pressione o la temperatura di una sostanza, di cui è noto il volume specifico, si usa il *diagramma generalizzato del fattore di compressibilità*, che riporta anche i valori del *volume specifico ridotto ideale*, definito come:

$$v'_R = \frac{v}{RT_{cr}/p_{cr}}$$

Il comportamento p - v - T delle sostanze può essere rappresentato, con più precisione, da equazioni di stato più complesse dell'equazione di stato dei gas perfetti, tra le quali vi sono:

$$\text{van der Waals:} \quad \left(p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = RT$$

$$\text{dove} \quad a = \frac{27 R^2 T_{cr}^2}{64 p_{cr}} \quad \text{e} \quad b = \frac{RT_{cr}}{8 p_{cr}}$$

$$\text{Beattie-Bridgeman:} \quad p = \frac{R_u T}{\bar{v}^2} \left(1 - \frac{c}{\bar{v} T^3} \right) (\bar{v} + B) - \frac{A}{\bar{v}^2}$$

$$\text{dove:} \quad A = A_o \left(1 - \frac{a}{\bar{v}} \right) \quad \text{e} \quad B = B_o \left(1 - \frac{b}{\bar{v}} \right)$$

Benedict-Webb-Rubin:

$$p = \frac{R_u T}{\bar{v}^2} + \left(B_o R_u T - A_o - \frac{C_o}{T^2} \right) \frac{1}{\bar{v}^2} + \frac{b R_u T - a}{\bar{v}^3} + \frac{a\alpha}{\bar{v}^6} + \frac{c}{\bar{v}^3 T^2} \left(1 + \frac{\gamma}{\bar{v}^2} \right) e^{-\gamma/\bar{v}^2}$$

Nella Tabella A.12 sono riportate per varie sostanze le costanti delle equazioni di Beattie-Bridgeman e di Benedict-Webb-Rubin.

Il primo principio della termodinamica: i sistemi chiusi

CAPITOLO

3

Il primo principio della termodinamica, che può essere considerato semplicemente un enunciato del *principio di conservazione dell'energia*, asserisce che l'*energia totale* di un sistema è una proprietà termodinamica. In questo capitolo si studierà il trasferimento di energia sotto forma di calore e lavoro, le modalità di trasmissione del calore e del lavoro; si arriverà in maniera graduale alla relazione che esprime il primo principio per i sistemi chiusi; si definiranno i calori specifici e si otterranno relazioni per esprimere l'energia interna e l'entalpia dei *gas perfetti* per mezzo di calori specifici e temperature. Tale approccio sarà applicato anche ai solidi e ai liquidi, approssimati a *sostanze incompressibili*. Saranno, infine, considerati gli aspetti termodinamici dei sistemi biologici per fornire alcuni chiarimenti sulle diete e sull'esercizio fisico.