

PASSAGGI di STATO

Si studia il comportamento di una sostanza reale in termini del suo stato di aggregazione (solido, liquido, gasoso) al variare delle grandezze termodinamiche di interesse.

Usualmente si riassume il comportamento su diagrammi P-T (o P-V o V-T) in due dimensioni o direttamente sulla superficie 3D che rappresenta l'equazione di stato $f(P, V, T) = 0$.

In un passaggio di stato di una sostanza tipicamente c'è variazione di densità (si passa a solido \rightarrow liquido e liquido \rightarrow vapore).

Dunque il volume diminuisce per cui ci è lavoro a bilancio - secondo la $dH = dU + PdV + Vdp = PdV = \delta W = \delta Q_p$ se $T = \text{cost}$ e $P = \text{cost}$

Questa energia è detta CALORE LATENTE λ (di condensazione, ma ci sono i calori latenti corrispondenti agli altri passaggi di fase).

In caso di trasformazioni di fase svolte reversibilmente, si può associare una variazione di entropia alla trasformazione data da

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q^R}{T_f} = \frac{Q}{T_f} = \frac{\lambda}{T_f}$$

(per mole o per diagramma).

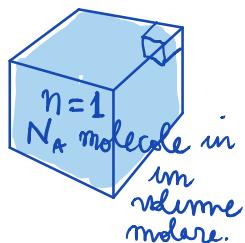
Per esempio si può scrivere nel passaggio acqua : S \rightarrow L
che $\lambda_{SL}(1 \text{ atm}) = \frac{333 \text{ kJ}}{\text{kg}}$ $\Rightarrow \Delta S_{SL} = \frac{m \lambda}{T_{SL}} = \frac{\Delta H}{T_{SL}} = \frac{333 \text{ kJ}}{273 \text{ K} \cdot \text{kg}} \approx 1.2 \frac{\text{kJ}}{\text{K} \cdot \text{kg}}$

Ci ritroviamo più avanti con maggiore dettaglio.

MODELLO ATOMICO per la TERMODINAMICA

Si cerca un collegamento fra la struttura classica, macroscopica delle termodinamiche e la modellizzazione a livello di costituenti ultra-microscopici, in scala atomica, della materia oggetto di studio termico.

Si parte con un modello semplificato di gas ideale in termini di costituenti atomici, visti come masse di dimensioni trascurabili in confronto allo spazio occupato e degli spostamenti tipici in giro.



1 mole di aria (~aroto) occupa (volume molare) $\sim 24 \text{ l} = 22 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ a pressione e volume standard (1 atm e 273 K):

$$V = \frac{RT}{P} = 0.08 \frac{\text{litr}}{\text{mol.K}} \cdot \frac{273 \text{ K}}{1 \text{ atm}} \cdot 1 \text{ mol.} =$$

$\approx 22 \text{ l} \Rightarrow$ volume a disposizione

per atomo / molecola $v_m = \frac{V}{N_A} \sim 4 \times 10^{-26} \text{ m}^3 \Leftrightarrow$ densità $\sim 3 \times 10^{16}$ molecole / mm^3 .

Raggio atomico (di Bohr) $d \sim 5 \times 10^{-11} \text{ m} \Rightarrow$ volume di una molecola $v_M \sim 10^{-31} \text{ m}^3 \Rightarrow$ c'è "molto" spazio attorno a ogn' molecola [distanza media ~ 50 raij atomici]

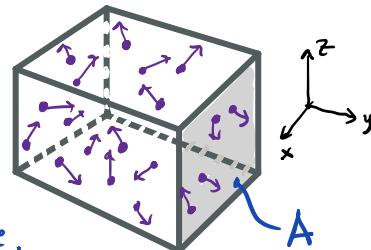
INGREDIENTI del MODELLO

- N atomi/molecole nel volume V a pressione P e temperatura T
- le molecole sono soggette esclusivamente alle interazioni (vincoli spaziali) con le pareti del contenitore ma NON alle mutue interazioni.
- hanno quindi solamente energia cinetica (quella potenziale di interazione / inclusa quella gravitazionale è trascurabile).
- Le molecole / atomi sono corpi puntiformi di massa m che subiscono urti elastici con le pareti del contenitore. La loro densità (distribuzione spaziale) è in media uniforme nel volume a disposizione.
- le particelle si muovono con velocità isotropicamente distribuite come direzione spaziali e con intensità differenti secondo una legge non nota (per ora).
- le velocità inoltre hanno la stessa distribuzione d'intensità nei vari punti del contenitore.

Pressione e temperatura sono grandezze termodinamiche - macroscopiche che trovano spiegazione a livello microscopico, in riferimento al modello atomico-cinetico di gas ideale.

La pressione macroscopicamente è descritta in termini di componente della forza esercitata perpendicolarmente a una superficie.

La forza di pressione è dovuta agli scambi di quantità di moto fra le particelle del gas e le pareti del contenitore.



Parete zx (orientata come y) e urti ELASTICI dell'«atomo» puntiforme di massa m con velocità nella direzione y .

Variazione della quantità di moto lungo y : $\Delta p = -2mv_y$
(urto dell'atomo)

La parete subisce una forza f [di orientazione opposta a quella agente sull'atomo] il cui impulso è proprio la variazione di quantità di moto in un intervallo di tempo τ

$$I = \int_0^\tau f dt = 2mv_y$$

La forza impulsiva totale associata a tutti gli urti degli atomi che urtano la parete nell'intervallo τ :

$$\bar{f} = \sum_{\text{tot. urti}} f$$

per cui l'impulso totale è

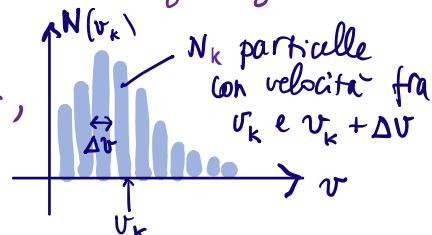
$$I_{\text{tot}} = \int_0^\tau \bar{f} dt = \sum_{\text{tot. urti}} \int_0^\tau f dt = 2m \sum_{\text{tot. urti}} v_y$$

Vale anche che la forza in media esercitata è, per l'intervallo di tempo τ , data da

$$\langle \bar{f} \rangle = \frac{\int_0^\tau \bar{f} dt}{\tau} = \frac{I_{\text{tot}}}{\tau} = \frac{2m \sum_{\text{urti}} v_y}{\tau}$$

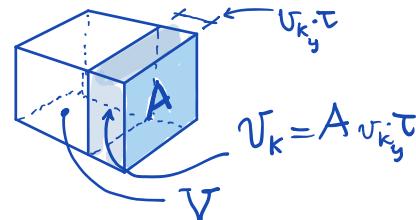
Per calcolare $\sum_{\text{urti}} v_y$ bisogna conteggiare tutte le particelle che urtano in un intervallo di tempo Δt con una certa velocità in direzione y .

Si ipotizza che le velocità siano distribuite in gruppi di ampiezza Δv come nell'istogramma, ovvero in gruppi con N_k atomi tutti con la velocità v_k entro Δv .



Quindi la sommatoria diventa $\sum_{\text{urti}} v_y \rightarrow \sum_k N_k v_{ky}$

le particelle che realmente urtano la parete sono quelle contenute nel volume profondo $V_{ky,T}$ e di base A perché al di fuori di esso nessuna particella *sfuggisce* la parete. In realtà soltanto la metà di esse conta (l'altra metà è nella direzione «sbagliata»)



Quindi il numero N_k che «conta»

$$è dato da N_k \rightarrow \frac{1}{2} N_k \cdot \frac{V_k}{V} = \frac{N_k A v_{ky,T}}{2V}$$

e la sommatoria sugli urti diventa $\sum_{\text{urti}} v_y \rightarrow \frac{A \cdot T}{2V} \sum_k N_k v_{ky}^2$

$$\text{la forza media } \langle Y \rangle = \frac{2m}{T} \sum_{\text{urti}} v_y \rightarrow \frac{A \cdot m}{T} \sum_k N_k v_{ky}^2$$

per cui la pressione diventa

$$P = \frac{\langle Y \rangle}{A} = \frac{m}{V} \sum_k N_k v_{ky}^2 = \frac{m \cdot N}{V} \frac{\sum_k N_k v_{ky}^2}{\sum_k N_k} = \frac{m \cdot N \langle v_y^2 \rangle}{V}$$

dove si introduce la velocità quadratica media in direzione y ,

$$\langle v_y^2 \rangle = \sum_k N_k v_{ky}^2 / \sum_k N_k$$

Lo stesso ragionamento (e conto) può essere fatto anche nelle direzioni x e z . È possibile unire i risultati a partire dalla composizione cartesiana dell'intensità delle velocità:

$$v_k^2 = v_{kx}^2 + v_{ky}^2 + v_{kz}^2 \Rightarrow \frac{\sum_k N_k v_{kx}^2}{N} + \frac{\sum_k N_k v_{ky}^2}{N} + \frac{\sum_k N_k v_{kz}^2}{N} = \frac{\sum_k N_k v_k^2}{N}$$

$$\Rightarrow \langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle = 3 \langle v_x^2 \rangle = 3 \langle v_y^2 \rangle = 3 \langle v_z^2 \rangle$$

per isotropia delle velocità nelle direzioni spaziali

$$\Rightarrow \langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle$$

\Rightarrow

$$P = \frac{m N}{3V} \langle v^2 \rangle$$

Questa relazione collega la pressione del gas con la velocità al quadrato media.