

# COMPORTAMENTO DEI GAS REALI

l'andamento delle curve *isoterme* dell'anidride carbonica mostra che:

- a temperature elevate le isoterme assomigliano

a quelle di un gas perfetto

- a temperature inferiori,

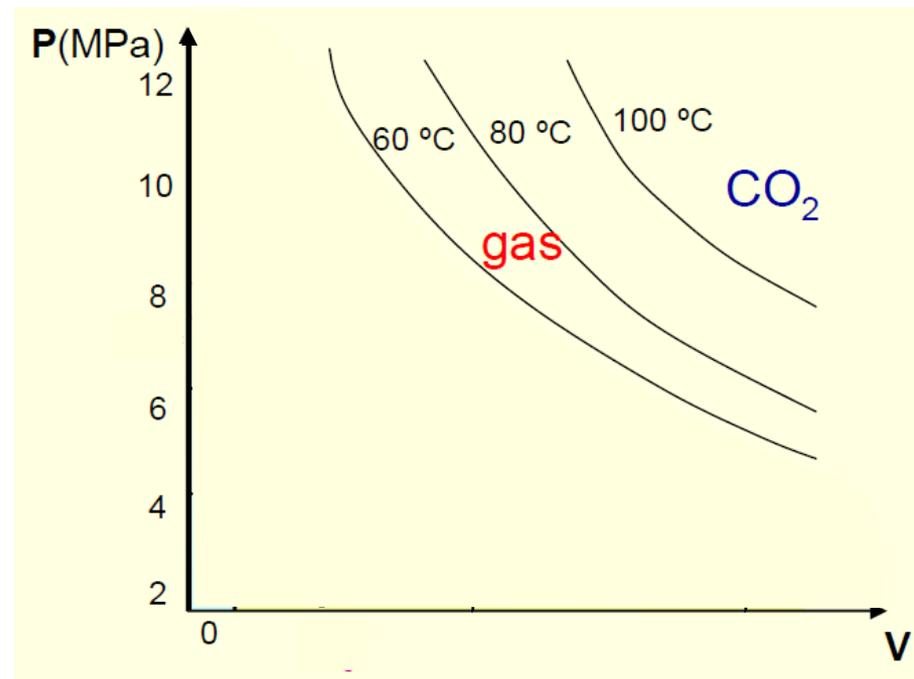
le isoterme presentano un punto

di flesso ma la pendenza

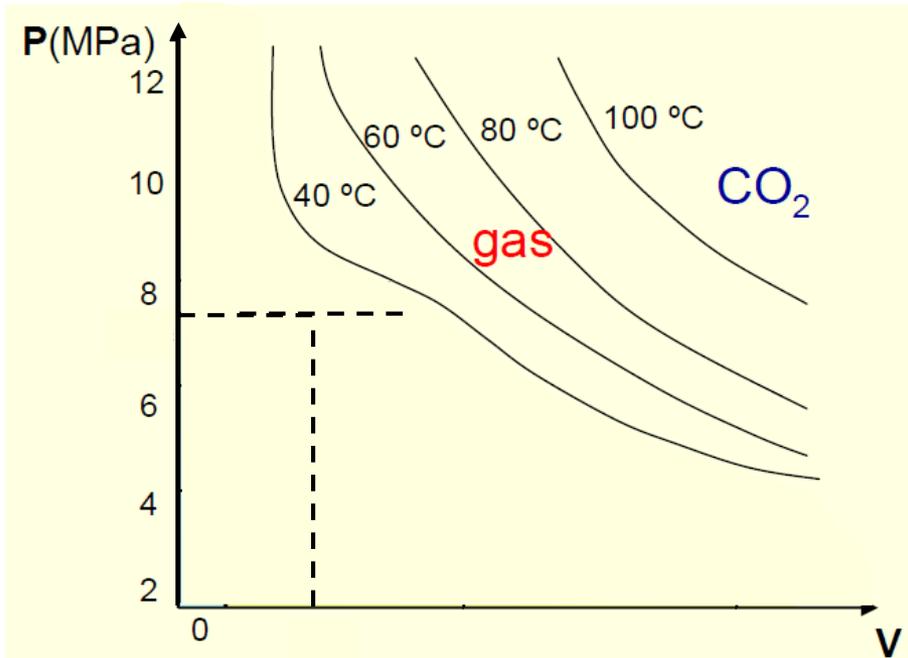
continua ad essere negativa

come nel resto della curva

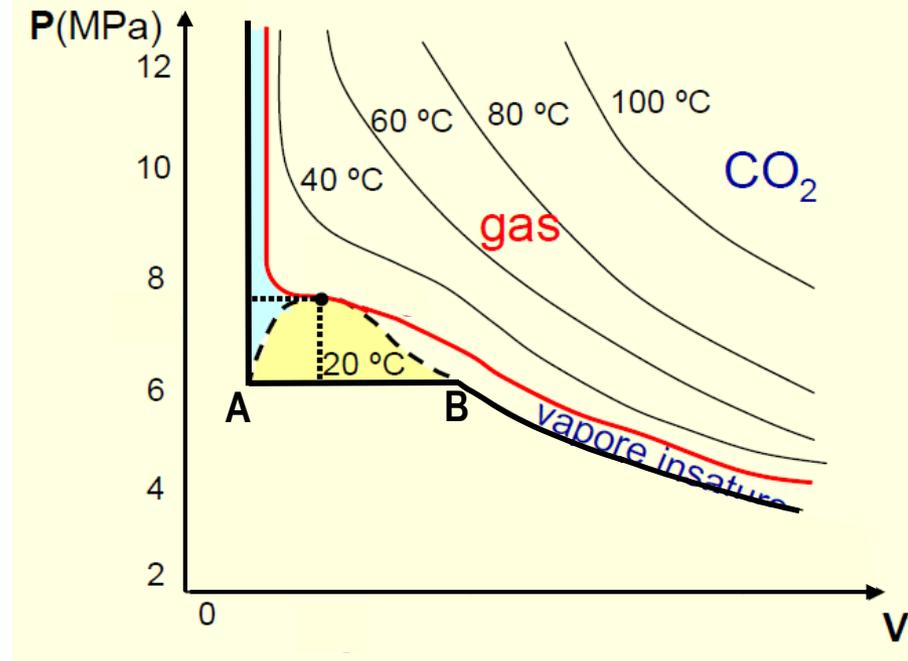
Diagramma di Andrews



- abbassando ancora la temperatura si incontra l' **isoterma critica**, caratterizzata dalla presenza di un flesso a tangente orizzontale il punto del flesso ( **K** ) è detto **punto critico** per l'anidride carbonica la temperatura critica e'  $T_c = 31.04 \text{ }^\circ\text{C}$



per una temperatura inferiore alla temperatura del punto critico  
se si diminuisce il volume, partendo da una pressione bassa  
e da un volume grande, la pressione del gas aumenta fino a raggiungere  
un valore ben definito ( punto **B** )  
poi rimane *costante* fino al punto **A**  
infine la pressione sale in modo brusco  
e diviene pressocche' impossibile ridurre  
ulteriormente il volume



la sostanza è diventata praticamente *incomprimibile* a causa della *liquefazione* del gas

se si abbassa ulteriormente la temperatura del gas il tratto

orizzontale a pressione costante diviene più ampio

nel tratto AB sono presenti contemporaneamente e sono

in equilibrio tra loro le due fasi liquide e gassose della sostanza

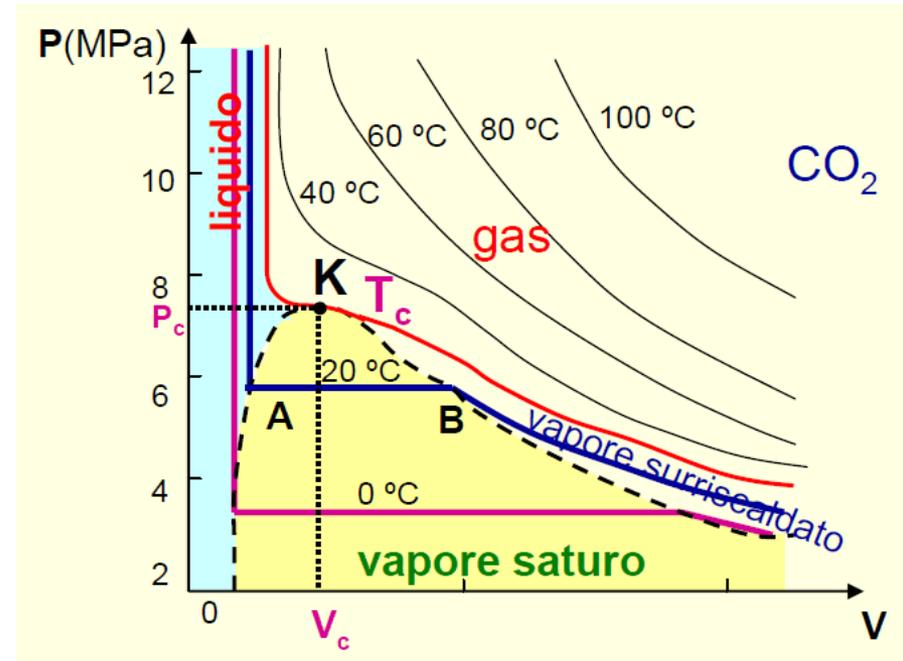
ad una data temperatura questo può avvenire ad una sola pressione, detta

la **pressione del vapor saturo** o **"tensione di vapore"**

nelle sostanze pure, la tensione di vapore

dipende solo dalla temperatura e dal

volume del gas



la temperatura  $T_c$  è la massima temperatura a cui la sostanza può trovarsi nella

fase liquida. A temperature maggiori la sostanza si trova solo nello stato gassoso

# GAS REALI

- il gas perfetto è descritto dall'equazione di stato  $pV = nRT$  che lega tra loro le tre variabili di stato  $p$ ,  $V$  e  $T$
  - la teoria cinetica dei gas assume un modello di gas perfetto basato, tra le altre, sulle seguenti due ipotesi:
    - 1) le molecole del gas siano sfere rigide puntiformi
    - 2) l'energia di interazione tra le molecole sia nulla
- il venir meno di queste ipotesi modifica il comportamento di un gas reale.

# POTENZIALE DI LENNARD-JONES

un gas reale non si può comprimere indefinitamente perché

le molecole occupano un volume finito o *covolume*

inoltre si ha che per basse pressioni il gas reale è più comprimibile

del gas ideale e meno comprimibile per valori della pressione

più elevate comportamento che può essere spiegato con la presenza di forze

intermolecolari che, per valori di temperatura piccoli, è fortemente repulsiva

e che per grandi valori della temperatura è invece debolmente attrattiva

questa forza si determina a partire da un potenziale (ricavato empiricamente)

che ha un minimo in corrispondenza di una determinata distanza

intermolecolare  $r_0$  caratteristica di ciascuna sostanza

$r_0$  rappresenta il punto in cui la forza è nulla

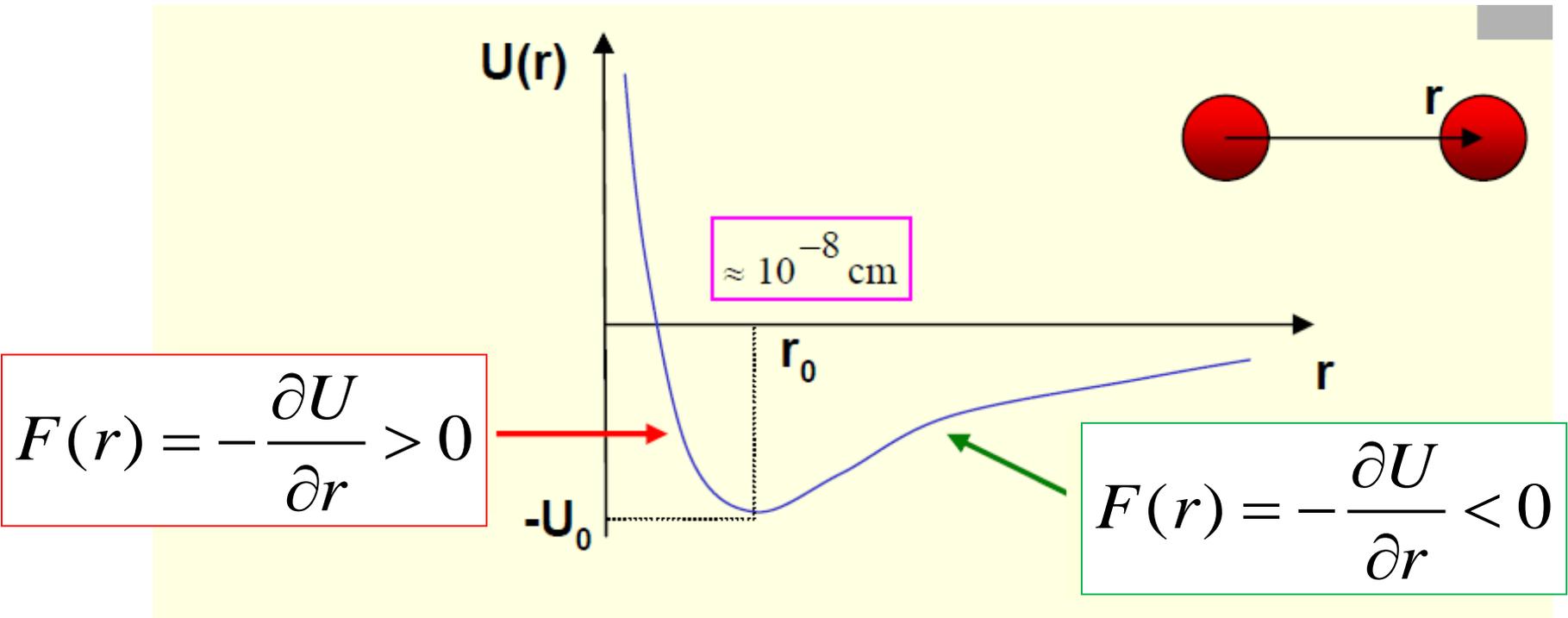
il potenziale, detto di Lennard-Jones, ha l'espressione:

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

il primo termine descrive empiricamente le forze repulsive che si instaurano a corto raggio fra i nuclei e tiene conto anche degli effetti quantistici dovuti ad elettroni che tenderebbero ad occupare gli stessi numeri quantici ( principio di esclusione di Pauli )

il termine elevato alla sesta potenza è il contributo attrattivo delle forze dipolo-dipolo e delle forze dipolo-dipolo indotto, le cosiddette forze di Van der Waals, e prevale a distanze grandi

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



- per  $r < r_0$   $U$  ha derivata negativa il che indica la presenza di una forza repulsiva tra le molecole che cresce velocemente al diminuire della distanza
- per  $r > r_0$   $U$  ha derivata positiva e cio' implica una forza attrattiva, sempre più debole fino a scomparire per distanze molto grandi

# EQUAZIONE DI STATO DEI GAS REALI

un'equazione di stato **semiempirica** che descrive il gas reale in prossimità della transizione liquido-vapore e' la equazione di **Van der Waals** :

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

dove  $n$  e' il numero di moli,  $a$  e  $b$  sono coefficienti caratteristici di ogni gas che vanno determinati sperimentalmente

se il gas è molto rarefatto, ( se il volume è grande ), i termini correttivi introdotti diventano trascurabili e l'equazione di van der Walls tende all'equazione di stato del gas perfetto

Nota Bene: nei gas reali si usano anche altre equazioni di stato

tra cui il cosiddetto **“sviluppo del Viriale”**

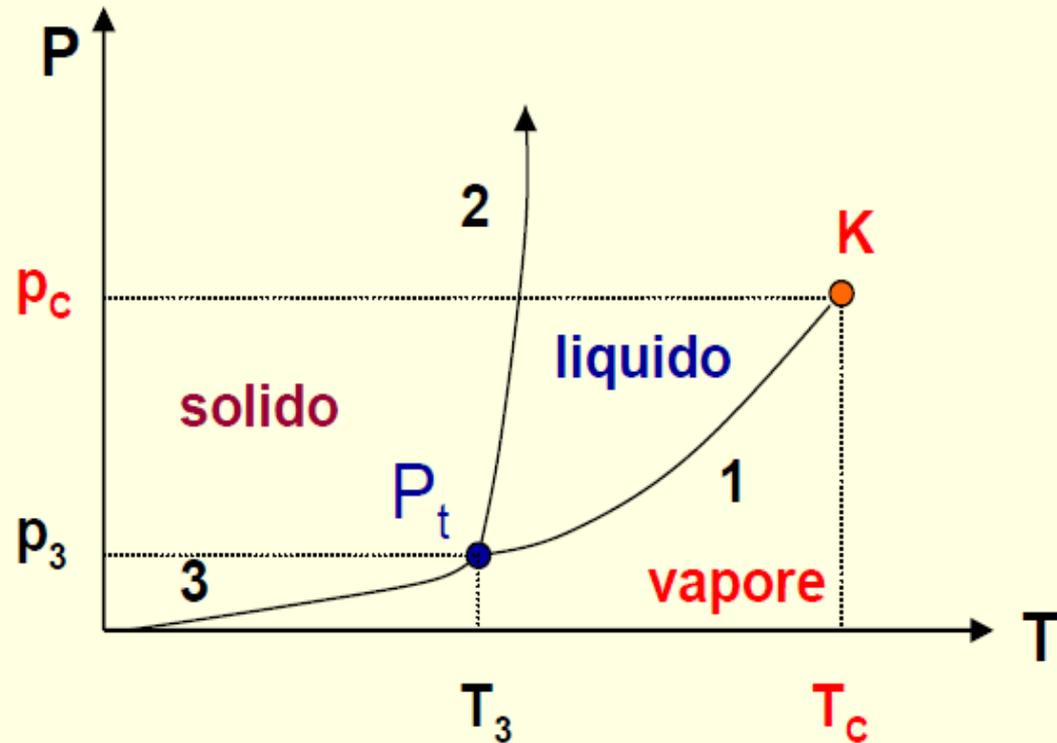
$$\frac{pV}{nRT} = 1 + c_1p + c_2p^2 + c_3p^3 + \dots$$

# Transizioni di fase- Diagramma delle fasi

un modo di descrivere le transizioni di fase di una data sostanza è il *diagramma delle fasi* in cui si rappresenta la *pressione* in funzione della *temperatura*

supponendo che il volume rimanga costante

per ogni punto del piano ( $P, T$ ) può esistere solo una singola fase della sostanza, eccetto sulle linee dove avviene la transizione di fase



nel punto triplo  $P_t$  si ha la coesistenza simultanea delle tre fasi: solida, liquida e di vapore. Questo avviene soltanto per una data coppia pressione-temperatura caratteristica di ogni sostanza

# Umidita'

la pressione alla quale la fase liquida e la fase gassosa di un gas reale coesistono ad una data temperatura e' detta "pressione di vapore"

l'aria e' una miscela di gas, tra cui il vapore acqueo

la pressione atmosferica e' la somma delle pressioni parziali

continuando ad aggiungere vapor d'acqua ad un ambiente si raggiunge il punto in cui la pressione parziale del vapore d'acqua assume il valore che la pressione totale avrebbe se il vapor d'acqua fosse il solo gas presente

→ si e' raggiunto il "punto di saturazione"

aggiungendo vapore d'acqua oltre al punto di saturazione si ottiene

la condensazione parziale del vapore d'acqua

l' "**umidita' relativa**" il rapporto tra la pressione parziale di vapor d'acqua presente nell'atmosfera e la **pressione di vapore** a quella data temperatura

# Backup Slides