

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,

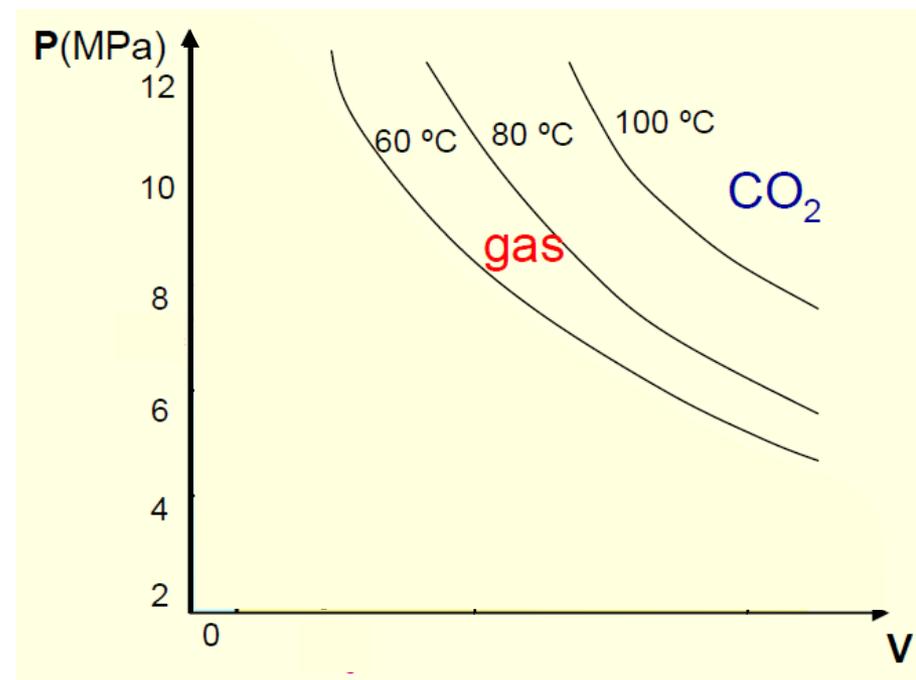
le isoterme presentano un punto

di flesso ma la pendenza

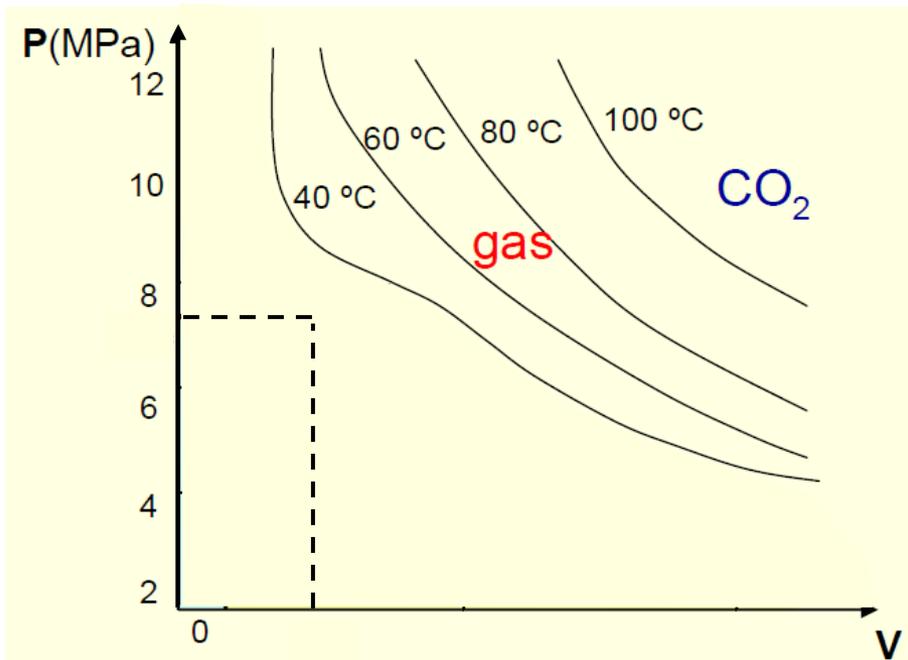
continua ad essere negativa

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 è $T_c = 31.04\text{ °C}$

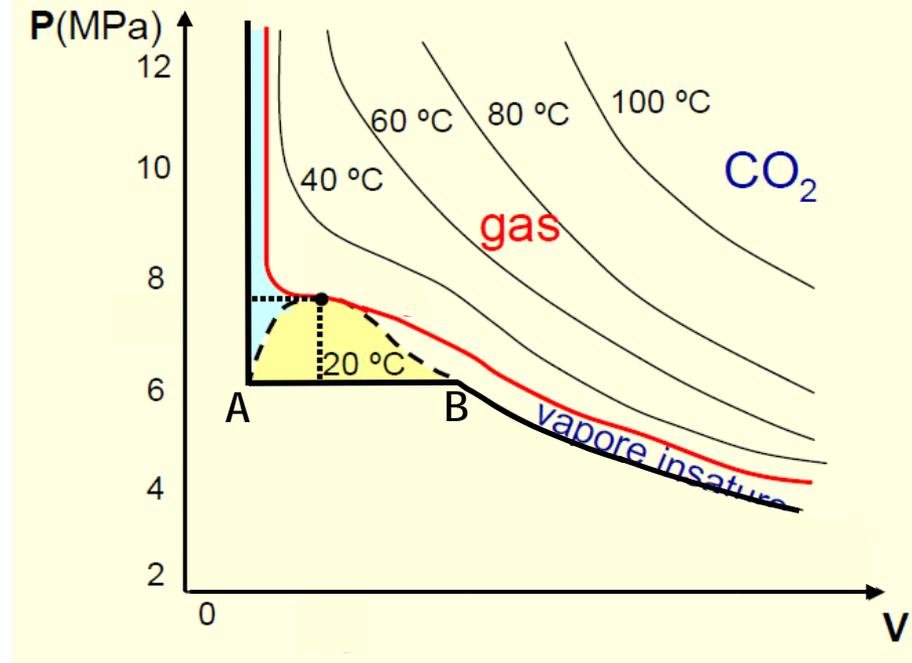


per una temperatura inferiore alla temperatura del punto critico
se si diminuisce il volume, partendo da una pressione bassa
e da un volume grande, la pressione del gas aumenta fino a raggiungere
un valore ben definito (punto **B**)

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

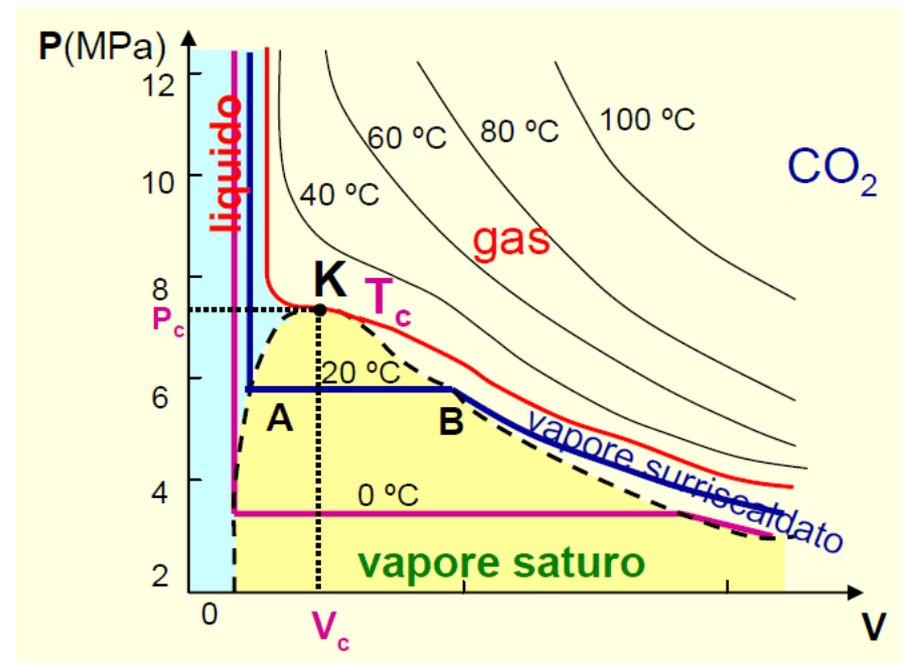


se si abbassa ulteriormente la temperatura del gas il tratto orizzontale a pressione costante diviene più ampio
nel tratto AB sono presenti contemporaneamente e sono in equilibrio tra loro le due fasi liquide e gassose della sostanza

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 sferette 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

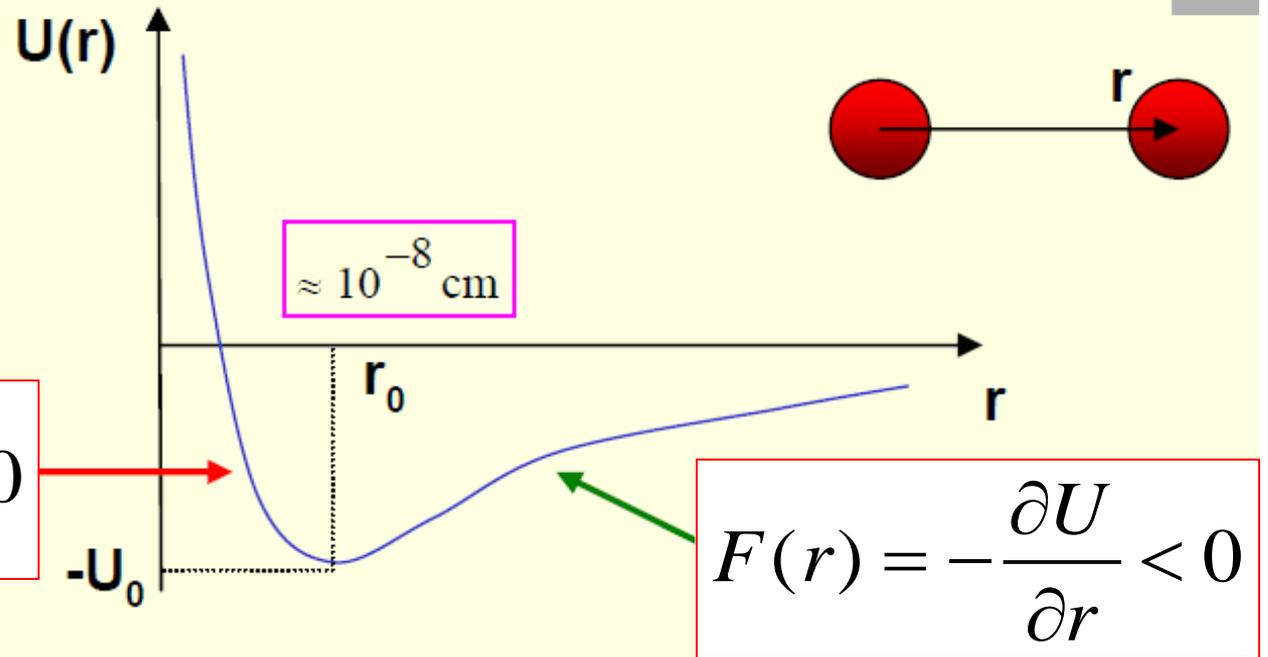
un gas reale non si può comprimere indefinitamente perché le molecole occupano un volume finito o *covolume*

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 deriva da un potenziale che ha un minimo in corrispondenza di una precisa distanza intermolecolare r_0 che è caratteristica di ciascuna sostanza e rappresenta il punto in cui la forza è nulla

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

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



per $r < r_0$ si ha derivata positiva il che indica la presenza di una forza repulsiva tra le molecole che cresce velocemente al diminuire della distanza

per $r > r_0$ invece si ha una derivata negativa e cio' implica una forza attrattiva, sempre più debole fino a scomparire per distanze molto grandi

una 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.

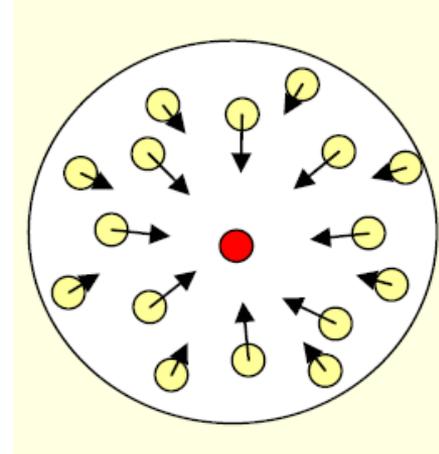
si noti che, se il gas è molto rarefatto, cioè se il volume è grande, i termini correttivi introdotti diventano trascurabili e l'equazione di van der Waals tende all'equazione di stato del gas perfetto

EQUAZIONE DI STATO DEI GAS REALI

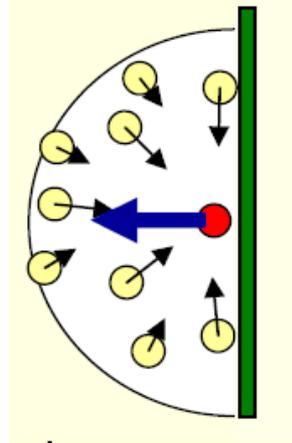
- Il punto di partenza è l'equazione di stato dei gas perfetti, alla quale si apportano delle modifiche per tener conto del comportamento "reale" delle molecole del gas.
- Dal comportamento del gas a piccoli volumi, si deduce che l'approssimazione della molecola come una sferetta puntiforme non può essere valida, ma si deve assumere che la molecola abbia un volume finito.
- Se abbiamo una mole di gas che comprimiamo il più possibile, possiamo assumere che il volume di questo insieme di molecole sia b , cui si dà il nome di **covolume** del gas, inteso come volume minimo che una mole di gas può assumere.
- Il covolume è un parametro caratteristico di ogni gas che va determinato sperimentalmente.

TERMINE CORRETTIVO DELLA PRESSIONE

- Si evidenzia sperimentalmente (effetto Joule-Thomson) che all'interno del gas esistono delle forze attrattive tra le molecole.
- All'interno del fluido l'attrazione reciproca tra le molecole è mediamente la stessa in tutte le direzioni e quindi il suo effetto complessivo è trascurabile, mentre negli strati in prossimità delle pareti del recipiente non è così perché la compensazione viene a mancare.
- Quindi per le molecole che sono in prossimità della parete si ha una forza netta diretta verso l'interno che diminuisce la pressione che avrebbe il gas in approssimazione di gas perfetto.



- Questa forza è proporzionale al numero di molecole che circondano una data molecola vicino alla parete, quindi è proporzionale alla densità del gas. D'altra parte la pressione è proporzionale al numero di molecole che battono sulla parete e quindi ancora una volta alla densità del gas. In definitiva il termine correttivo della pressione è proporzionale al quadrato della densità del gas o, equivalentemente, all'inverso del quadrato del suo volume.



$$P' = a \frac{n^2}{V^2}$$

dove n è il numero di moli del gas e a è un parametro caratteristico di ogni gas che va determinato sperimentalmente

EQUAZIONE DI VAN DER WAALS

- A causa di questo effetto, si ha che la pressione del gas in vicinanza delle pareti è minore di quella presente in tutto il resto del volume di gas.
- Si noti che quando si misura la pressione si deve comunque introdurre nel fluido un corpo estraneo, lo strumento, e che la pressione misurata è quella nelle immediate vicinanze di una parete dello strumento (anche se lo si mette in mezzo al fluido). In conclusione la pressione misurata P è sempre minore di quella effettivamente presente nel volume di fluido.
- Per tener conto di questo effetto si aggiunge alla pressione misurata il fattore correttivo determinato in precedenza. Tenendo anche conto del covolume delle molecole, possiamo scrivere l'equazione di van der Waals dei gas reali:

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

dove **a** e **b** sono due parametri liberi caratteristici del gas che vanno determinati sperimentalmente.

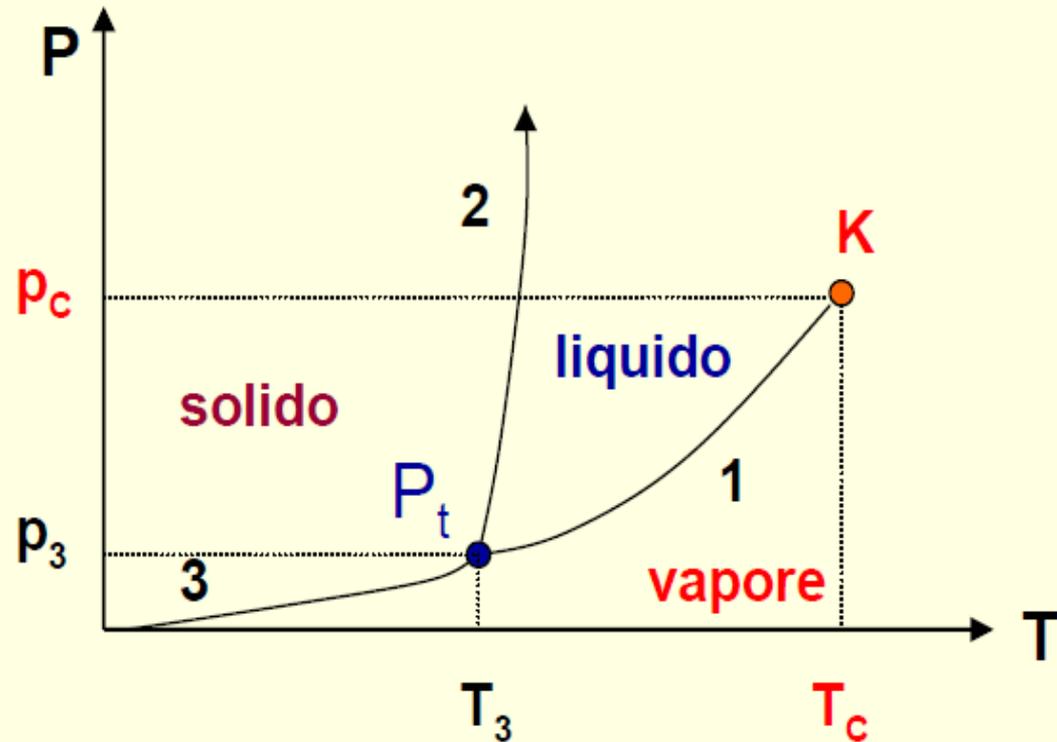
Si noti che, se il gas è molto rarefatto, cioè se il volume è grande, i termini correttivi introdotti diventano trascurabili e l'equazione di van der Waals tende all'equazione di stato del gas perfetto.

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

Backup Slides