

Sintesi - Capitolo 2

Gas reali

Temperatura di Boyle

Il comportamento reale di un gas si può analizzare studiando il **coefficiente di compressibilità**, PV/nRT , che per un gas ideale è uguale a 1.

Poiché le molecole reali interagiscono tra loro in maniera attrattiva e hanno un volume proprio, si registra, a bassa pressione, un valore inferiore all'atteso e, a pressioni maggiori, un valore superiore.

In corrispondenza di una temperatura, detta *temperatura di Boyle* (T_B), l'agitazione termica bilancia le forze attrattive e, almeno fino a un certo valore di pressione oltre il quale $PV/nRT > 1$, il gas si comporta in modo ideale.

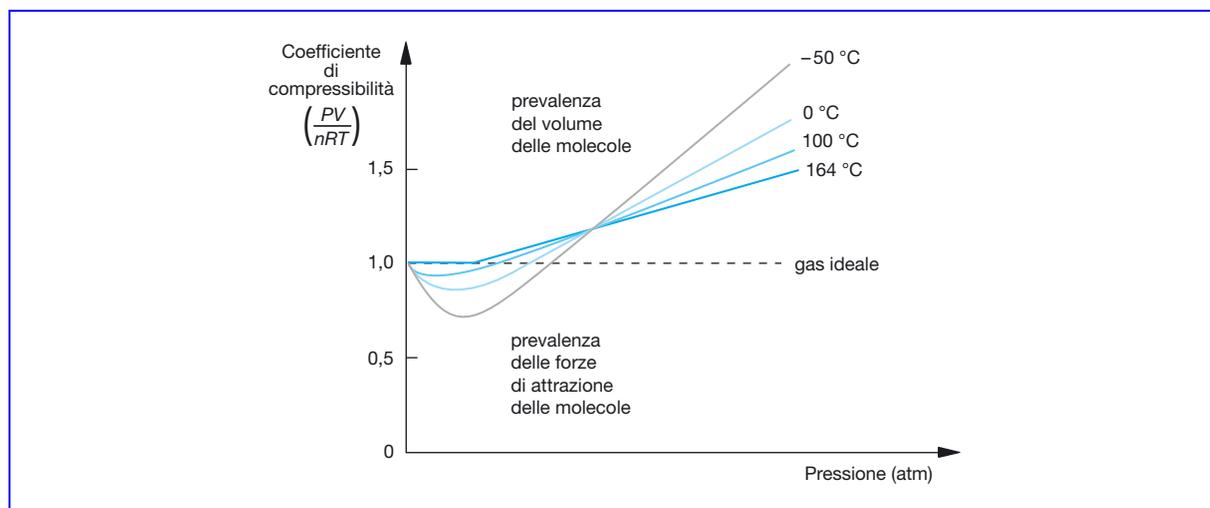


Figura 2.3 Alcune isoterme dell'azoto.

Equazione di van der Waals

Per adattare l'equazione dei gas perfetti alla realtà, van der Waals propose l'equazione

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

dove a (pressione aggiuntiva) e b (**covolume**) sono costanti empiriche caratteristiche di ogni gas, che misurano rispettivamente le forze attrattive fra molecole e il volume proprio di esse.

L'analisi dell'*equazione di van der Waals* a basse pressioni, dove l'effetto di b è trascurabile, e a pressioni elevate, dove è trascurabile a , consente di trovare una relazione con la temperatura di Boyle: $T_B = a/Rb$.

Temperatura critica

Tracciando le curve che rappresentano il comportamento di un *gas reale* a temperatura costante in funzione di P e V (**isoterme di Andrews**), si osserva che, al di sotto di una determinata temperatura, detta

temperatura critica (T_c), è possibile condensare il gas solo aumentando la pressione, mentre, superata tale temperatura, ciò non risulta più possibile.

Si definiscono **gas** gli aeriformi che si trovano a una temperatura superiore a quella critica e che, quindi, sono incondensabili.

Si definiscono **vapori** gli aeriformi che si trovano a una temperatura inferiore a quella critica e che, di conseguenza, possono essere condensati.

Curva di Mathias

La curva a campana che unisce i punti in cui la condensazione inizia (parte destra) e quelli in cui termina (parte sinistra) è detta *curva di Mathias*. Essa, oltre a definire le fasi del sistema, consente anche di calcolare le quantità relative di vapore e di liquido presenti in ogni suo punto.

È sufficiente tracciare una retta orizzontale per un qualsiasi punto p interno alla curva, individuarne i punti di intercetta a destra (v) e a sinistra (l) con la curva stessa, e misurare le lunghezze dei segmenti \overline{pv} e \overline{lp} . Queste risultano inversamente proporzionali alle **frazioni molari** del vapore (x_v) e del liquido (x_l): $x_v \cdot \overline{pv} = x_l \cdot \overline{lp}$ (*regola della leva*).

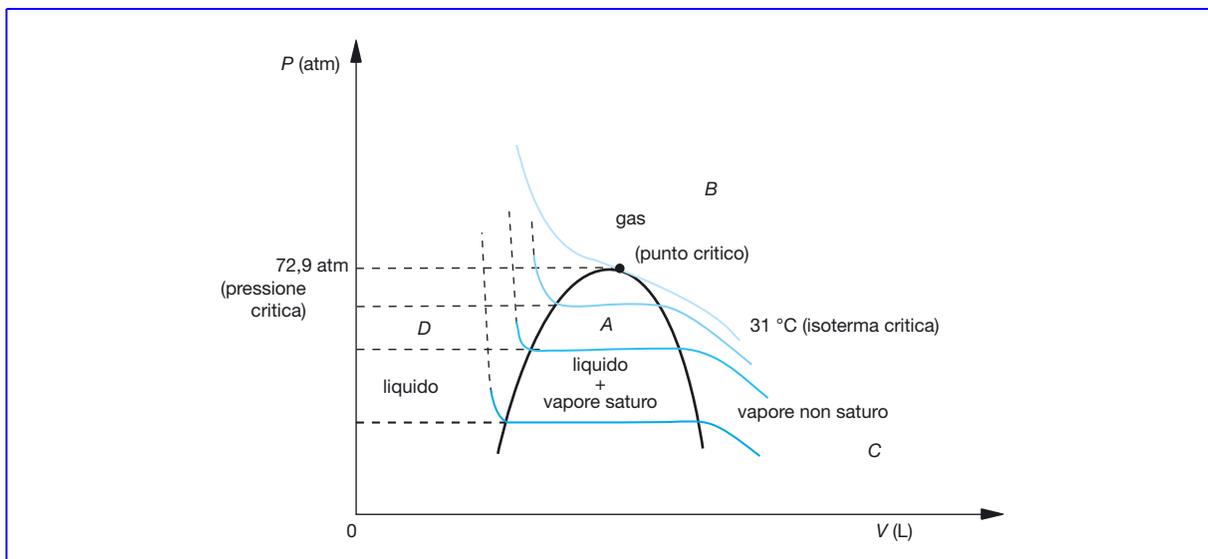


Figura 2.6 Zone del diagramma di Andrews.

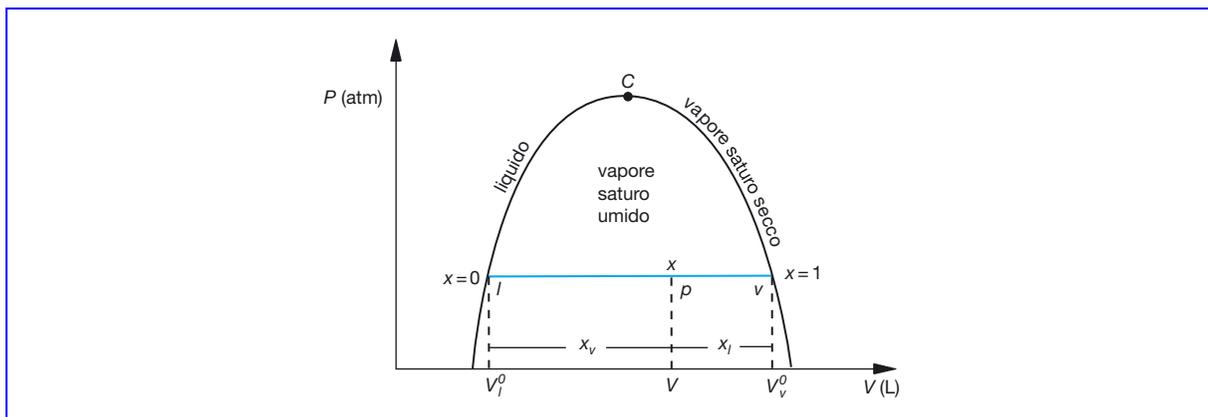


Figura 2.7 Composizione del sistema nella zona del vapore saturo.

Effetto Joule-Thompson

Un'altra conseguenza dell'attrazione reciproca tra le molecole e del loro volume proprio è l'*effetto Joule-Thompson*: se prevale l'effetto attrattivo delle molecole, un gas reale che si espande in un sistema isolato dall'ambiente, cioè **adiabaticamente**, usa parte della propria energia cinetica per allontanare una molecola dall'altra e, quindi, si raffredda; se, invece, prevale l'effetto repulsivo del volume proprio, l'allontanamento delle molecole libera energia, che va ad aumentare la loro energia cinetica, con un conseguente riscaldamento.

Come nel caso di T_B , esiste una particolare temperatura, detta **temperatura di inversione** (T_i), al di sopra della quale un gas reale, espandendosi, si raffredda, e al di sotto della quale un gas reale, espandendosi, si riscalda.

Logicamente, T_B , T_c e T_i sono collegate fra loro e con i parametri a e b dell'equazione di van der Waals: $T_i = 2 T_B = 6,75 T_c = 2a/Rb$. Questi, infine, i valori sperimentali riscontrati per molti gas reali: $T_i = 2,4 T_B$, $T_B = 2,5 T_c$, $T_i = 6 T_c$.