

GAS IDEALI E REALI

Gas ideale.

Prendiamo ora in considerazione un sistema particolare termodinamico: il gas. Un gas è un fluido con le seguenti caratteristiche:

- non ha forma, né volume proprio;
- è comprimibile.

Nel seguito ci proponiamo di studiare il comportamento di un gas racchiuso in un contenitore di volume V con un valore di pressione uguale in tutti i punti. Le variabili termodinamiche più appropriate per lo stato termodinamico di un gas e le sue trasformazioni sono la **pressione p** , il **volume V** e la **temperatura T** . Ci proponiamo di studiare alcune semplici relazioni tra le coordinate termodinamiche del gas, che sono tanto meglio verificate quanto più un gas si avvicina a *condizioni di pressione sufficientemente bassa e di temperatura alta* rispetto a quella per cui si avrebbe condensazione. Si parla in questo caso di comportamento ideale di un gas o di **gas ideale**.

Un gas ideale possiede alcune caratteristiche particolari:

- La massa gassosa è costituita da un numero enorme di particelle indistinguibili e, per una stessa specie chimica, identiche.
- Le particelle del gas sono immaginate come sferette rigide indeformabili e di dimensioni trascurabili (particelle puntiformi).
- Le particelle si trovano in continuo e disordinato movimento (caos molecolare), sicché tutte le direzioni sono equiprobabili.
- Le forze di interazione fra le molecole si considerano nulle, quindi fra un urto ed il successivo il moto è rettilineo ed uniforme.
- Durante il loro moto, in uno spazio in gran parte vuoto, gli urti fra le particelle e le pareti del recipiente e fra le particelle stesse sono perfettamente elastici, per cui l'energia cinetica si conserva.

Nella realtà non esiste nessun gas di questo tipo, ma gli aeriformi reali possono approssimare bene questo modello in determinate condizioni. Ad esempio, i cosiddetti **gas nobili** sono formati da elementi che non si combinano tra di loro né con altri elementi, quindi sono formati da particelle piccolissime che non reagiscono tra loro. Se il gas è sufficientemente rarefatto allora le distanze tra le particelle sono così grandi che le forze di attrazione e repulsione tra le molecole sono praticamente inesistenti.

I gas reali, se molto compressi, possono però diventare liquidi, mentre per un gas perfetto non succede. Esiste però una temperatura, detta **temperatura critica** del gas, al di sopra della quale questo non può liquefare mai, nemmeno se compresso moltissimo. Quindi, sebbene i gas reali non seguano perfettamente le leggi del gas ideale, queste sono delle buone approssimazioni anche per le situazioni naturali.

Legge isoterma di Boyle (1660)

Si abbia un gas in equilibrio termodinamico ad una certa pressione entro un dato volume a temperatura T : se si variano i valori di pressione e volume mantenendo costante la temperatura, si trova che tutti i possibili stati di equilibrio il prodotto della pressione per il volume ha sempre lo stesso valore. Vale cioè la *legge di Boyle*:

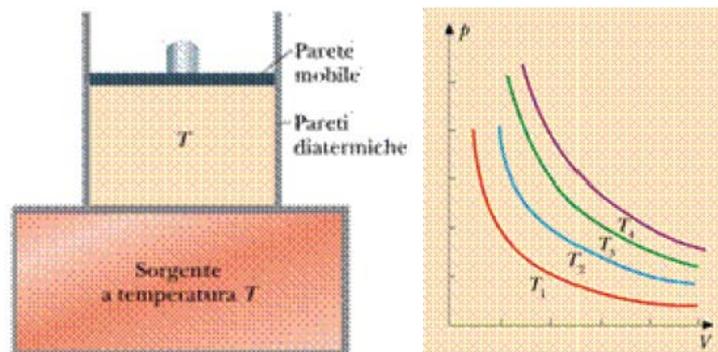
$$pV = \text{costante}$$

a temperatura costante la pressione è inversamente proporzionale al volume.

Una trasformazione isoterma tra due stati di equilibrio di un gas si può realizzare se un contenitore a pareti diatermiche è mantenuto in contatto con una sorgente di calore alla temperatura T . Quando il gas passa da uno stato di equilibrio a pressione p_1 e volume V_1 ad un altro con pressione p_2 e volume V_2 , mantenendo la stessa temperatura, la legge di Boyle stabilisce che: $p_1V_1 = p_2V_2$.

In un sistema di coordinate cartesiane ortogonali nel piano, con il volume sull'asse delle ascisse e la pressione su quello delle ordinate, il luogo dei punti che rappresentano gli stati di equilibrio di un gas ad una data temperatura è costituito da un *iperbole*. Per ogni temperatura si ha una diversa iperbole, e le curve ottenute si chiamano isoterme del gas ideale.

Il piano (p, V) utilizzato per la rappresentazione degli stati di equilibrio del gas viene detto *piano di Clapeyron*.



A sinistra: sistema per la determinazione delle trasformazioni di un gas ideale in contatto con una sorgente di calore. A destra: isoterme di un gas ideale per diverse temperature $T_4 > T_3 > T_2 > T_1$.

Legge delle isobare di Charles (1802)

Se la pressione di un gas durante una trasformazione rimane costante, si parla di trasformazione isobara; si verifica che in queste condizioni il volume varia linearmente con la temperatura secondo la legge di Volta-Gay Lussac:

$$V = V_0(1 + \alpha t)$$

Nella relazione precedente la temperatura è espressa in gradi Celsius, V_0 è il volume occupato dal gas per $t=0$ e α è una costante che varia poco al variare del tipo di gas, detta coefficiente di dilatazione termica.

Una trasformazione isobara tra due stati si può effettuare mettendo il gas in equilibrio termico con diverse sorgenti di calore mantenendo sempre l'equilibrio meccanico con l'ambiente (pressione interna = pressione esterna costante) e ogni volta misurando il volume del contenitore che ha una parete mobile.

Una trasformazione isobara nel piano (p,V) considerato è rappresentato da un segmento di retta parallela all'asse dei volumi.

Legge delle isocore di Volta-Gay Lussac.

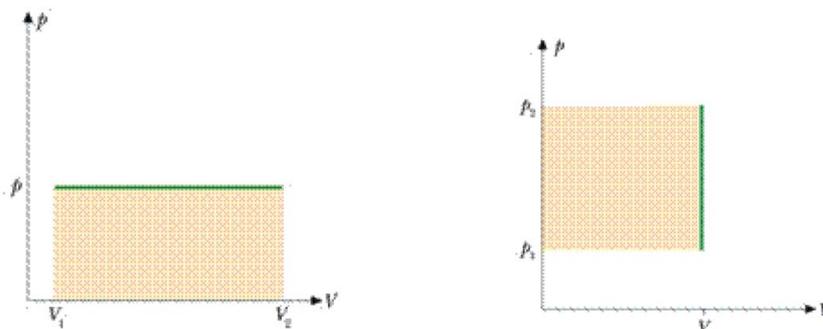
Se si mantiene costante il volume, la pressione risulta funzione lineare della temperatura:

$$p = p_0(1 + \beta t)$$

La temperatura è espressa in gradi Celsius, p_0 è la pressione del gas per $t=0$ e β è una costante praticamente indipendente dal gas.

Una trasformazione a volume costante si dice isocora. Una verifica della legge isocora di Gay-Lussac si può realizzare mantenendo bloccata la parte mobile del contenitore e misurando la pressione di due stati diversi di equilibrio, con il gas in contatto termico con diverse sorgenti di calore.

Nel piano (p,V) una trasformazione isocora è rappresentata da un segmento di retta parallelo all'asse delle pressioni.



A sinistra: trasformazione isobara. A destra: trasformazione isocora.

Leggi dei gas espresse utilizzando la temperatura assoluta.

Si ricordi che il comportamento dei gas è tanto più vicino alle leggi viste quanto più ci si avvicina alle condizioni di gas ideale (bassa pressione ed alta temperatura). Si osserva che le costanti a e b hanno lo stesso valore per tutti i gas:

$\alpha = \beta = 1/273.15 \text{ } ^\circ\text{C}$. Le due leggi si possono quindi scrivere:

$$V = V_0 a(1/\alpha + t) = V_0 \alpha T$$

$$P = p_0 b(1/\beta + t) = p_0 \beta T$$

dove $T = 1/\alpha + t = 273.15 + t$

è la temperatura misurata in Kelvin.

Legge di Avogadro.

La quarta legge dei gas è la legge di Avogadro. Essa stabilisce che:

Volumi uguali di gas diversi, alla stessa temperatura e pressione, contengono lo stesso numero di molecole.

Anche la legge di Avogadro si riferisce a gas ideali.

Detta M la massa totale del gas e m la massa di ciascuna delle molecole che lo compongono, il numero di molecole N è $N = M/m$. La massa m è il prodotto della massa molecolare A per la massa atomica m_u , cioè

$$m = A m_u = A \times 1.6604 \times 10^{-24} \text{ kg} \rightarrow N = M/m = 6.0221 \times 10^{23} M/A$$

Se si considera una massa M uguale ad A grammi di gas, tale quantità si chiama **mole** e risulta:

$$N = N_A = 1/m_u = 6.0221 \times 10^{23} \text{ molecole/mol}$$

Si chiama mole la quantità di materia che contiene tante unità elementari quanti sono gli atomi contenuti in 0.012 kg dell'isotopo ^{12}C del carbonio, ovvero $N_A = 6.0221 \times 10^{23}$ unità elementari.

Una conseguenza della legge di Avogadro è che una mole di qualsiasi gas, a una data temperatura e pressione occupa sempre lo stesso volume.

Se la pressione è quella atmosferica ($p_a = 101325 \text{ Pa}$) e la temperatura è $T_0 = 273.15 \text{ K}$ ($= 0 \text{ } ^\circ\text{C}$) vale: $V_m = 0.022414 \text{ m}^3 = 22.414 \text{ litri}$. V_m viene indicato col nome di **Volume molare**.

Equazione di stato di un gas ideale.

Si considerino n moli di gas ideale a pressione p_0 e temperatura $T_0=273.15$. Esse occupano il volume $V=nV_m$. Mantenendo costante il volume e portando la temperatura a valore T , la pressione assume il valore: $p_T=p_0\alpha T$. Moltiplicando per V_0 si ottiene:

$$p_T V_0 = p_0 V_0 \alpha T = p_0 V_T$$

V_0 e p_T sono le coordinate termodinamiche in un particolare stato di equilibrio alla temperatura T , come lo sono p_0 e V_T per un altro stato, sempre alla temperatura T . Si ha:

$$p_T V_0 = p_0 V_T = pV$$

essendo p e V le coordinate in un generico stato di equilibrio a temperatura T . Si ottiene quindi:

$$pV = p_0 V_0 \alpha T = np_0 V_m \alpha T$$

Il prodotto $p_0 V_m \alpha$ e' una costante universale che ha lo stesso valore per tutti i gas e quindi si ottiene l'equazione di stato per un gas ideale:

$$pV = nRT$$

con $R = p_0 V_m \alpha = 1.01325 \times 10^5 \times 0.022414 \times 1/273.15 = 8.314 \text{ J}/(\text{mol K})$

Una forma alternativa dell'equazione di stato si può ottenere ricordando che $n=N/N_A$ con N numero di molecole del gas. Si ha:

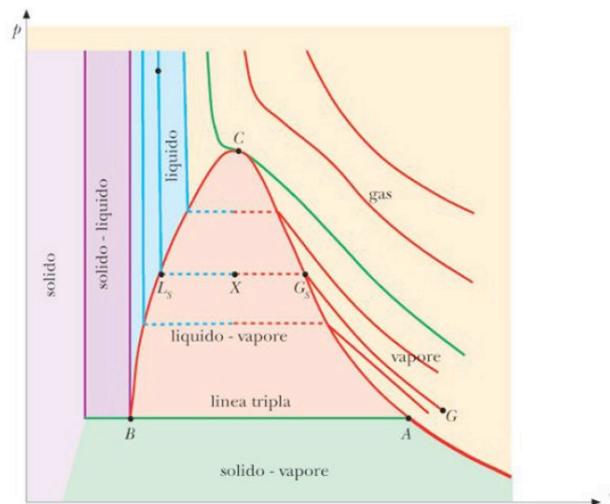
$$pV = N/N_A RT = Nk_B T$$

la costante universale: $k_B = R/N_A = 1.3807 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ e' detta costante di Boltzmann.

Gas reali

I gas reali non seguono le relazioni caratteristiche dei gas ideali ma si avvicinano ad esse quanto più bassa è la pressione ed alta la temperatura. Inoltre, un gas ideale non mantiene sempre la fase gassosa, qualunque sia il valore delle sue coordinate termodinamiche, ma può passare alla fase liquida o solida (**cambiamento di fase**).

Il diagramma pV di una sostanza omogenea e pura è mostrato in figura. Le linee rappresentate indicano trasformazioni isoterme ed in alcuni casi lungo di esse si verificano cambiamenti di fase della sostanza che, in condizioni di equilibrio, avvengono a pressione costante.



Seguiamo una di queste trasformazioni partendo dallo stato G dove la sostanza si trova in fase gassosa. Riducendo il volume e mantenendo costante la temperatura si arriva allo stato G_s dove il **vapore è saturo**. A questo punto comincia la condensazione del vapore e riducendo ancora il volume la sostanza raggiunge lo stato L_s , di **liquido saturo**. Nel tratto rettilineo $G_s L_s$, isobaro e isoterma, che rappresenta il cambiamento di fase da vapore a liquido, il volume specifico diminuisce perché cambia il rapporto della quantità di sostanza nelle due fasi: la massa di liquido aumenta e quella di vapore diminuisce. Riducendo ancora il volume, l'isoterma diventa praticamente verticale: cioè ad una piccola variazione di volume corrisponde una notevolissima variazione di pressione, segno dell'incomprimibilità dei liquidi. La pressione costante che caratterizza il cambiamento di fase a una data temperatura si chiama **tensione di vapore saturo**.

Altre due isoterme con temperature diverse, ma caratteristiche simili sono disegnate in figura un po' sopra e un po' sotto all'isoterma descritta. Si nota che al crescere della temperatura il tratto orizzontale corrispondente alla condensazione diventa sempre più corto, fino a che si raggiunge un'isoterma particolare il cui il tratto $G_s L_s$ è ridotto ad un punto, il punto C . L'isoterma passante per C si chiama **isoterma critica** ed il punto C si chiama **punto critico**. Il punto C è il punto di massima pressione e temperatura cui si ha equilibrio tra liquido e vapore. La temperatura T_c è la massima temperatura alla quale possiamo avere la fase liquida. Nella zona a destra dell'isoterma critica esistono solo due stati di gas permanente: qualunque sia la

pressione la sostanza resta sempre nella fase gassosa (si può sempre liquefare un gas diminuendo la temperatura, ma non aumentando la pressione). Per $T > T_c$ le isoterme approssimano quelle di un gas ideale, tanto meglio quanto è maggiore la temperatura e minore la pressione.

La zona di condensazione è limitata dalla curva CA detta curva di saturazione del vapore, dalla curva CB, detta curva di saturazione del liquido, e inferiormente dalla linea isoterma AB, detta linea tripla: lungo di essa coesistono tutte e tre le fasi della sostanza (gassosa, liquida e solida). I valori di pressione e temperatura che caratterizzano la linea tripla si chiamano pressione tripla p_t e temperatura tripla T_t . La coppia di valori p_t e T_t individua il punto triplo della sostanza. Al di sotto della linea tripla si trovano stati di equilibrio solido-vapore ed è indicata un'isoterma cui avviene la sublimazione, cioè il cambiamento di fase vapore-solido.