

Proprieta' dei gas reali

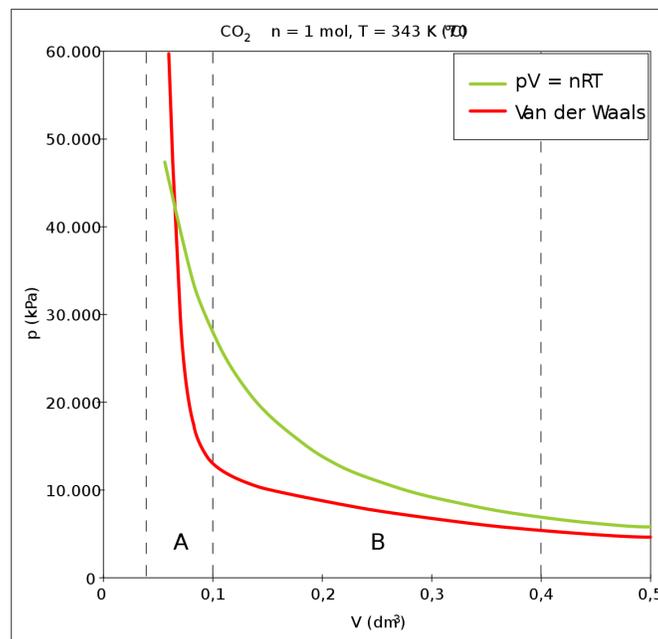
Contraddicendo le condizioni assunte per i gas ideali, le particelle costituenti dei gas reali:

- non sono puntiformi, hanno volume non nullo
- hanno urti non completamente elastici
- interagiscono tra loro tramite forze attrattive e repulsive, non solo urti

Per correggere ed estendere la legge dei gas perfetti a quelli reali, il fisico van der Waals aggiunse dei termini che tengono conto di queste caratteristiche:

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

ove entrano in gioco delle costanti caratteristiche dei gas, a e b , che tengono conto delle interazioni e asimmetrie tra molecole, e degli effetti della concentrazione.



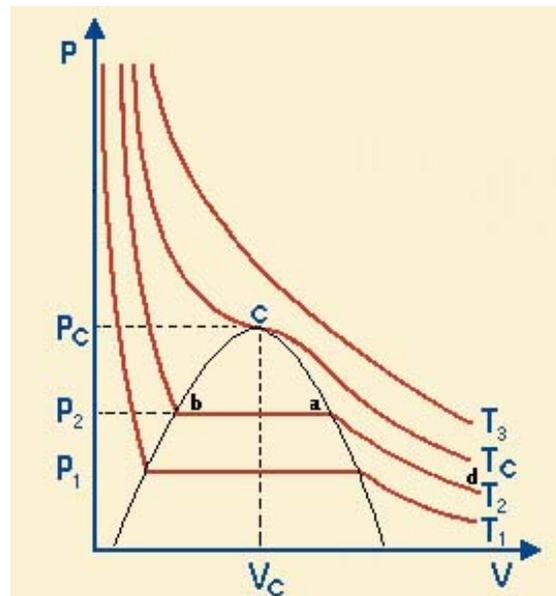
La legge di Boyle e' rappresentata da un'iperbole equilatera cioe' una isoterma per ogni temperatura. Per i gas reali la curva e' diversa.

A basse pressioni le correzioni sono deboli, il modello di gas ideale non differisce molto dal comportamento di van der Waals. A medie e alte pressioni invece ci sono grosse differenze.

La rappresentazione della legge di van der Waals per diversi valori di temperatura spiega intuitivamente il processo di liquefazione dei gas.

I gas reali se sottoposti ad una adeguata pressione e portati ad una temperatura abbastanza bassa, condensano.

Consideriamo il passaggio alla fase liquida di un gas reale. Nel diagramma p/V vediamo quali curve si ottengono, al variare delle temperatura.



Le varie curve sono ottenute a diverse T: (T₁, T₂, T_C, T₃).

Le isoterme a $T > T_C$, come per esempio T₃, hanno un andamento simile a quello dei gas ideali: seguono la **legge di Boyle**, e corrisponde perciò al ramo di iperbole equilatera.

Per isoterme con $T < T_C$ esiste il fenomeno della **liquefazione** o **condensazione** del gas.

Per $T = T_C$, l'isoterma ha un flesso, ma non si ha ancora liquefazione del gas.

T_C è chiamata **temperatura critica del gas** e l'isoterma è detta **isoterma critica**.

C è detto **punto critico** ed è identificato da una coppia di valori:

p_C = pressione critica

V_C = volume critico

Sopra l'isoterma critica non è possibile liquefare il gas, qualunque sia la pressione che si impone: il gas resta perciò sempre nel suo stato gassoso;

Il gas a temperatura sotto l'isoterma critica è detto **vapore**.

Possiamo notare **3 parti distinte** nelle curve sotto T_C .

Nella curva isoterma T_2 un tratto (d-a), a bassa pressione, corrisponde alla legge di Boyle; un tratto (a-b), orizzontale, in cui il volume diminuisce ma la pressione resta costante e infine a partire dal punto b la pressione cresce rapidamente.

Cosa succede nei diversi tratti?

- 1) Sull'isoterma T_2 si comprime il gas partendo dal punto d.
- 2) Nel punto a inizia la liquefazione
- 3) Nel passaggio a \rightarrow b diminuisce il volume, mentre la pressione p_2 resta costante, essa è la pressione esercitata dal vapore in equilibrio con il liquido a $T = T_2$.
Il **vapore in equilibrio con il suo liquido è detto vapor saturo**.
- 4) In b la liquefazione è totale.
- 5) Dopo il punto b la curva è quasi verticale: forti aumenti di pressione corrispondono a variazioni di volume molto piccole (in effetti i liquidi sono poco comprimibili).

La pressione sotto l'isoterma critica nei tratti orizzontali (come fra a e b) è detta **pressione di vapor saturo** a quella data temperatura.

Comprimento il gas ad una temperatura T_1 minore di T_2 la liquefazione inizia ad una pressione inferiore

Esercizio: confronto gas reali – gas perfetti

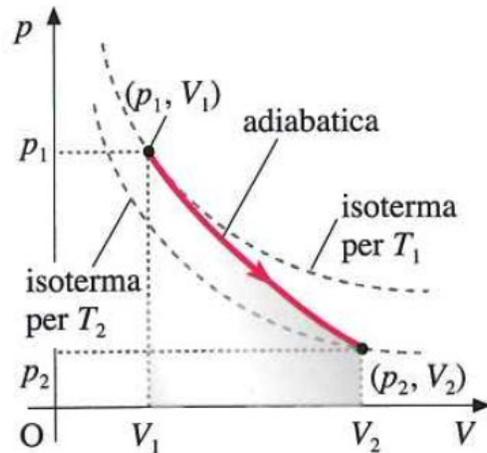
a) Una bombola della capacità di 20.0 L contiene 102.3 moli di CO_2 . La pressione segnata dal manometro della bombola è di 78.1 atm a 25.0 °C.

Qual e' la pressione calcolata assumendo che il gas abbia comportamento ideale?

Qual e' quella calcolata applicando l'equazione di van der Waals sapendo che $a = 3.59$ e $b = 0.0430$ per la CO_2 ?

Ripasso: Trasformazione adiabatica

Trasformazione senza scambio di calore ($Q=0$) con l'esterno ma con variazione di Temperatura ($\Delta T \neq 0$): p e V devono necessariamente variare.



Dati i seguenti elementi:

- **prima equazione della termodinamica:**

$$\Delta U = Q - W = -W = -p\Delta V$$

- **definizione di energia** interna in un gas ideale:

$$\Delta U = C_v \cdot \Delta T$$

- **equazione dei gas** ($n=1$) separando le variabili e differenziando:

$$pdV + Vdp = RdT$$

- **parametro** $\gamma = C_p/C_v$ ($\gamma > 1$ per definizione)

- **relazione di Mayer:** $C_p - C_v = R$

Otteniamo **l'equazione della trasformazione adiabatica:**

$$\Rightarrow pV^\gamma = \text{costante}$$

dove $\gamma = C_p/C_v > 1$.

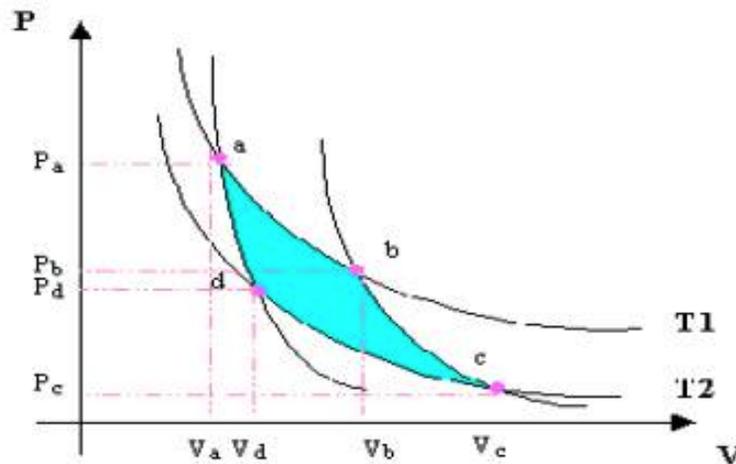
Da cui si puo' calcolare **il lavoro in una trasformazione adiabatica:**

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = -\frac{1}{\gamma - 1} (p_2 V_2 - p_1 V_1)$$

Ripasso: Ciclo di Carnot

Il ciclo di Carnot e' un particolare tipo di ciclo chiuso, semplice e reversibile, costituito da 4 trasformazioni reversibili: due isoterme e due adiabatiche, alternate.

Si basa su due sorgenti di calore con $T_1 > T_2$, ove T_1 e' la temperatura della sorgente esterna e T_2 dell'ambiente.



- 1) a-b: isoterma T_1 con assorbimento di calore Q_1 e lavoro guadagnato
- 2) b-c: adiabatica con diminuzione di temperatura e lavoro guadagnato
- 3) c-d: isoterma T_2 con cessione di calore Q_2 e lavoro speso
- 4) d-a: adiabatica con aumento di temperatura e lavoro speso, riporta il gas alle condizioni iniziali

Rendimento del ciclo:

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

Calcolando il lavoro con le formule viste e semplificando i termini:

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} < 1$$

Nel caso di macchina frigorifera si ha il coefficiente di rendimento:

$$\varepsilon = \frac{Q_1}{W}$$

Ripasso: Entropia

Dalle seguenti premesse:

- presi due stati A e B per un gas ideale
- presa una trasformazione reversibile che porta da A a B
- presa la temperatura T, che e' definita per ogni punto del percorso della trasformazione nel piano di Clapeyron
- presa la variazione di calore infinitesima dQ, definita per ogni punto del percorso della trasformazione
- preso il teorema di Clausius

Otteniamo che: la variazione di Entropia e' definita come l'integrale di dQ/T lungo il percorso della trasformazione reversibile

$$\Delta S = S_B - S_A = \int_{A \text{ REV}}^B \frac{dQ}{T}$$

Se prendiamo una trasformazione irreversibile, la variazione di Entropia sara' sempre maggiore dell'integrale lungo il percorso irreversibile

$$\Delta S = S_B - S_A > \int_{A \text{ IRR}}^B \frac{dQ}{T}$$

Siccome questo vale per qualunque sistema, anche un universo isolato, in cui dQ e' sempre nullo, e quindi anche il suo integrale e' nullo.

Quindi:

$$\Delta S_U = \int_{A \text{ REV},U}^B \frac{dQ}{T} = 0 \qquad \Delta S > \int_{A \text{ IRR},U}^B \frac{dQ}{T} = 0$$

La conclusione generale e' che se c'e' stata una trasformazione l'Entropia aumenta o al massimo rimane invariata se la trasformazione e' reversibile:

$$\Delta S \geq 0$$