

Leggi dei gas ed equazione del gas perfetto

Legge di Boyle e Mariotte

$$pV = \text{costante} \quad (\text{per trasf. isoterme})$$

Leggi di Volta e Gay-Lussac

$$V_t = V_0 (1 + \alpha_0 t_c) \quad (\text{per trasf. isobare})$$

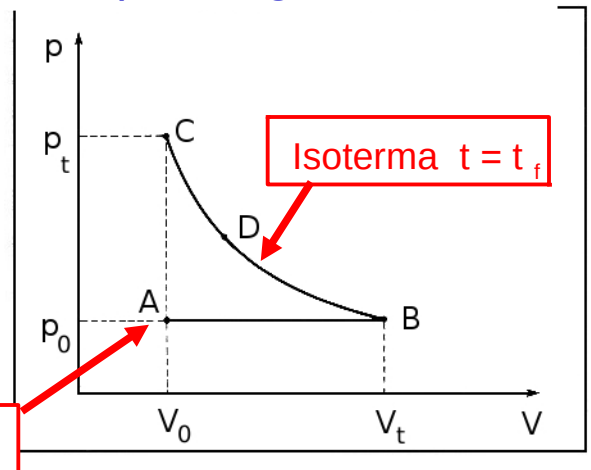
$$p_t = p_0 (1 + \beta_0 t_c) \quad (\text{per trasf. isocore})$$

con t_c temperatura centigrada, p_0 e V_0 valori a $t_c = 0^\circ\text{C}$

p_t e V_t valori a temperatura generica t_c

I valori α_0 e β_0 sono circa uguali tra loro sia per un dato gas che per gas diversi [uguali e pari a $1/(273.15^\circ\text{C})$ nel limite del gas perfetto]. Anche le leggi valgono esattamente per un gas perfetto e approssimativamente per un gas reale

Le due leggi di Volta e Gay-Lussac non sono indipendenti tra loro se si suppone valida la legge di Boyle e Mariotte



Per generico stato D: $pV = p_0 V_t = p_0 V_0 (1 + \alpha_0 t) = p_0 n v_0 \alpha_0 (t + 1/\alpha_0)$
con $v_0 = 22.414$ l/mol (Legge di Avogadro), volume molare a $t_0 = 0^\circ\text{C}$ e $p_0 = 1$ Atm, e n quantità di sostanza, espressa dal numero di moli.

Posto $R = p_0 v_0 \alpha_0 = 8.314$ J/(mol K) costante dei gas
si ottiene

$$pV = nR\Theta$$

equazione di stato dei gas perfetti

Trasformazioni isoterme dei fluidi reali

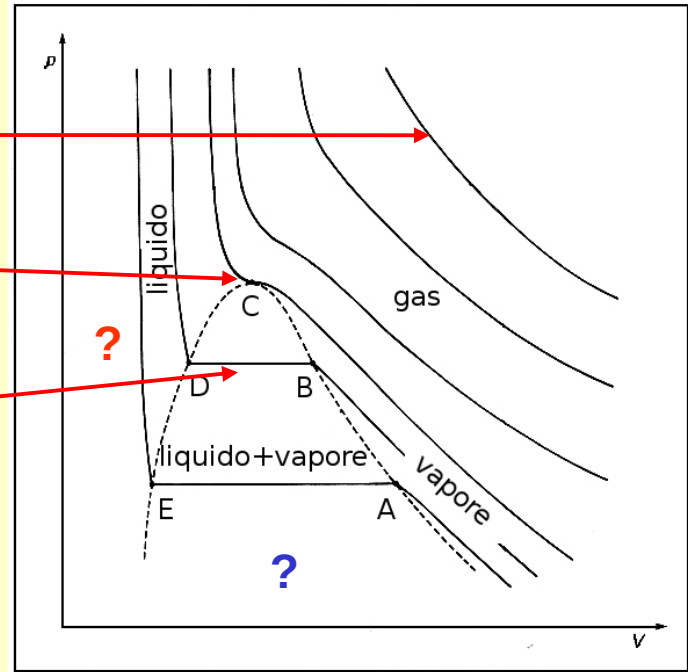
Per un **gas perfetto**: trasformazioni isoterme -> rami di iperbole nel diagramma di Clapeyron

Per un **fluido reale**:

-iperboli solo per alte temperature

-flesso orizzontale:
punto critico, isoterma critica

-tratto orizzontale:
coesistenza liquido-vapore saturo,
pressione di vapor saturo
(dipende solo da t)



Si individuano quindi 4 zone

- zona del gas (isoterme al di sopra di quella critica)
- zona del vapore non saturo tra isoterma critica e curva ABC
- zona del liquido e vapore saturo in equilibrio: sotto la linea ABCDE
- zona del liquido delimitata da isoterma critica e tratto CDE

Valori tipici dei parametri critici

	Θ_c (K)	p_c (bar)	v_c (dm ³ /kg)
H ₂	33.3	13	32
O ₂	155	51	2.3
CO ₂	304	74	2.1
H ₂ O	647	221	3.1

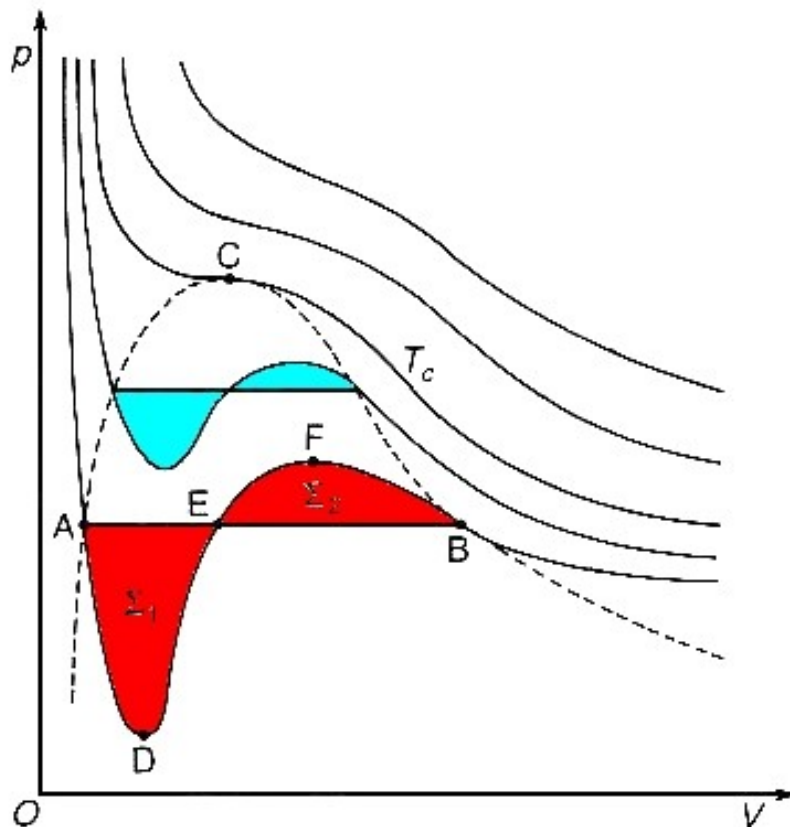
Trasformazioni isoterme dei fluidi reali

L'equazione di stato del **gas perfetto** fallisce nel riprodurre l'andamento ottenuto per i gas reali.

Un risultato migliore si ha con l'equazione di Van der Waals

$$(p + a/v^2)(v-b) = R' \Theta$$

con v volume molare e R' nuovo valore della costante, ora dipendente dal singolo gas reale (a/v^2 dovuto ad attrazione molecolare che produce sovra-pressione, b a volume molecolare)



Equazione di terzo grado in v con 1 soluzione reale se $\Theta > \Theta_c$ e 3 soluzioni reali se $\Theta < \Theta_c$ (con aree $\Sigma_1 = \Sigma_2$)

a , b e R' sono correlati ai parametri critici dalle relazioni (ottenibili imponendo $\partial p/\partial v=0$, $\partial^2 p/\partial v^2=0$ per $p = p_c$, $v = v_c$ e $\Theta = \Theta_c$)

$$a = 3 p_c v_c^2$$

$$b = v_c / 3$$

$$R' = 8 p_c v_c / 3 \Theta_c$$