



SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA



CENTRO RICERCHE
ENRICO FERMI

Gas reali e diagrammi pV e pT

Marco Toppi – 11/04/2025

marco.toppi@uniroma1.it

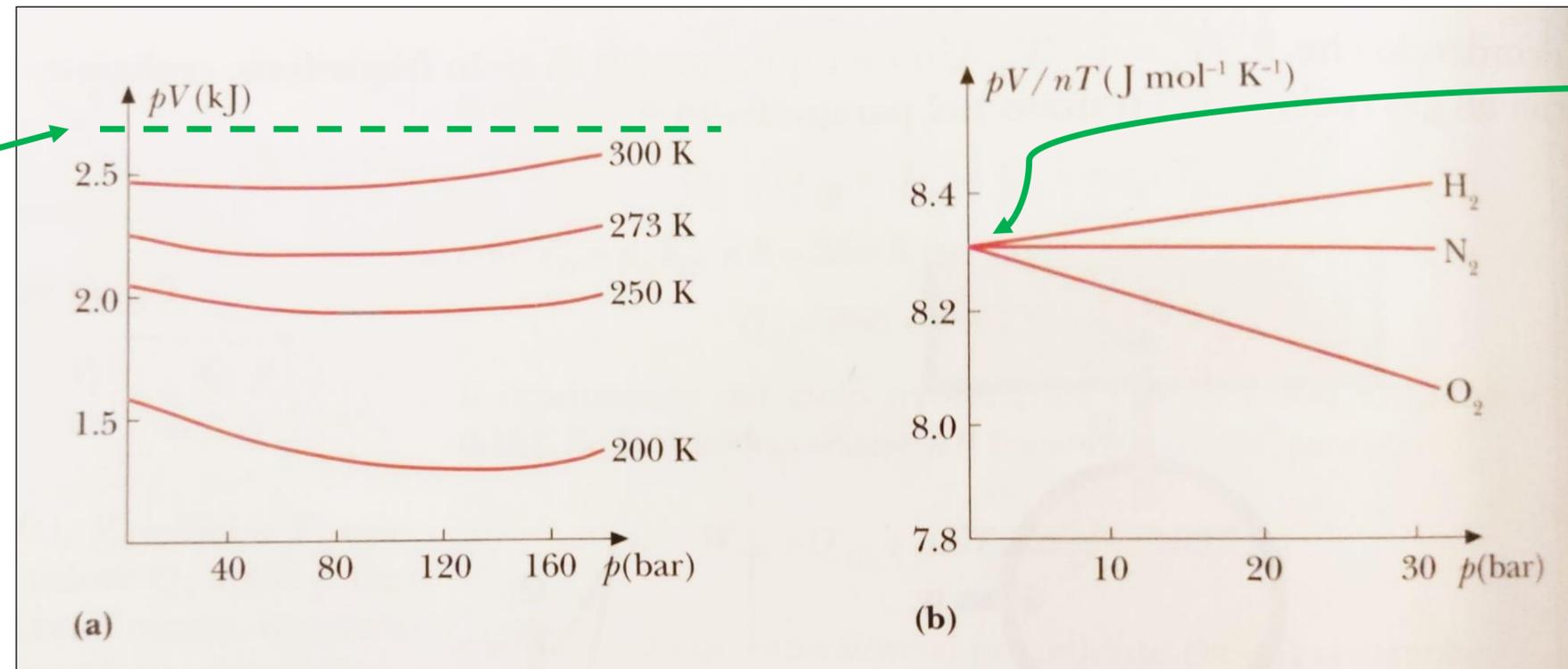
Bacheca: <https://corsidilaurea.uniroma1.it/it/users/marcotoppiuniroma1it>



Equazioni di stato per un gas reale

- Cosa cambia rispetto ad un gas ideale:
 - **pV non più costante** a causa delle interazioni molecolari, soprattutto al diminuire della temperatura quando ci si avvicina alla condensazione e ad alta pressione (caso di gas denso)

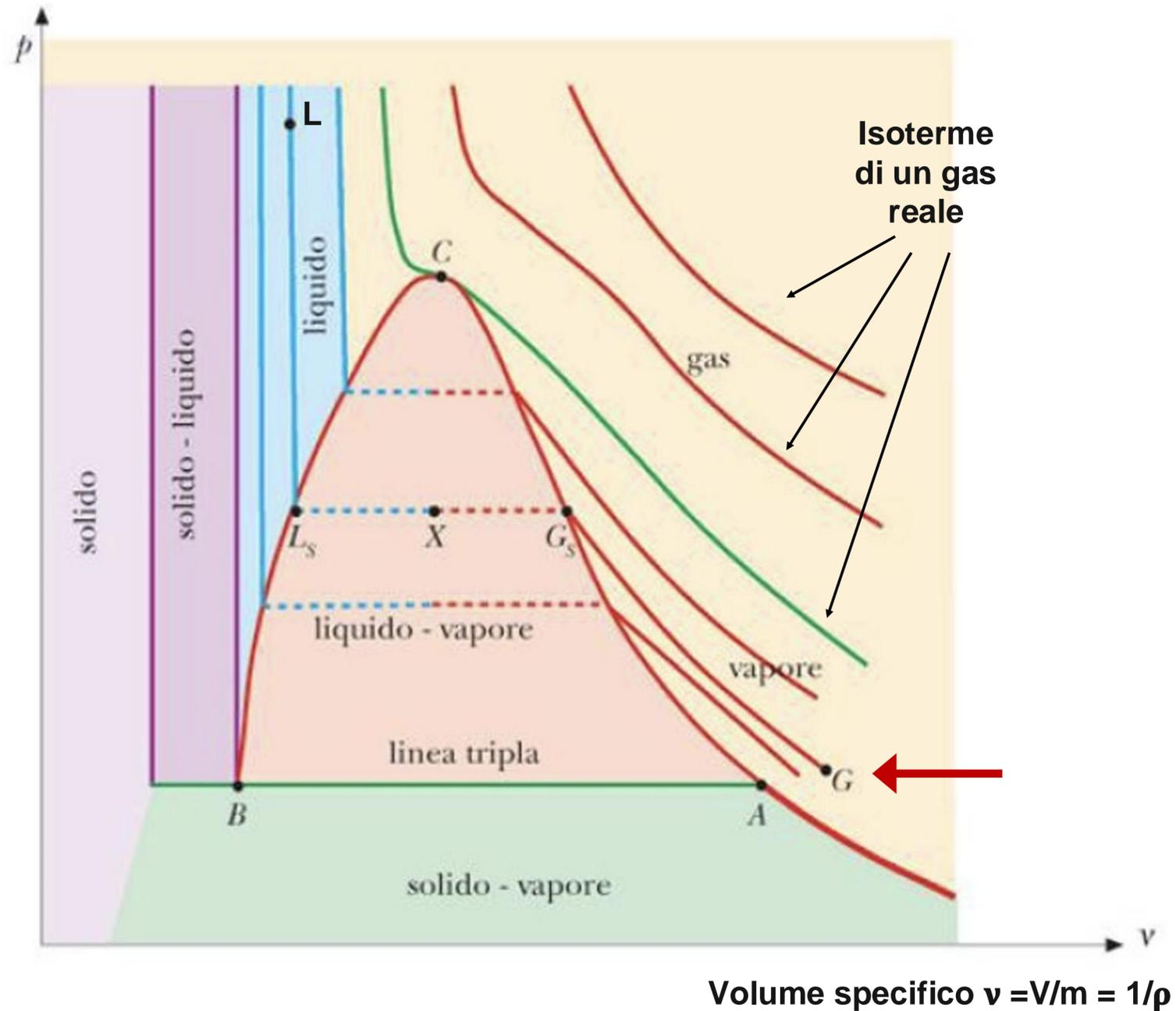
L'isoterma del gas ideale è una retta parallela all'asse delle ascisse ($pV=\text{costante}$)



Per $p \rightarrow 0$ ho proprio R: caso del gas ideale

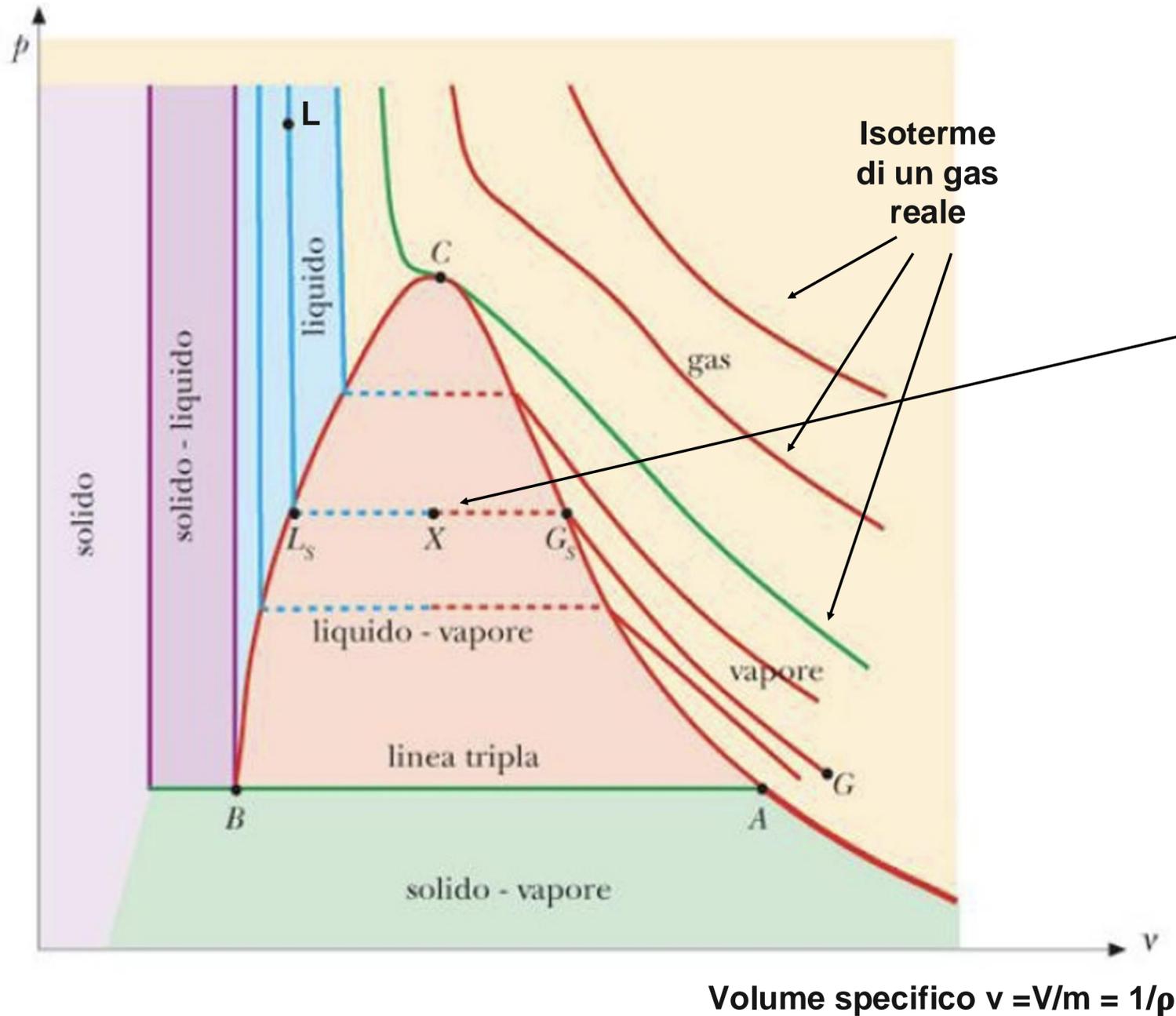
- L'energia interna non dipende più solo da T ma anche dalla pressione p, ovvero $U=U(T,p)$. Solo se p molto piccolo, tendente a zero, si riottiene $U=U(T)$, ovvero il risultato dell'espansione libera di Joule

Diagrammi pV per un gas reale



- pV non più costante: **isoterme non più rami di iperbole**
- Isoterme con tratti orizzontali (trasformazioni isobare, $p=\text{costante}$) nelle **transizioni di fase**
- **G: gas (o vapore)**
- **G \rightarrow G $_S$** riducendo volume a temperatura costante si arriva ad uno stato di vapore saturo (**G $_S$**)
- **G $_S\rightarrow$ L $_S$** Cambiamento di fase da vapore a liquido che diventa tutto liquido in L $_S$ ($p=\text{cost}$ e $T=\text{cost}$). Diminuisce il volume specifico $v < v_G = v(\mathbf{G}_S)$ e quindi aumenta la densità ρ : la massa di liquido aumenta e quella di gas diminuisce
- Riducendo il volume v sotto $v_L = v(\mathbf{L}_S)$ l'isoterma diventa verticale: ad una piccola variazione di volume corrisponde un grande aumento di p : **incomprimibilità dei liquidi**
- **L: liquido compresso**

Diagrammi pV per un gas reale



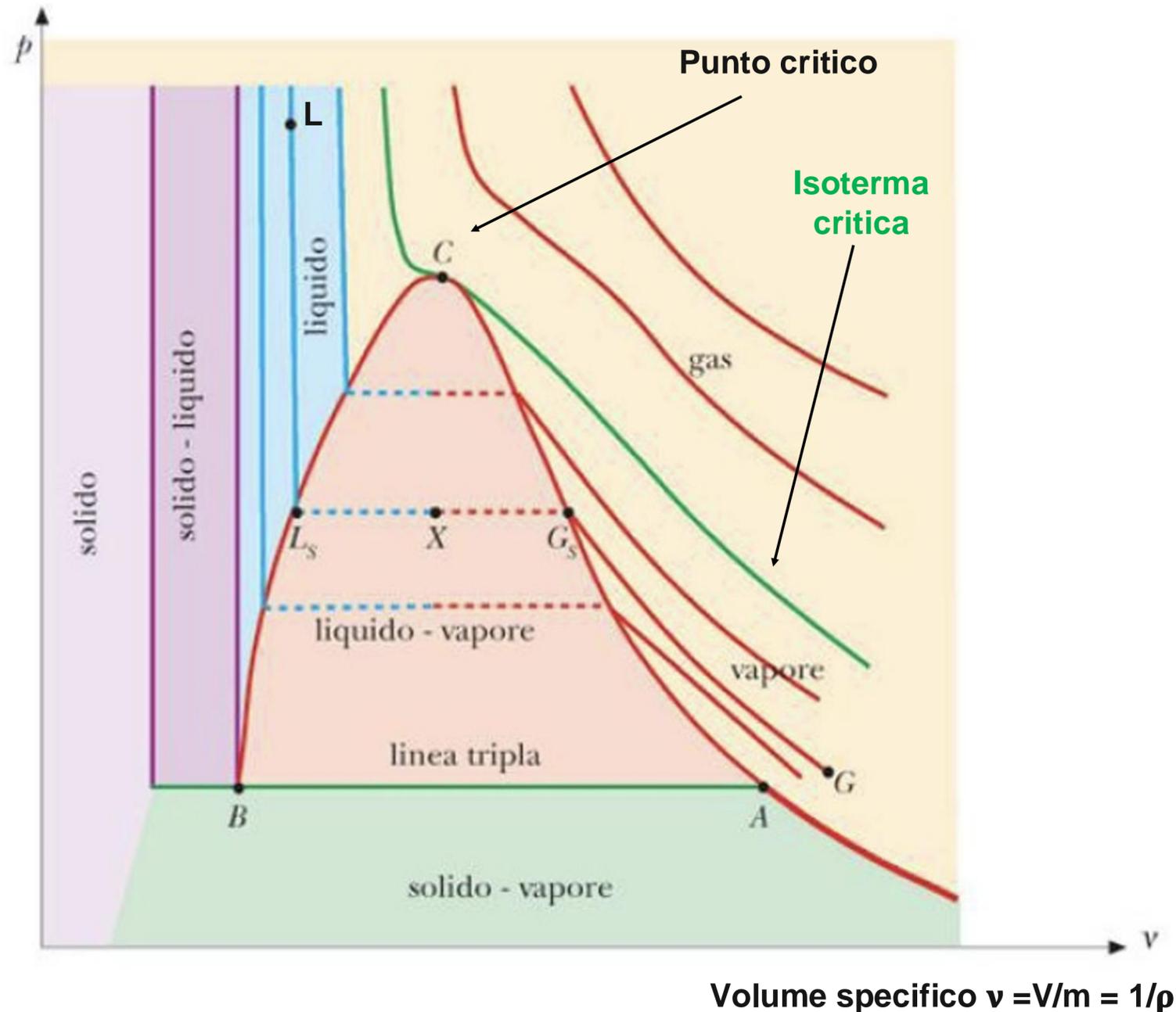
- Per sapere durante il cambiamento di fase come sono equipartiti i volumi e le masse di liquido (m_L) e di vapore (m_G) si considera $v_X = v(X)$ di uno stadio intermedio X :

$$v_X = \frac{V_X}{m_L + m_G} = \frac{V_L + V_G}{m_L + m_G} = \frac{v_L m_L + v_G m_G}{m_L + m_G}$$

$$v_X(m_L + m_G) = v_L m_L + v_G m_G$$

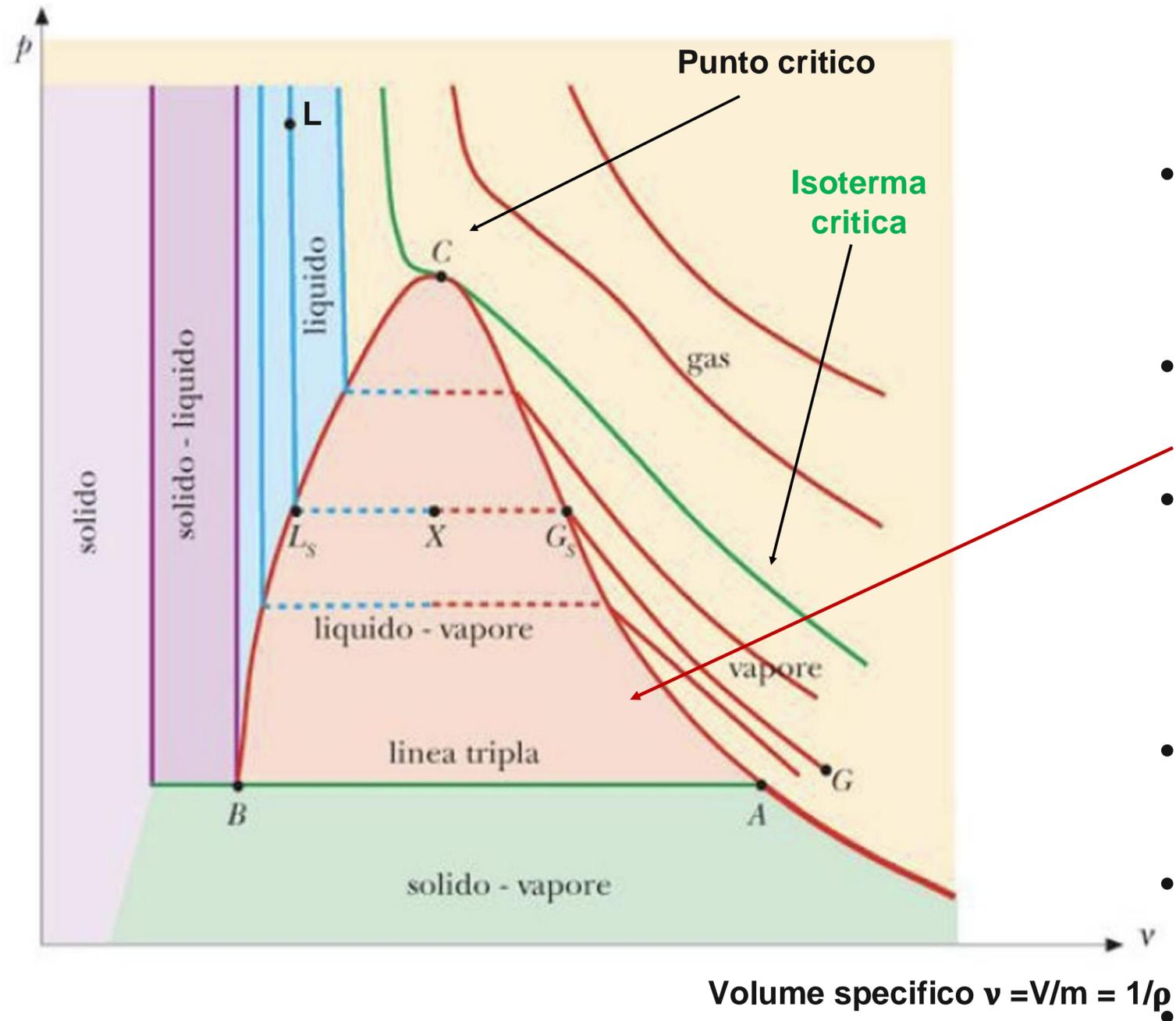
$$\frac{m_G}{m_L} = \frac{v_X - v_L}{v_G - v_X} = \frac{|XL_S|}{|XG_S|}$$

Diagrammi pV per un gas reale



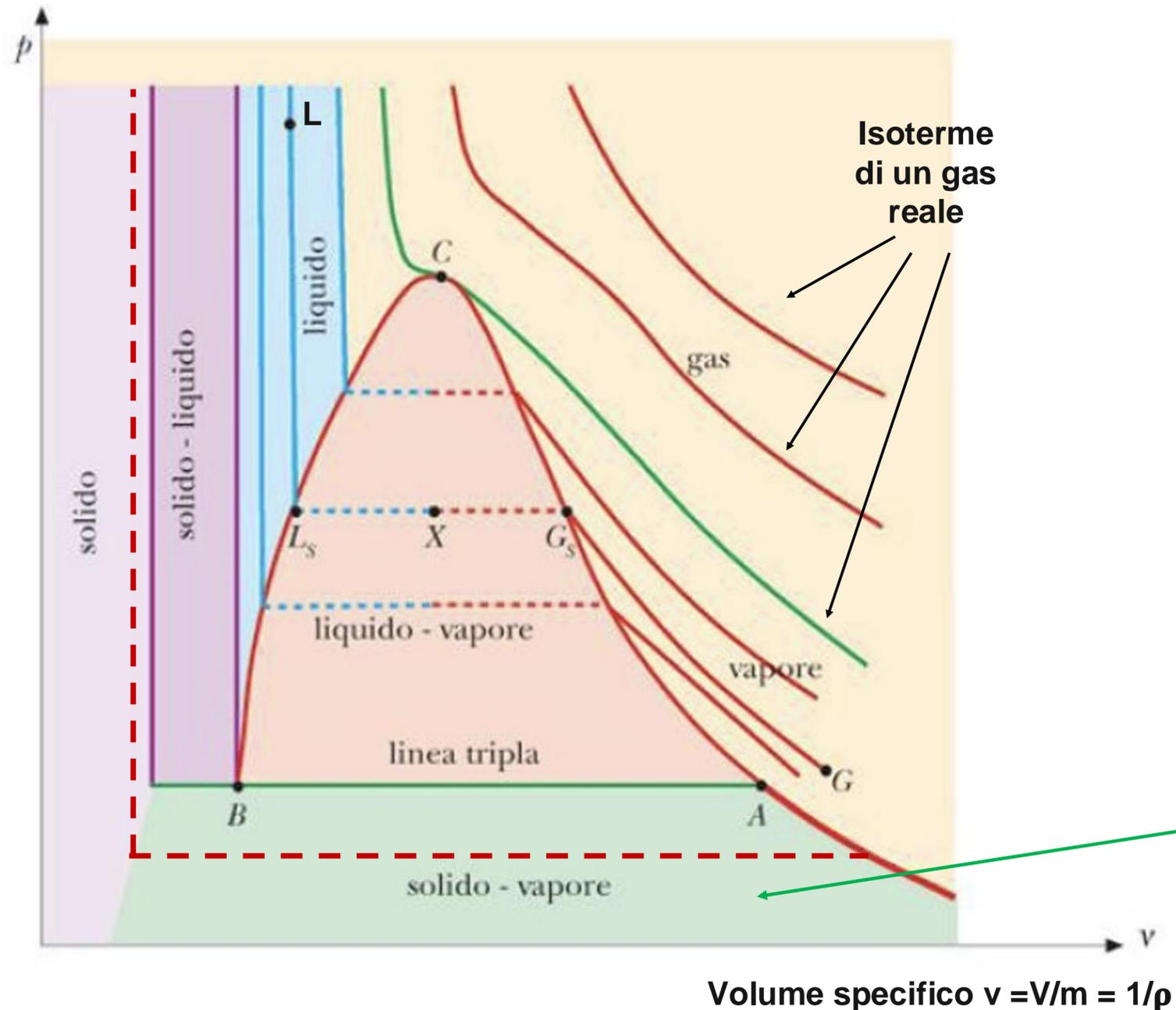
- Al crescere della temperatura il tratto orizzontale a pressione costante $G_S \rightarrow L_S$ diventa sempre più corto fino ad una isoterma particolare (in verde) in cui tale tratto è ridotto ad un punto C
- Tale isoterma è l'**isoterma critica** e C il **punto critico**
- Le coordinate termodinamiche corrispondenti allo stato di equilibrio C sono rispettivamente temperatura, pressione e volume critici (T_C, P_C, V_C)
- Il punto critico è il punto di massima pressione e temperatura per cui si ha equilibrio tra liquido e vapore
- T_C è la massima temperatura a cui si può avere fase liquida
- A destra dell'isoterma critica si possono avere solo **stati di gas permanente** (Si può liquefare il gas solo scendendo con la temperatura, ma non aumentando la pressione)
- Per $T > T_C$ le isoterme approssimano quelle per un gas ideale (tanto più vero quanto maggiore T minore p)

Diagrammi pV per un gas reale



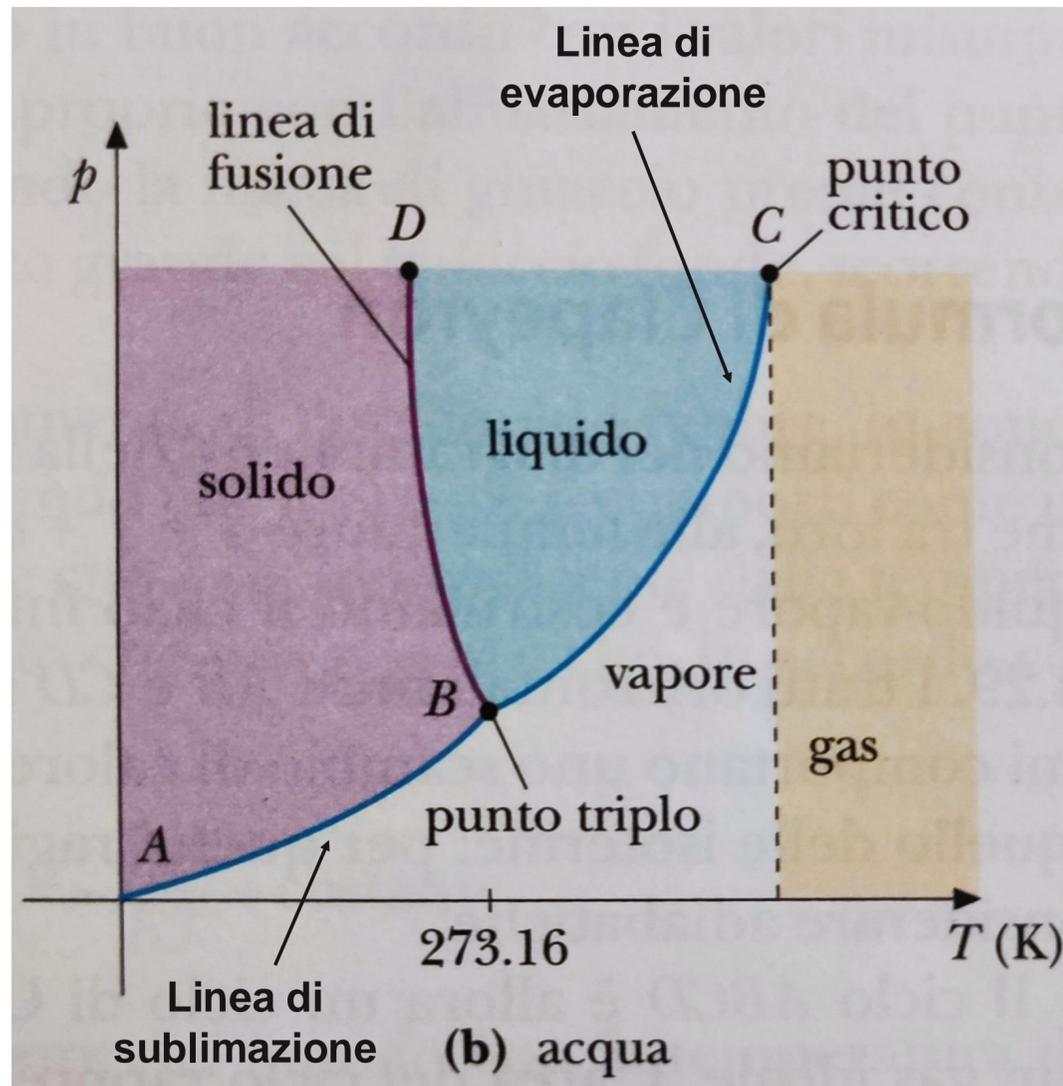
- Lungo l'**isoterma critica**, al di sopra del punto C, non c'è distinzione tra liquido e gas: si passa da una fase all'altra con continuità con variazioni delle variabili termodinamiche
- Lungo tale ramo dell'isoterma è **nullo il calore latente di evaporazione** (il calore speso per passare da una fase all'altra è nullo)
- Si passa dalla fase gassosa a quella liquida al di fuori della **zona di condensazione** (zona rossa)
- La zona di condensazione (in rosso) è limitata dalla curva CA (**curva di saturazione del vapore**), CB (**curva di saturazione del liquido**) e inferiormente dalla linea isoterma (T_t) e isobara (p_t) AB (**linea tripla**)
- La coppia di valori T_t e p_t lungo la linea tripla individua il **punto triplo** della sostanza
- Al di sotto della linea tripla **stati di equilibrio solido-vapore** e trasformazione di sublimazione
- In viola e viola scuro **stati di equilibrio di sostanze solide e liquido-solido**

Diagrammi pV per un gas reale



- La pressione costante durante il cambiamento di fase liquido-vapore nella zona di condensazione si chiama **tensione di vapore saturo** (o **tensione di vapore del liquido**) e dipende da T come:
- $\log p = \log A - \frac{B}{T}$
- $p = A e^{-B/T}$
- A e B parametri debolmente dipendenti dalla temperatura
- Si ottiene un'espressione simile per la pressione costante delle isoterme nel processo di sublimazione (cambiamento di **fase solido-vapore**) che si chiama **tensione di vapore del solido**

Diagrammi pT per un gas reale



- Gli stati di equilibrio in cui coesistono due fasi (solido-vapore, solido-liquido, liquido-vapore) giacciono su tre curve che si incontrano nel **punto triplo**
- **Punto critico C** : nella zona per $T > T_c$ solo fase gassosa
- In generale le **linee di fusione, evaporazione e sublimazione** sono a pendenza positiva: ad una pressione maggiore c'è bisogno di una temperatura maggiore affinché il cambiamento di fase avvenga
- Fa eccezione per l'acqua la linea di fusione per cui all'aumentare della pressione scende la temperatura necessaria per il passaggio di fase acqua-ghiaccio

- Per trasformazioni isoterme:
- Solo se $T < T_c$ si può passare da liquido a vapore
- Se $T > T_c$ la sostanza rimane gassosa

- Per trasformazioni isobare se:
- $p < p_t$ passaggio diretto solido-vapore
- $p_t < p < p_c$ passaggio diretto solido-liquido e liquido-vapore
- $p > p_c$ fusione e passaggio liquido-gas senza evaporazione