



Zeno Martini (admin)

I GAS PREFERISCONO LE EQUAZIONI DI STATO

6 February 2008

Premessa

Le bollette del gas sorprendono sempre in senso sfavorevole, per cui una delle domande più frequenti riguarda quanto metano o gpl c'è in un metro cubo in quanto, per il gpl, si fornisce il dato di litri per metro cubo (circa 4 come si vedrà). Il fatto è che non si chiede cosa rappresenti quel numero, ma si dà per scontato che si debba chiedere "[quanti litri ci sono in un metro cubo](#)". Ed è in questa variante che la domanda arriva: una domanda che fa sorridere ed irritare perché, incurante della ripetuta risposta che in un metro cubo ci sono sempre 1000 litri indipendentemente dal contenuto, essa arriva imperterrita. C'è di sicuro qualcuno che la fa per celia, ma c'è anche chi non pensa che un gas non è come un solido, che occupa volumi diversi solo se la quantità di materia è diversa. C'è pure chi, per pigrizia, non legge le risposte già date o che, comunque, vuole sentirsi dare una risposta diretta. L'articolo nasce per chiarire le leggi termodinamiche su cui le risposte date si basano: un gas è una sostanza molto comprimibile; una stessa quantità (o massa) occupa volumi notevolmente diversi a seconda della temperatura e della pressione a cui si trova.

Equazione dei gas perfetti

Un sistema termodinamico è definito come una quantità di materia od una regione di spazio. Ciò che sta al di fuori del sistema è l'ambiente e la superficie di separazione è il contorno del sistema. Ogni sistema termodinamico è caratterizzato da varie proprietà, che vanno dal volume occupato alla temperatura, dalla pressione alla massa. Le proprietà si distinguono in *intensive* ed *estensive*. Le prime sono indipendenti dalle dimensioni del sistema: temperatura, pressione e volume specifico (od il suo inverso, la densità, cioè massa / volume) . Le seconde sono invece quelle che vi dipendono: volume, massa, energia totale. Il volume si misura in metri cubi (m^3), la temperatura in gradi kelvin (K), la pressione in N / m^2 . Sarebbe auspicabile usare sempre le unità di misura citate ma, purtroppo, per varie ragioni più o meno pratiche, ce ne sono molte altre. Il litro, ad esempio, per indicare la millesima parte di un metro cubo, cioè un decimetro cubo, ma per fortuna qui ci sono poche varianti. Per la temperatura siamo abituati, almeno noi europei, ad usare i gradi centigradi; ma non è difficile passare ai gradi kelvin: basta aggiungervi il valore 273,16. Tutto sommato se le cose fossero così anche per la pressione potremmo accettarlo, ma per tale grandezza il numero di unità aumenta in modo drammatico ed è difficile

avere immediatamente il senso della sua grandezza in base all'unità che ci viene specificata se non se ne ha una pratica costante: bar, atmosfere, pascal, mmHg, psi ecc.: c'è da perdere la testa. Ci sono le tabelle di conversione, programmi che facilitano la ricerca delle equivalenze ma è sempre un compito fastidioso, per chi non le maneggia quotidianamente. Ricordo l'[applicazione su questo stesso sito](#) per effettuare le conversioni ed anche [questa](#) che trovo molto efficace. Per comodità, riporto qui le corrispondenze tra le unità più usate. La preferenza deve andare comunque al N/m^2 , chiamato *pascal* (*Pa*). Come variante possiamo concederci il suo multiplo *kPa*: il chilopascal cioè 1000 pascal. Ma non possiamo dimenticare le atmosfere ed i millimetri di mercurio o di acqua. Perciò memorizziamo questa tabella

Pa	1	<i>N/m²</i>
	10^{-5}	<i>bar</i>
	$0,987 \cdot 10^{-5}$	<i>atm</i>
	0,008	<i>mmHg</i>
	0,102	<i>mmH₂O</i>
kPa	1000	<i>Pa</i>

Se il sistema termodinamico è costituito da una sostanza pura quale un gas, le proprietà intensive pressione, temperatura e volume specifico sono legate tra loro da una relazione detta equazione di stato. Si definisce equazione di stato dei gas perfetti la seguente

$$p \cdot v = R \cdot T$$

dove **p** è la pressione, **v** il volume specifico, **T** la temperatura assoluta. **R** è una costante tipica del gas, misurata in $\text{J} / \text{kg} \text{ K}$ se le tre grandezze sono misurate rispettivamente in Pa, m^3/kg e gradi K. La tabella seguente riporta il valore della costante di alcuni gas molto comuni

Sostanza	<i>R (J/KgK)</i>	<i>T_R (K)</i> temperatura critica	<i>p_R (MPa)</i> pressione critica
Acqua	461,5	647,3	22,09
Alcool etilico	180,5	516	6,38
Alcool metilico	295,5	513,2	7,95

Ammoniaca	488,2	405,5	11,28
Anidride carbonica	188,9	304,2	7,39
Argon	208,1	151	4,86
Aria	287	132,5	3,77
Azoto	296,8	126,2	3,39
Benzene	106,4	562	4,92
Bromo	52,0	584	10,34
Butano	143	425,2	3,80
Cloro	117,3	417	7,71
Cloroformio	69,6	536,6	5,47
Cloruro di metile	164,7	416,3	6,68
Cripto	99,2	209,4	5,50
Elio	2076,9	5,3	0,23
Etano	276,5	305,5	4,48
Etilene	296,4	282,4	5,12
Idrogeno	4124	33,3	1,3
Metano	518,2	191,1	4,64
Neon	411,9	44,5	2,73
Ossido di carbonio	296,8	133	3,50
Ossigeno	259,8	154,8	5,08
Propano	188,5	370	4,26

Tetrafluoretano (R-134a)	81,5	374,3	4,07
Triclorofluoretano (R-11)	60,5	471,2	4,38

tab.1

Occorre però subito osservare che "gas perfetto" è un gas ideale che non esiste. Ciò che si può dire è che l'equazione scritta approssima il comportamento dei gas reali tanto più quanto più basse sono le pressioni ed elevate le temperature. Alcuni gas come l'aria, l'azoto, l'ossigeno, l'idrogeno, l'elio, l'argon, il neon, il cripto, l'anidride carbonica possono essere trattati come gas ideali senza errori significativi (1%) mentre altri gas come il vapor d'acqua od il vapore degli impianti refrigeranti se ne discostano sensibilmente. Essendo R una costante per un dato gas si può dire che il prodotto tra la pressione ed il volume specifico diviso la temperatura è costante. Invece del volume specifico possiamo riferirci al volume complessivo V occupato da una determinata quantità di gas M . Poiché $v=V/M$ se M è sempre la stessa si ha

$$p * V / T = \text{costante}$$

Il che significa che tra due condizioni termodinamiche per una data massa M , contrassegnate dagli indici 1 e 2, sussiste la relazione

$$p_1 * V_1 / T_1 = p_2 * V_2 / T_2$$

Nessun gas è perfetto

L'equazione di stato dei gas ideali vale appunto per i gas ideali, che, come noto non esistono. Come già detto comunque per un buon numero di gas in determinate condizioni di temperatura e pressione, i gas reali si comportano come gas ideali. Ad ogni modo l'equazione di stato può essere modificata per tener conto dello scostamento del gas reale da quello ideale. Lo si fa introducendo il coefficiente di compressibilità Z definito da

$$Z = v / v_{id}$$

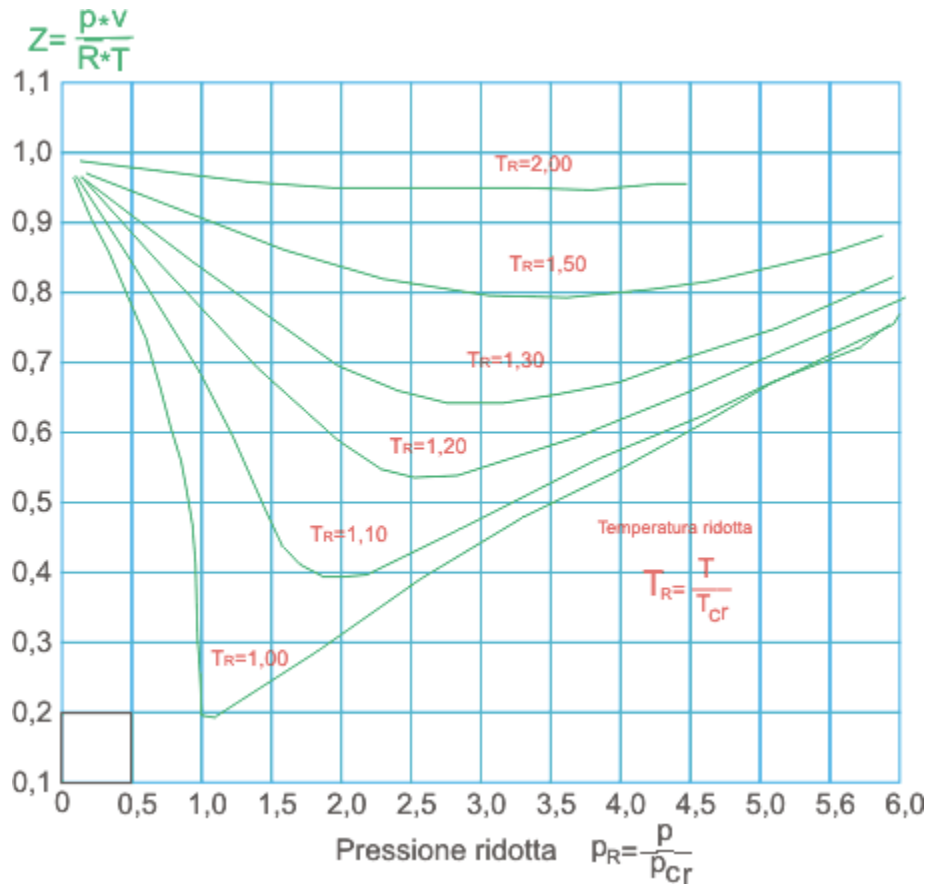
- v è il volume specifico del gas reale ad una data temperatura T ed una certa pressione p
- v_{id} è il volume specifico che avrebbe il gas se fosse ideale a quella temperatura ed a quella pressione

$$v_{id} = R * T / p$$

L'equazione di stato del gas reale può allora essere scritta così

$$p \cdot v = Z \cdot R \cdot T$$

Il fattore compressibilità è un dato sperimentale. Lo si può dedurre con una buona approssimazione dal grafico di fig. Eqs.1, che illustra la *legge degli stati corrispondenti*: a parità di temperatura e di pressione ridotte tutti i gas hanno lo stesso valore del fattore di compressibilità. Si definisce *pressione ridotta* il rapporto tra la pressione effettiva e la *pressione critica*, $p_R = p/p_{cr}$; *temperatura ridotta* il rapporto tra la temperatura effettiva e la *temperatura critica*: $T_R = T/T_{cr}$. I valori di T_{cr} e p_{cr} sono riportati in tab.1 per le sostanze elencate e, per lo scopo di questo articolo può essere sufficiente. Ad ogni modo per il significato dei valori critici leggere il paragrafo: [il punto C](#)



EqS.1: diagramma del fattore di compressibilità

Il diagramma permette le seguenti osservazioni

- a pressioni molto basse, cioè per pressioni ridotte molto minori di 1, Z vale praticamente 1, indipendentemente dalla pressione: il gas cioè si comporta come ideale

- a temperature elevate, quindi per temperature ridotte maggiori di 2, Z vale circa 1, indipendentemente dalla pressione, quindi il gas si comporta come ideale
- lo scostamento dal comportamento di gas ideale è massimo in corrispondenza del *punto critico* ($p_R=1$, $T_R=1$)

Equazioni perfezionate per i gas reali

Voglio solo accennare allo sforzo fatto da vari scienziati per ottenere un'equazione meno limitata della semplice, e bella come tutte le cose semplici, equazione di stato dei gas perfetti. Sono equazioni via via più complesse (e più brutte) che richiedono molti parametri e calcoli laboriosi. Nessuno le adopera a mano ma i calcolatori non sono schizzinosi e non fanno alcuna fatica per eseguire calcoli lunghi e fastidiosi.

Van der Waals

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right) \cdot (v - b) = R \cdot T$$

$$a = \frac{27 R^2 \cdot T_c^2}{64 p_c}$$

$$b = \frac{R \cdot T_c}{8 p_c}$$

Beattie-Bridgeman

$$p = \frac{R_u \cdot T}{\bar{v}^2} \cdot \left(1 - \frac{c}{\bar{v} \cdot T^3}\right) \cdot (\bar{v} + B) - \frac{A}{\bar{v}^2}$$

$$A = \left(1 - \frac{a}{\bar{v}}\right)$$

$$B = B_0 \left(1 - \frac{b}{\bar{v}}\right)$$

Benedict-Webb-Rubin

$$p = \frac{R_u \cdot T}{\bar{v}} + \left(B_0 R_u T - A_0 - \frac{C_0}{T^2}\right) \cdot \frac{1}{\bar{v}^2} + \frac{b R_u T - a}{\bar{v}^3} + \frac{a \cdot \alpha}{\bar{v}^6} + \frac{c}{\bar{v}^3 T^2} \cdot \left(1 + \frac{\gamma}{\bar{v}^2}\right) \cdot e^{-\frac{\gamma}{\bar{v}^2}}$$

Viriale

$$p = \frac{RT}{v} + \frac{a(T)}{v^2} + \frac{b(T)}{v^3} + \frac{c(T)}{v^4} + \frac{d(T)}{v^5} + \dots$$

$\bar{v}$: volume molare ($m^3 / kmol$)

$R_u = 8314 J / (kmol K)$ costante universale dei gas

$$R = \frac{R_u}{M}$$

M: massa molare ($kg / kmol$)

Occorre ovviamente conoscere le varie costanti, che esistono nella letteratura specializzata a cui rimandiamo, tenendo presente che nelle formule la pressione è in kPa.

- per la **Beattie-Bridgeman** ad esempio si possono trovare qui: [Gordon J. Van Wylen and Richard E. Sonntag, Fundamentals of Classical Thermodynamics, 3rd ed., p46, table 3.3](#)
- Per la **Benedict-Webb-Rubin** qui: [Source: Kenneth Wark, Thermodynamics, 4th ed., p.141](#)

Ci accontenteremo comunque di quella imperfetta, aggiungendo le correzioni, nei seguenti esempi

Esempi

1) **Calcolare il volume specifico del refrigerante R-134a per $p=10$ bar e $T=50^\circ C$.** Con la legge dei gas perfetti ricaviamo il volume specifico ideale $v_{id}=R \cdot T / p = 81,5 \cdot (273,16 + 50) / (10^6) = 0,0263 \text{ m}^3 / kg$ $p_R = 1 / 4,07 = 0,246$ $T_R = 323,16 / 374,3 = 0,863$ Nel grafico tracciato è possibile avere solo un'idea del valore di Z. Occorre un grafico espanso in quella zona (scaricabile da [questo sito](#): risorse utili/ diagramma generalizzato di Nelson-Obert) dal quale si ricava $Z=0,84$ Quindi $v = 0,84 \cdot 0,0263 = 0,022 \text{ m}^3 / kg$ 2) **Quanto metano contiene una bombola da 30 litri per autotrazione ?** E' una delle domande arrivate. Incompleta c'è da dire, poiché bisogna specificare pressione e la temperatura. Normalmente la pressione con cui il metano è compresso nella bombola è di 216 bar cioè $216 \cdot 10^5 \text{ Pa}$. Ipotizziamo una temperatura di $15^\circ C$, cioè 288,16 K. La quantità di metano, M, contenuta nella bombola è data dal volume di questa ($V = 30 \text{ litri} = 30 \text{ dm}^3 = 30 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$), diviso il suo volume specifico.

$$M = V / v$$

Il volume specifico lo possiamo ricavare, in prima approssimazione, dalla legge dei gas perfetti. E' il volume specifico ideale, v_{id} , quindi troveremo una quantità di metano gas che indicheremo con

$$M_{id} = V / v_{id}$$

Per il metano è **$R = 518,46 J / kg \cdot K$** , quindi

$$v_{id} = R * T / p = 518,2 * 288,16 / 216 * 10^5 = 0,00691 \text{ m}^3/\text{kg}$$

Nella bombola di 30 litri ci stanno dunque

$$M_{id} = V / v_{id} = 30 * 10^{-3} / 0,00691 = 4,34 \text{ kg}$$

Per una valutazione del metano realmente presente occorre però tenere conto del fattore di compressibilità **Z**. Avremo allora

$$M = M_{id} / Z$$

Per determinare il valore di **Z** usiamo il grafico Es.1. La pressione di 216 bar corrisponde a 21,6 MPa, quindi la pressione ridotta è

$$p_R = 21,6 / 4,64 = 4,5$$

mentre la temperatura ridotta corrispoindente ai 15 °C è $T_R = 288,16 / 191,1 = 1,5$. Dal grafico si deduce **Z=0,82** (grossomodo) per cui la bombola da 30 litri conterrà

$$M = 4,34 / 0,82 = 5,29 \text{ kg}$$

2) Per un consumo di 43 m³ di GPL mi hanno fatto pagare 195,65 euro. Il costo al litro è di 1,09 euro per cui il consumo dovrebbe essere di 179,5 litri. Mi risultano 4,17 litri per ogni metro cubo. Possibile? Un metro cubo non dovrebbe contenere 1000 litri? L'equivoco nasce dal fatto di parlare semplicemente di litri senza specificare lo stato della sostanza: liquida o gassosa. Un litro è un decimetro cubo ed in un metro cubo ci sono 1000 decimetri cubi, quindi 1000 litri, non 4,17. Il gas può essere compresso ed una stessa quantità di gas occupa volumi diversi. Non è il volume ad essere compresso, ma la massa del gas che, diventando più densa occupa meno volume, in accordo alla legge dei gas. I 4,17 litri per ogni metro cubo significano che per ottenere un metro cubo di gas alla pressione di utilizzo occorrono 4,17 litri di GPL liquido. Questa lunga frase viene poi sintetizzata con 4,17 litri/m³ che genera equivoci. GPL significa Gas di Petrolio Liquefatto. E' una miscela composta principalmente da propano e butano. Riporto le informazioni di un'azienda del settore ([Ba.Co.Gas](#))

un metro cubo di propano liquido pesa kg 510 ca mentre un metro cubo di propano in fase gas pesa kg 1,9 ca nelle condizioni ambientali normali. Il rapporto tra il peso di 1 mc di propano in fase liquida ed il peso di 1 mc di propano in fase gas indicherà la quantità di gas prodotta da 1 mc di propano liquido. Se si divide 510 per 1,9 si ha: 510:1,9= 268,42.

Questo significa che quando il G.P.L. passa dalla fase liquida alla fase gassosa esso aumenta il suo volume di circa 270 volte. Di conseguenza: da 1

litro di G.P.L. liquido si hanno 270 litri di gas e da un metro cubo di G.P.L. liquido si hanno 270 metri cubi di gas.

Controlliamo con la legge di stato. Il propano ha una costante $R=188,5 \text{ J / kg K}$ per cui alla temperatura $T=288,16 \text{ K}$ (15°C) ed alla pressione atmosferica $p=1/0,987*10^{-5}=101325 \text{ Pa}$ ha un volume specifico $v_{\text{gas}}=RT/p = 188,5 * 288,16/101325 = \mathbf{0,536 \text{ m}^3/\text{kg}}$. In un metro cubo alle condizioni specificate ci sono perciò $1/0,536=1,86 \text{ kg}$. Quanto trovato considerando ideale il propano non si discosta dalla realtà in quanto come si può constatare, data la bassa pressione critica il coefficiente di compressibilità Z è praticamente uguale ad 1. Con la legge dei gas perfetti non è però possibile calcolare il volume specifico del propano liquido. Sperimentalmente si trova che in un litro o, ciò che è lo stesso, in un decimetro cubo ci sono $0,51 \text{ kg}$ di propano liquido. Il volume specifico del propano liquido è perciò $v_{\text{liq}}=1/0,51= \mathbf{1,96 \text{ litri/kg} = 0,00196 \text{ m}^3/\text{kg}}$. Il rapporto tra i due pesi specifici $r = v_{\text{liq}} / v_{\text{gas}}=0,00196/0,536=\mathbf{0,00365}$. Per ottenere un metro cubo di gas occorrono cioè $0,00365$ metri cubi di liquido, cioè $3,65$ litri. L'inverso di r dice ovviamente quanto si espande il propano passando da liquido a gas: $1/0,00365=273,9$ volte. E allora il $4,17$ trovato da chi pone la domanda, da dove viene? Beh, come detto il GPL è una miscela di propano e butano. Il butano ha, a parità di condizioni, un volume specifico inferiore, cioè un peso specifico maggiore. Al variare della percentuale dei componenti varia il volume di liquido per ottenere un metro cubo di gas. Inoltre occorre tenere conto della temperatura di riferimento. L'esempio è stato fatto per $T=15^\circ\text{C}$ che è la temperatura delle condizioni "standard". Se fosse riferito a 0°C ($T=273,16$) condizioni cosiddette "normal" (vedere in proposito [questa D&R](#)) si troverebbe $v_{\text{gas}}=RT/p = 188,5 * 273,16/101325 = \mathbf{0,508 \text{ m}^3/\text{kg}}$ con $r=3,86 \text{ litri/m}^3$. Se fosse solo **butano** si troverebbe, a 0°C $v_{\text{gas}}=RT/p = 143 * 273,16/101325 = \mathbf{0,385 \text{ m}^3/\text{kg}}$. Un litro di butano liquido contiene $\mathbf{0,58 \text{ kg}}$ di sostanza che dà $v_{\text{liq}}=1/0,58= \mathbf{1,72 \text{ litri/kg} = 0,00172 \text{ m}^3/\text{kg}}$. Quindi $r=1,72/0,385=\mathbf{4,47 \text{ litri/m}^3}$

In definitiva i litri di GPL per ottenere un metro cubo di gas sono sull'ordine di 4, ma è il fornitore che deve renderli noti e garantirli all'utente.

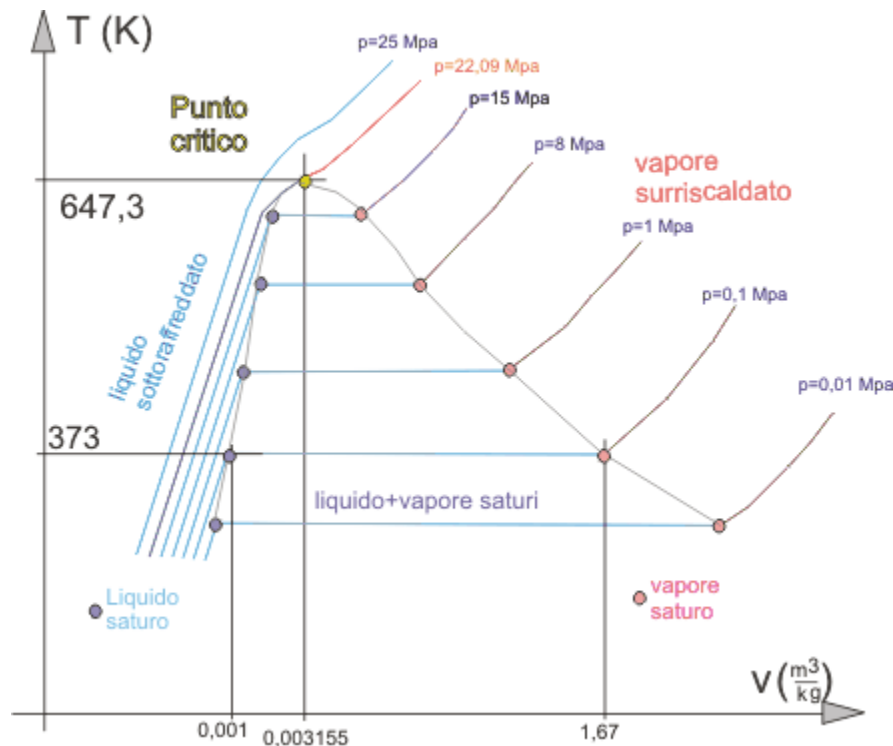
Il Punto C

Sono tre gli stati di una sostanza pura: solido, liquido e aeriforme. Vengono chiamate fasi. Pressione e temperatura sono le grandezze fisiche che determinano il cambiamento di stato. Qui ci interessano in particolare la fase liquida ed aeriforme. Si danno le seguenti definizioni

1. **liquido sottoraffreddato**: la sostanza è liquida e non è in procinto di evaporare
2. **liquido saturo**: la sostanza è ancora liquida ma è in procinto di evaporare

3. **vapore saturo**: la sostanza è aeriforme ma è in procinto di condensare
4. **vapore surriscaldato**: la sostanza è aeriforme e non è in procinto di condensare

Si passa da una condizione alla successiva, a parità di pressione, somministrando calore che fa aumentare la temperatura. Sottraendo calore si ha la successione inversa. Le situazioni due e tre, come si intuisce, coesistono e danno luogo alla miscela satura di liquido e vapore. Il fenomeno va studiato con i diagrammi di stato. Le grandezze coinvolte in tali diagrammi sono T , p , v . Si rappresenta una grandezza in funzione di un'altra. Al variare della terza si ottiene un insieme di curve. Consideriamo il diagramma T, v dell'acqua



Fissata una determinata pressione, poniamo 0,1 MPa (1 bar) finché la temperatura è inferiore a 100 °C (373 K) l'acqua è nello stato di liquido sottoraffreddato. A $T=373$ comincia ad evaporare: è il punto di ebollizione. Il volume specifico è ancora di circa 1 decimetro cubo. Somministrando ulteriore calore la temperatura si mantiene costante ed aumenta il volume specifico della miscela liquido più vapore in quanto aumenta la quantità di vapore. Quando il volume specifico è di 1,67 metri cubi c'è solo vapore che, all'aumentare della temperatura si espande ulteriormente. La pressione e la temperatura a cui il liquido evapora sono dette rispettivamente temperatura di saturazione e pressione di saturazione (T_{sat} , p_{sat}) e caratterizzano il tratto orizzontale della curva. Gli estremi sinistri di tale segmento sono caratterizzati dalla presenza di solo liquido saturo, mentre gli estremi destri solo da vapore saturo. Se si ripete l'operazione ad una pressione superiore, il tratto orizzontale in cui liquido e vapore sono contemporaneamente presenti si riduce; i

punti grigi (liquido saturo) si spostano verso destra, quelli rosa (vapore saturo) verso sinistra. Ad una certa pressione il punto grigio si sovrappone al rosa ed il tratto orizzontale si annulla. La curva in pratica ha un flesso orizzontale. Il punto in cui ciò si verifica è detto **punto critico**: la temperatura e la pressione che vi corrispondono sono T_R e p_R

Bibliografia

Termodinamica e trasmissione del calore

Yunus A. Çengel

MC Graw Hill