



◆ Deviazione dei gas dal comportamento ideale: la liquefazione

I **gas reali** presentano deviazioni dal comportamento ideale tanto maggiori quanto più è elevata la pressione e quanto più bassa è la temperatura. In queste condizioni, due postulati della teoria cinetica dei gas devono essere modificati:

- *Le molecole dei gas occupano un volume trascurabile* rispetto al volume del contenitore. Questo non è vero specialmente in condizioni di alta pressione.
- *Le molecole dei gas non esercitano forze di attrazione tra di loro.* Le forze intermolecolari non possono essere trascurate, in particolare quando la pressione è elevata perché le molecole sono molto vicine tra loro. In queste condizioni alcuni gas possono liquefare.

Se supponiamo di aumentare progressivamente la pressione di un gas, a quale temperatura il gas può essere liquefatto?

T. Andrews (1869) trovò che per ogni gas esiste una **temperatura critica** al di sopra della quale non è possibile liquefare un gas per compressione; la pressione corrispondente per provocare la liquefazione a tale temperatura è chiamata **pressione critica**.

La temperatura critica per la CO_2 è di $31,1^\circ\text{C}$. Se si supera tale temperatura, la liquefazione della CO_2 non è possibile, nemmeno a pressioni di 300 o 400 atm, mentre al di sotto di $31,1^\circ\text{C}$ basta una pressione di 75 atm.

È stato verificato che questo comportamento è seguito da tutti i gas e la temperatura a cui si verifica la liquefazione dipende dalla natura del gas.

Nella *Tabella* seguente sono riportati i valori della temperatura critica per alcune sostanze comuni, insieme con i valori della pressione critica.

Sostanza	Temperatura critica in $^\circ\text{C}$	Pressione critica in atm
Ossigeno, O_2	- 119	50
Diossido di carbonio, CO_2	31	75
Diossido di zolfo, SO_2	157	77,7
Cloruro di idrogeno, HCl	51	81,6
Azoto, N_2	- 147	33,5

Come si può notare, per avere la liquefazione dell'ossigeno, la temperatura del gas deve essere inferiore a $- 119^\circ\text{C}$ ad una pressione di circa 50 atm. La liquefazione dell'ammoniaca, invece, per le notevoli forze intermolecolari che si creano, può avvenire anche a temperatura ambiente e con una pressione di circa 8 atm.

Nel caso di sostanze con bassa temperatura critica, come l'ossigeno, è possibile abbassare la temperatura mediante espansione, sfruttando l'effetto Joule.