

c) Per stati di equilibrio caratterizzati da uno stesso valore della pressione (e del numero di moli), volume e temperatura assoluta sono direttamente proporzionali. Se V_0 è il volume di un gas allo zero Celsius (273 K) potremo scrivere $V/T = V_0/273$, da cui (essendo $T = \theta_C + 273$) si trae la relazione

$$[B] \quad V = V_0 (1 + \theta_C/273)$$

che rappresenta la **legge di Volta-Gay Lussac** per le *trasformazioni isobare* (fig.2), e ci insegna che se la temperatura Celsius varia di 1 grado la variazione del volume è $1/273$ del volume V_0 del gas allo zero Celsius. A norma di tale legge il volume di un gas dovrebbe tendere a zero se la temperatura tende allo zero assoluto: il che mostra che alle basse temperature l'equazione del gas perfetto perde ogni attendibilità.

d) Per stati di equilibrio caratterizzati da uno stesso valore del volume (e del numero di moli), pressione e temperatura assoluta sono direttamente proporzionali. Procedendo come al punto c) si arriva alla relazione

$$[C] \quad p = p_0 (1 + \theta_C/273)$$

che rappresenta la **legge di Volta-Gay Lussac** per le *trasformazioni isocore* (o isovolumiche, o isometriche), e ci insegna che se la temperatura Celsius varia di 1 grado la pressione esercitata dal gas varia di $1/273$ del valore che possiede allo zero Celsius. A norma di tale legge (rappresentata in fig.3) la pressione esercitata da un gas dovrebbe tendere a zero quando la temperatura tende allo zero assoluto. E anche questo conferma che l'equazione del gas perfetto non è utilizzabile alle basse temperature^[6].

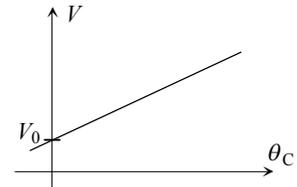


Fig. 2

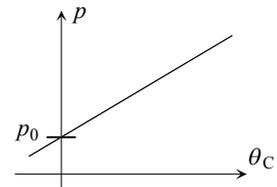


Fig. 3

3.2 I gas reali

1. Alle normali temperature il comportamento dei gas reali è abbastanza vicino a quello del gas perfetto, purché la pressione non sia troppo elevata: ad esempio, alle normali temperature-ambiente il prodotto pV si mantiene, per l'aria, sensibilmente costante (gli scostamenti non superano il 2% se la pressione non supera le 50 atm).

Per meglio descrivere il comportamento dei gas reali sono state proposte, in sostituzione dell'equazione del gas perfetto, diverse forme dell'equazione di stato. La più nota è l'**equazione di Van der Waals**:

⁶ L'idea che la temperatura dello zero assoluto implichi l'assenza di agitazione termica (molecole immobili, pressione esercitata dal gas uguale a zero) è del tutto erronea.

$$[A] \quad \left(p + \frac{n^2 A}{V^2}\right) (V - nB) = nRT .$$

2. In tale equazione, i coefficienti A e B assumono valori diversi per i diversi gas. Il termine che viene aggiunto alla pressione tiene conto del fatto che a determinare il volume del gas concorre, insieme alla pressione, anche la coesione molecolare: tutto procede come se, insieme alla pressione effettiva, agisse sul gas una sovrappressione fittizia (denominata **pressione interna**, o *pressione di coesione*) il cui valore – nel modello di Van der Waals – risulta inversamente proporzionale al quadrato del volume molare V/n (volume totale V diviso numero n di moli) del gas. Per effetto della pressione interna il gas occupa, a parità di temperatura, un volume *minore* di quello indicato dall'equazione del gas perfetto. Oppure: per effetto della pressione interna, la pressione che un gas esercita sulle pareti del contenitore è *inferiore*, a parità di volume e temperatura, a quella prevista dal modello del gas perfetto. Il che si giustifica subito se si tiene presente che la coesione molecolare rallenta le molecole, rendendo con ciò meno frequenti e in media meno violenti gli urti delle molecole più esterne contro le pareti.

3. Il fatto che la pressione di coesione si debba ritenere proporzionale al quadrato del numero n/V di moli per unità di volume (e quindi anche al numero di molecole per unità di volume) si può giustificare come segue. Consideriamo (fig. 4) la massa gassosa che occupa, internamente a un contenitore cilindrico, lo spazio posto tra la superficie del pistone mobile e una generica sezione orizzontale S . Supponiamo dapprima che non ci sia coesione: l'equilibrio della massa gassosa considerata richiede allora che la pressione esercitata dal pistone sul gas verso il basso sia uguale alla pressione esercitata verso l'alto, in corrispondenza a S ,

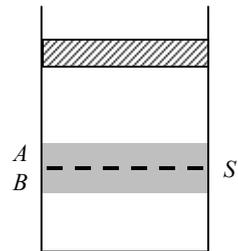


Fig. 4

dal gas sottostante. Se immaginiamo che a un dato istante venga attivata la coesione, è chiaro che sul gas sovrastante a S agiranno ulteriori forze esterne dirette verso il basso: alcuni strati di molecole posti immediatamente al di sopra di S (zona A della figura) verranno infatti attirati verso il basso da altrettanti strati di molecole posti immediatamente al di sotto di S (zona B della figura). Se aumenta il numero di molecole per unità di volume, aumenta in proporzione sia il numero di molecole che, in A , subiscono l'attrazione del gas posto in B , sia la forza verso il basso su ognuna di esse (dato che tale forza è ovviamente proporzionale al numero di molecole presenti in B): la forza attrattiva F del gas posto in B sul gas posto in A (ed anche la forza diviso l'area di S , cioè la forza F/S per unità di area) è dunque proporzionale al quadrato del numero di molecole (e quindi di moli) per unità di volume. Se vogliamo che, nonostante l'effetto della coesione, il gas sovrastante a S resti in equilibrio, occorre che la pressione esercitata dal pistone subisca una diminuzione

pari a F/S , e cioè una diminuzione proporzionale a n^2/V^2 . È proprio quello che l'equazione di Van der Waals suggerisce.

4. Il valore della pressione interna $\frac{n^2 A}{V^2}$, del tutto trascurabile, alle normali condi-

zioni di pressione e temperatura, in rapporto a quello della pressione effettiva (o *esterna*), non può invece essere trascurato, neanche in valutazioni di prima approssimazione, quando la pressione diventa molto grande e la temperatura molto bassa. Per aria sotto pressione di 1 atm, la pressione interna vale solo 0,0028 atm a 0°C , e 0,0056 atm a -75°C . Ma sotto pressione di 100 atm, la pressione interna vale 26 atm a 0°C , e 84,5 atm a -75°C .

5. La costante B misura il cosiddetto **covolume**, cioè il volume che una mole tende ad assumere quando la pressione esercitata sul gas diventa sempre più grande («tende a infinito»): è chiaro infatti che, a differenza di quanto indicato dall'equazione del gas perfetto, a causa del volume proprio delle molecole il volume di un gas non può essere fatto diminuire illimitatamente. Il valore del covolume, diverso da gas a gas, si aggira mediamente attorno ai 30 cm^3 (perciò corrisponde all'incirca allo 0,15% del volume occupato da una mole di gas in condizioni standard di pressione e temperatura: 1 atm, 0°C).

Si può ritenere che il covolume B corrisponda approssimativamente al quadruplo del volume complessivo delle $6,02 \times 10^{23}$ molecole contenute in una mole. Supponiamo infatti che una molecola, schematizzata come una sfera di raggio R , si trovi a stretto contatto con le molecole circostanti: è chiaro allora (fig. 5) che il centro di tali molecole si troverà a distanza $2R$ dal centro O della nostra molecola. All'interno della sfera di centro O e raggio $2R$ si troverà pertanto, oltre alla nostra molecola, anche circa la metà (a rigore, un po' meno) di ognuna delle molecole circostanti: perciò, il volume che una molecola occupa, precludendole alle altre molecole, corrisponde all'incirca a metà del volume di una sfera di raggio $2R$. Nel limite di tale approssimazione, ad ogni molecola

occorre assegnare un volume $V = \frac{1}{2} \times \frac{4}{3} \pi (2R)^3 = 4 \times \left(\frac{4}{3} \pi R^3\right)$, quattro volte superiore al volume effettivo della molecola.

6. Si vede dalla [A] che per effetto del covolume la pressione esercitata da un gas è, a parità di volume e di temperatura, *più grande* di quanto previsto dal modello del gas perfetto: lo spazio a disposizione di ogni molecola è infatti minore, e quindi è più elevata la frequenza degli urti (con le molecole circostanti e contro le pareti del recipiente). Viceversa, a parità di pressione e temperatura l'effetto del covolume si traduce in un maggior valore del volume. La tabella che segue riassume gli effetti

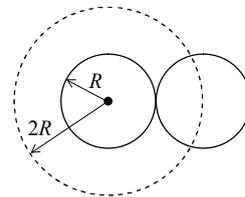


Fig. 5 – Solo circa la metà della sfera S può entrare nel volume sferico di raggio $2R$.

della coesione e del volume, per un dato valore della temperatura, nel modello di Van der Waals.

<i>effetto di</i>	<i>a pari volume</i>	<i>a pari pressione</i>
COESIONE	pressione <	volume <
COVOLUME	pressione >	volume >

Complessivamente l'effetto della coesione prevale su quello del covolume, tranne che alle più alte pressioni (in corrispondenza delle quali il volume tende a zero nel caso del gas perfetto, mentre tende a nB nel caso del gas di Van der Waals); in un diagramma p, V (fig. 6) le isoterme di Van der Waals risultano perciò spostate verso il basso rispetto alle isoterme di Boyle, tranne che per volumi molto prossimi a nB .

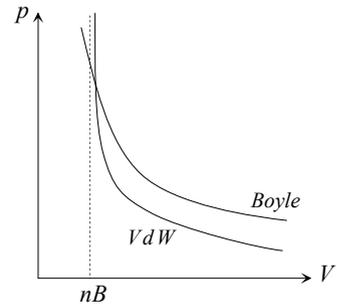


Fig. 6

7. Per grandi rarefazioni (basse pressioni, grandi volumi, grandi distanze medie tra molecole) e alte temperature l'equazione di Van der Waals si riduce all'equazione del gas perfetto: il termine costante nB diventa infatti trascurabile in rapporto al volume V occupato dal gas, mentre la pressione interna $\frac{n^2 A}{V^2}$ diventa trascurabile in

rapporto alla pressione esterna p . Se poi, per un dato valore del volume, aumenta la temperatura, aumenta anche la pressione esterna mentre resta invariata la pressione interna, che risulta così a maggior ragione trascurabile in rapporto alla prima.

8. Per tutti i gas esiste una **temperatura critica** (diversa per i diversi gas) in corrispondenza della quale – e al di sotto della quale – la pressione esercitata sul gas non può crescere oltre un ben preciso limite (caratteristico del particolare gas su cui si opera e della particolare temperatura a cui si opera) senza che il gas subisca una completa condensazione (passaggio dal gas al liquido, o eventualmente, per basse temperature, dal gas al solido).

Per l'acqua la temperatura critica è $\theta^* = 374^\circ\text{C}$, e la pressione critica è $p^* = 218$ atm. Per l'anidride carbonica $\theta^* = 31^\circ\text{C}$, $p^* = 73$ atm.

Al valore critico della temperatura e della pressione, e cioè al *punto critico* del gas, il volume molare assume un valore ben preciso (diverso ovviamente da sostanza a sostanza), che viene a sua volta denominato *critico*^[7].

⁷ Il valore dei parametri A e B dell'equazione di Van der Waals è deducibile dai valori critici di temperatura, volume molare e pressione (tutti direttamente misurabili). Dall'equazione di Van der Waals

9. Per valori di temperatura superiori a quello critico le isoterme di Van der Waals hanno l'andamento iperbolico delle isoterme del gas perfetto (curva *a* in fig. 7): per un dato valore della pressione l'equazione di Van der Waals (di terzo grado in V) assegna a V un unico valore reale (più due immaginari).

Al valore critico della temperatura l'isoterma di Van der Waals (curva *b*) assegna al volume un unico valore reale (più due immaginari) per pressioni diverse dalla pressione critica (p_2 nel grafico), e tre valori reali coincidenti alla pressione critica, in corrispondenza della

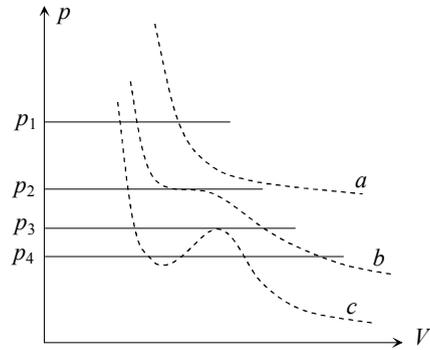


Fig. 7

quale la tangente alla curva risulta orizzontale (i volumi inferiori a quello critico si riferiscono in realtà, sull'isoterma critica, allo stato di liquido).

A temperature, infine, inferiori al valore critico le isoterme di Van der Waals presentano l'andamento irregolare della curva c ^[8]. Su tali isoterme il tratto a pendenza positiva non ha nessun riscontro sperimentale: al di sotto della temperatura critica le isoterme reali presentano un tratto intermedio rettilineo a pendenza zero, corrispondente alla coesistenza di liquido e vapore (si veda al riguardo il punto 6 a pag. 72). I due tratti a pendenza negativa corrispondono a stati instabili che possono essere parzialmente ottenuti.

10. Dando ai coefficienti A e B dell'equazione di Van der Waals valori non costanti, ma leggermente dipendenti dalla temperatura, e quindi diversi per ogni particolare isoterma (oltre che per ogni particolare gas), è possibile ottenere un migliore accordo dei dati di calcolo con i dati sperimentali.

QUESITI E PROBLEMI

- 1 Non tutte le trasformazioni di un gas si prestano a essere rappresentate in un diagramma di stato: si chiarisca la questione.
- 2 Si spieghi quali, tra le trasformazioni seguenti, sono sicuramente schematizzabili come reversibili: isoterma, isobara, isocora, adiabatica.

si ottiene infatti col calcolo matematico $A = (9/8) R V_c T_c = 27 R^2 T_c^2 / 64 p_c$, $B = V_c / 3 = R T_c / 8 p_c$. Calcolando A (oppure B) nei due diversi modi qui indicati si ottengono valori diversi, a riprova del fatto che neanche l'equazione di Van der Waals riesce a riprodurre esattamente il comportamento reale di un gas.

⁸ In corrispondenza di una isoterma del tipo c l'equazione di Van der Waals può dare per il volume tre valori reali distinti (come alla pressione p_4 in fig. 7), oppure tre valori reali di cui due coincidenti (pressione p_3 in fig. 7), o infine un valore reale più due immaginari (pressione p_1 e p_2).

- 3 Specificare quanti grammi corrispondono a una mole di idrogeno, di ossigeno, di acqua, di ammoniaca (NH_3), di anidride carbonica (CO_2).
- 4 Le due curve isoterme della fig. 8 si riferiscono rispettivamente al gas perfetto A (curva a tratto continuo), e al gas perfetto B (curva tratteggiata). Si spieghi se è possibile stabilire per quale dei due gas la temperatura è più elevata.
- 5 Nel diagramma pressione-volume della fig. 9 le due linee rappresentano rispettivamente una trasformazione isoterma e una trasformazione adiabatica reversibile di un gas perfetto. Quale delle due è l'adiabatica?
- 6 Un gas perfetto evolve in modo reversibile subendo prima un'espansione isoterma, poi un raffreddamento isobaro, poi una compressione adiabatica, infine un raffreddamento isobaro, tornando in definitiva nello stato iniziale. È possibile?
- 7 Un gas perfetto evolve reversibilmente subendo prima una compressione isoterma, poi un raffreddamento isobaro, poi un raffreddamento isocoro, infine un'espansione adiabatica. È possibile che lo stato finale coincida con quello iniziale?
- 8 Qual è il volume di una mole di gas perfetto a temperatura e pressione standard (0°C , 1 atm)?
- 9 Determinare la relazione tra i volumi di ossigeno e di idrogeno (pressione e temperatura uguali per i due gas) che prendono parte alla reazione di formazione dell'acqua.
- 10 Determinare quanti litri di idrogeno e quanti di ossigeno si combinano, a 0°C e 1 atm, per formare 54 g d'acqua.
- 11 Quante molecole sono contenute in 1 cm^3 d'aria a 0°C e 1 atm? E in 1 cm^3 di anidride carbonica?
- 12 La tecnica moderna consente di produrre un vuoto estremamente spinto: la pressione residua è dell'ordine del milionesimo di milionesimo di mmHg. Quante molecole ci sono ancora, in tali condizioni, in 1 cm^3 d'aria alle normali temperature? Ci si limiti a valutare l'ordine di grandezza.
- 13 Come varia la distanza media tra molecole di un gas perfetto se la temperatura assoluta raddoppia e la pressione aumenta di 16 volte?
- 14 Quante molecole ci sono in una goccia d'acqua del peso di 0,125 g?
- 15 Determinare la massa di una molecola di anidride carbonica.

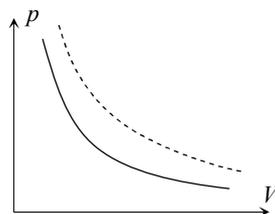


Fig. 8

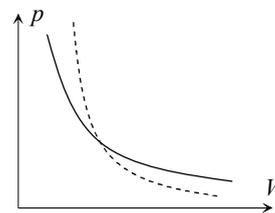


Fig. 9

- 16 Dalla dissociazione di x litri di ammoniaca ($2\text{NH}_3 = \text{N}_2 + 3\text{H}_2$) si sono ottenuti 20 litri di azoto e y litri di idrogeno. Sapendo che per i tre gas sono uguali pressione e temperatura, determinare x e y .
- 17 In termini di pressione e volume, l'equazione di una trasformazione adiabatica reversibile è, per un gas perfetto, $pV^\gamma = \text{cost.}$, dove γ è il cosiddetto coefficiente adiabatico. Si scrivano le analoghe equazioni di trasformazione in termini di temperatura e volume e in termini di pressione e temperatura.
- 18 Sotto quali condizioni l'equazione di Van der Waals si riduce all'equazione del gas perfetto?
- 19 Si chiarisca se, a parità di condizioni finali di pressione e temperatura, entrano in una stessa bombola più molecole di gas perfetto o più molecole di gas reale.

- 20 *Cinque moli di gas perfetto subiscono la trasformazione rappresentata in fig. 10, passando dallo stato 1 allo stato 2, in corrispondenza del quale la pressione è $p_2 = p_1/3$ e il volume è $V_2 = 3V_1$. Determinare la più elevata temperatura raggiunta dal gas durante la trasformazione.

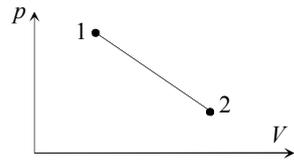


Fig. 10

- 21 *Un contenitore cilindro è diviso in tre scomparti (fig. 11) tramite due pistoni adiabatici che possono spostarsi senza attrito. Le tre sezioni del cilindro sono riempite con gas ideale: inizialmente le temperature nei tre scomparti sono uguali e i volumi sono rispettivamente V , $2V$ e $3V$. Determinare come cambia in percentuale il valore dei tre volumi se la temperatura Kelvin nella sezione intermedia viene aumentata del 60%, mentre la temperatura delle altre due sezioni viene mantenuta costante.

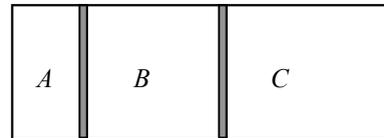


Fig. 11

RISPOSTE

- 1 In un diagramma di stato, un punto definisce un ben preciso valore della pressione e della temperatura: perciò, solo quando pressione e temperatura sono univocamente definite nell'ambito della massa gassosa, quando cioè il sistema è in uno stato di equilibrio, è possibile descriverne le condizioni fisiche mediante punti in un diagramma di stato. Le trasformazioni rappresentabili in un diagramma mediante linee sono le trasformazioni reversibili, puramente ideali, costituite da una successione continua di stati di equilibrio; ed anche le trasformazioni reali – denominate a volte *quasistatiche* – che si ritiene di poter schematizzare come reversibili.

- 2 L'isoterma e l'isobara: se si afferma che la temperatura o la pressione si mantengono costanti durante l'intera trasformazione, è implicito che temperatura e pressione sono in ogni istante univocamente definite nell'ambito del sistema, il quale quindi si trova sempre in uno stato di equilibrio. Il fatto invece che sia costante il volume (trasformazione isocora) o che non si verifichino scambi di calore (trasformazione adiabatica) non implica in alcun modo che la trasformazione sia così lenta da poter essere schematizzata come successione di stati di equilibrio.
- 3 Una molecola di idrogeno (H_2) pesa il doppio di un atomo di idrogeno: perciò una mole di idrogeno pesa 2 g.
 Una molecola di ossigeno (O_2) pesa $2 \times 16 = 32$ volte più dell'atomo di idrogeno, perciò una mole di ossigeno pesa 32 g.
 Una molecola di acqua (H_2O) pesa quanto $(2 \times 1) + 16 = 18$ atomi di idrogeno, perciò una mole d'acqua pesa 18 g.
 Una molecola di ammoniaca pesa quanto $14 + (3 \times 1) = 17$ atomi di idrogeno, perciò una mole d'ammoniaca pesa 17 g.
 Una molecola di anidride carbonica pesa quanto $12 + (2 \times 16) = 44$ atomi d'idrogeno, perciò una mole d'anidride carbonica pesa 44 g.
- 4 Per il gas B il volume è più grande a parità di pressione: il prodotto pV (costante per ipotesi per entrambi i gas, trattandosi di curve isoterme) è quindi più grande per il gas B . Dato che, per un gas perfetto, $pV = nRT$, nel gas B è più grande il numero n di moli, oppure la temperatura T , oppure entrambi. I dati non permettono di stabilire quale dei due gas sia più caldo.
- 5 L'adiabatica è la linea tratteggiata, che nel punto di intersezione presenta maggiore pendenza: se infatti il volume di un gas viene fatto diminuire senza una contemporanea sottrazione di calore, la sua temperatura aumenta^[9], e quindi il punto che ne rappresenta lo stato fisico in un diagramma p, V si sposta su isoterme via via «più calde» (più staccate dagli assi coordinati). La risposta varrebbe ovviamente anche nel caso di un gas reale.
- 6 Sì, come si riconosce subito dalla rappresentazione grafica del processo nel piano p, V . Si vede in fig. 12 che la linea $3 \rightarrow 4$ (riscaldamento adiabatico) deve in questo caso attraversare la linea $1 \rightarrow 2$ (espansione isoterma).

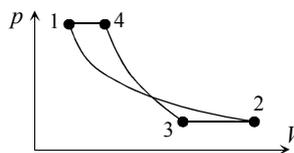


Fig. 12

⁹ Si supponga che il gas sia contenuto entro un contenitore cilindrico chiuso da un pistone mobile: se il pistone si sposta verso il gas, le molecole che colpiscono il pistone rimbalzano indietro con energia cinetica di traslazione maggiorata.