

# GAS PERFETTI

# E

# GAS REALI

Appunti del prof. **Nicola Santoro**

Redazione a cura di **Donato Mastroberti, Michela**

**Ostuni, Gianluca Scuccimarra**

**Classe IV Bs - Liceo Scientifico "G. Galilei" Potenza**

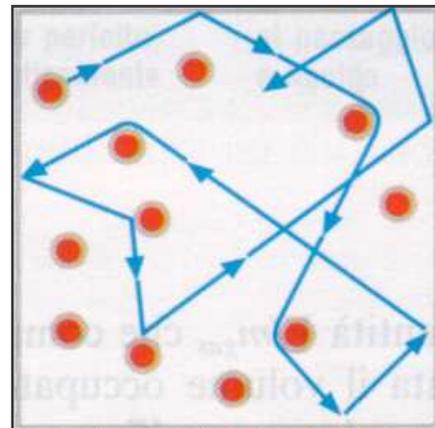
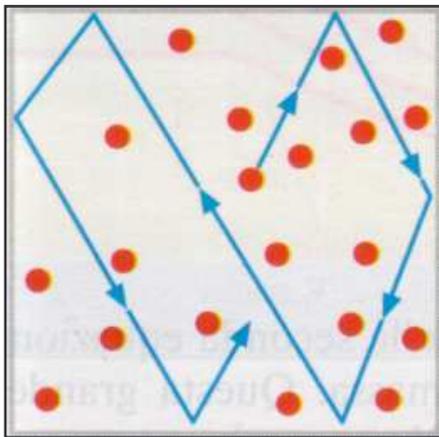
## INTRODUZIONE

La maggior parte dei gas esistenti in natura, che chiameremo **gas reali**, per valori della pressione e della temperatura non troppo diversi da quelli normali ( $p_0 = 1 \text{ atm}$ ,  $T_0 = 273 \text{ °K}$ ) con buona approssimazione obbediscono, col loro comportamento, a leggi assai semplici. Gli stati di equilibrio di un qualunque gas reale vengono caratterizzati, oltre che dalla massa e dal tipo di gas, dalla pressione  $p$ , dal volume  $V$  e dalla temperatura  $T$ .

## GAS PERFETTI

In un gas ad una temperatura non molto bassa, le distanze tra le molecole sono relativamente grandi, e le forze di interazione sono piuttosto deboli. Di conseguenza l'energia potenziale totale è molto minore (in valore assoluto) della somma delle energie cinetiche delle molecole. Le particelle di gas (molecole) si muovono, quindi, nel recipiente come se fossero quasi libere. Al limite, in un **gas** che chiameremo **perfetto** le forze tra le molecole sono così deboli che l'energia potenziale può essere trascurata rispetto all'energia cinetica totale. Si può dire che un gas si comporta come un gas perfetto quando l'energia interna è uguale alla somma delle energie cinetiche di tutte le sue molecole. Ciascuna molecola di questo gas

ideale, non essendo soggetta a forze da parte delle altre, si muove di moto rettilineo uniforme fino a quando non urta contro una parete del recipiente. Siccome il gas perfetto è, per ipotesi, molto rarefatto, gli urti tra molecole sono molto rari. Inoltre, si può dimostrare che gli urti impulsivi non cambiano in alcun modo le proprietà medie delle molecole del gas. Quindi possiamo immaginare che le molecole del gas perfetto non si urtano tra di loro.



In un gas reale, invece, oltre che con le pareti le molecole interagiscono anche tra di loro e vi sono sempre molecole che si trovano abbastanza vicine da sentire forze attrattive reciproche. In media, quindi, ogni molecola ha, oltre ad una energia cinetica positiva, anche una energia potenziale negativa. Si capisce così perché i gas reali, se sono sufficientemente rarefatti, tendono a comportarsi come gas perfetti. Quando la densità del gas è molto bassa, le molecole sono in media molto lontane tra loro e la probabilità che una di essa si trovi entro la sfera d'azione di un'altra è trascurabile. Il gas si comporta, quindi, come se le

forze di interazione tra le molecole non esistessero, cioè si comporta come un gas perfetto.

Come accennato nell'introduzione, per descrivere le proprietà di un gas, ci serviamo di tre grandezze fisiche fondamentali: il volume, la pressione e la temperatura. Per capire che relazione esiste tra di esse, studiamo come si comporta un gas quando teniamo fissa una di queste grandezze e lasciamo variare il valore delle altre due (leggi dei gas).

### LA LEGGE DI BOYLE (ISOTERMA = TEMPERATURA COSTANTE)

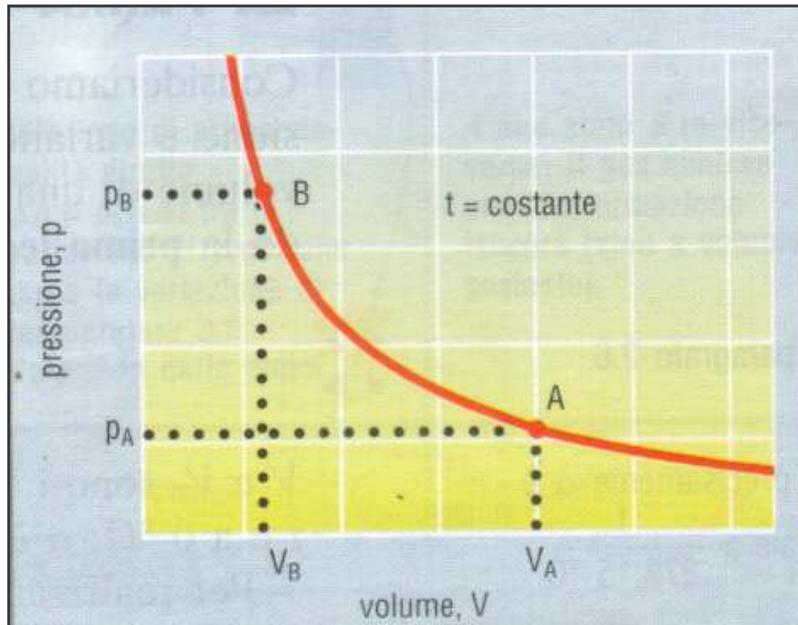
Mantenendo costante la temperatura, il volume di una data massa di gas è inversamente proporzionale alla pressione. E' questo il contenuto della **legge di Boyle**. Se con  $p$  indichiamo la pressione di un gas e con  $V$  il suo volume, la legge di Boyle si esprime con la formula:

$$pV = \text{cost.}$$

Oppure:

$$pV = p_0V_0 \quad \text{essendo } T = \text{cost.}$$

dove  $(p_0, V_0)$  rappresentano una coppia qualsiasi di valori del volume e della pressione, misurati contemporaneamente alla temperatura prescelta. Nella figura seguente è disegnato nel piano  $(p, V)$  di Clapeyron, il diagramma cartesiano (curva) che rappresenta la legge di Boyle .



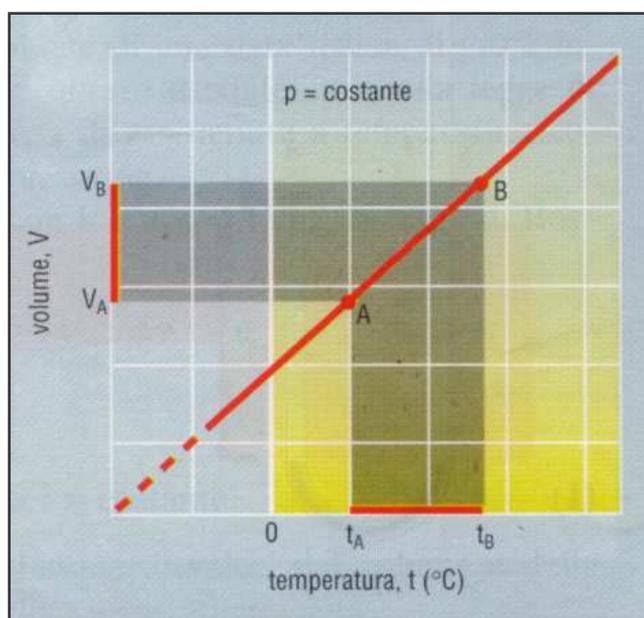
Il gas, mentre passa dallo stato A allo stato B, subisce una trasformazione isoterma, cioè una trasformazione a temperatura costante. La curva che risulta e che rappresenta la legge  $pV = \text{cost.}$ , è un ramo di iperbole equilatera.

### LA PRIMA LEGGE DI GAY-LUSSAC (ISOBARA = PRESSIONE COSTANTE)

Consideriamo ora un altro tipo di trasformazione, mantenendo costante la pressione e variando la temperatura (**trasformazione isobara**). Sappiamo già (unità sulla termometria) che il volume di una data massa di gas aumenta al crescere della temperatura secondo la prima legge di Gay-Lussac:

$$V = V_0(1 + a \cdot t) \quad \text{essendo } p = \text{cost.}$$

Dove  $V$  e  $V_0$  sono i volumi che il gas occupa rispettivamente alla temperatura (espressa in gradi Celsius)  $t$  e a  $0^\circ\text{C}$ ;  $a$  è una costante che per tutti i gas ha il valore di  $1/(273^\circ\text{C})$ .



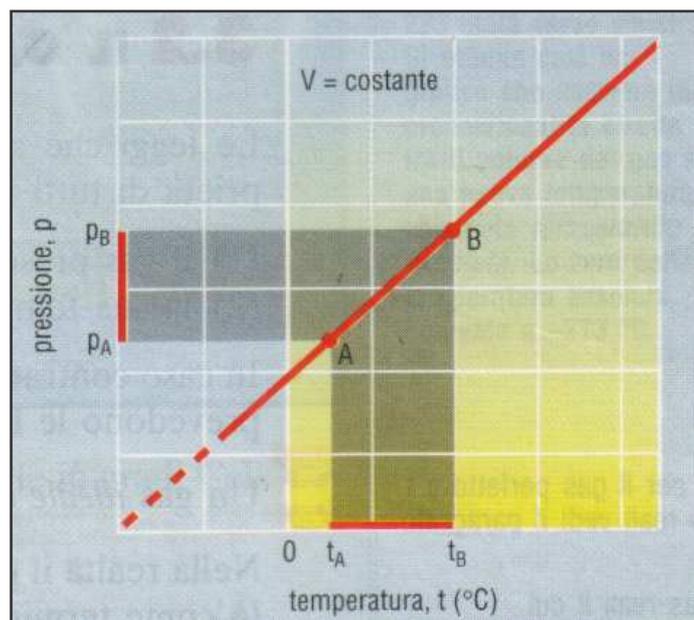
Il diagramma cartesiano è lineare e la curva che lo rappresenta è una retta, perché la variazione di volume è direttamente proporzionale alla variazione di temperatura.

## LA SECONDA LEGGE DI GAY-LUSSAC (ISOCORA = VOLUME COSTANTE)

Tenendo fisso il volume, all'aumentare della temperatura aumenta anche la pressione. Una trasformazione di questo tipo si chiama **isocora**, cioè una trasformazione a volume costante. La seconda legge di Gay-Lussac si esprime nella relazione:

$$p = p_0 (1 + a \cdot t) \quad \text{essendo } V = \text{cost.}$$

dove  $p$  e  $p_0$  sono rispettivamente le pressioni dei gas alla temperatura Celsius  $t$  e a  $0^\circ\text{C}$ . La forma dell'equazione (ed il valore della costante  $a$ ) è del tutto simile alla prima legge di Gay-Lussac, con ovvio significato delle grandezze coinvolte.



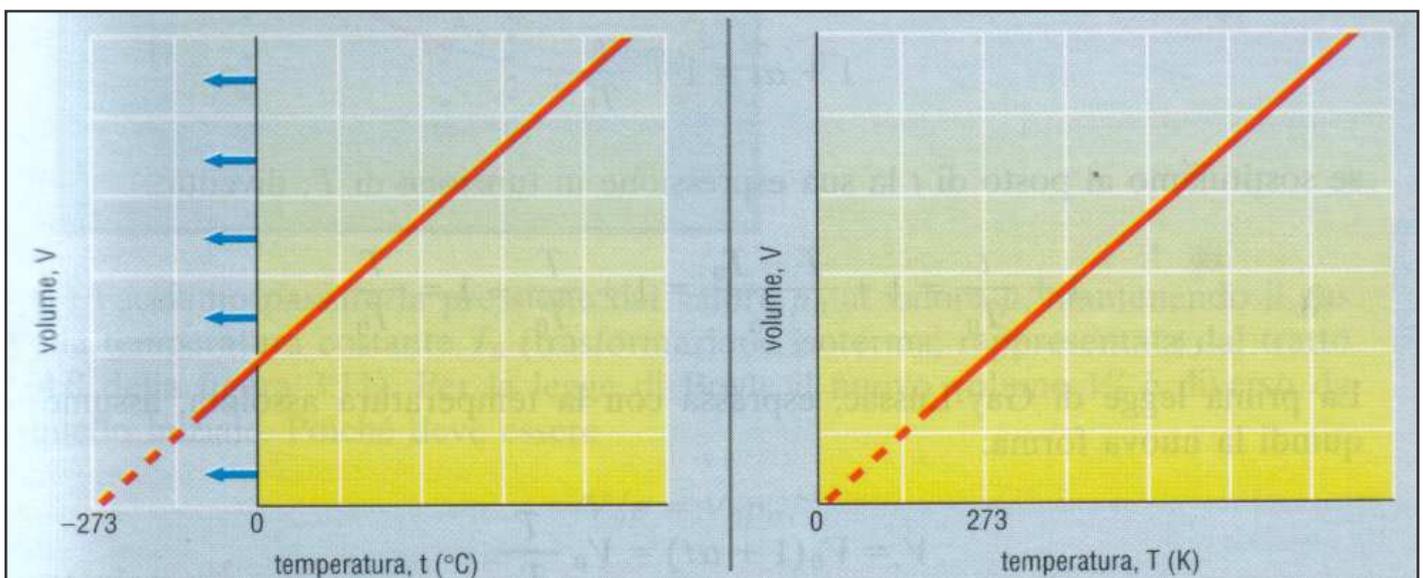
Il diagramma cartesiano (curva) è nuovamente una retta perché la variazione di pressione è direttamente proporzionale alla variazione di temperatura.

## L'EQUAZIONE DI STATO DEI GAS PERFETTI

La legge di Boyle e le due leggi di Gay-Lussac possono essere sintetizzate in un'unica relazione, che si chiama **equazione di stato dei gas perfetti**.

Essa stabilisce un legame tra le tre grandezze che caratterizzano lo stato di equilibrio di un gas: la pressione, il volume e la temperatura.

Per ricavare l'equazione di stato occorre, innanzitutto, scrivere in modo un po' diverso la prima legge di Gay-Lussac: spostiamo verso sinistra l'asse verticale dei volumi fino ad arrivare sul punto in cui la retta interseca l'asse orizzontale delle temperature (ciò equivale ad effettuare una traslazione del sistema di riferimento).



Questa operazione non intacca il significato della legge. Equivale semplicemente a cambiare la scala delle temperature. Lo zero della nuova scala corrisponde a  $-273^{\circ}\text{C}$ .

Le temperature espresse nella nuova scala si ottengono da quelle in gradi Celsius sommando a queste ultime il numero 273:

$$T = t + 273$$

Dove  $T$  e  $t$  indicano rispettivamente le temperature espresse nella nuova scala e quelle in gradi Celsius. Per passare dalla nuova alla vecchia scala si usa invece la formula inversa:

$$t = T - 273$$

La temperatura  $T$  che abbiamo ora definito si chiama temperatura assoluta. La sua unità di misura è il grado kelvin ( $^{\circ}\text{K}$ ), che ha un valore uguale al grado Celsius. Il kelvin è l'unità di misura della temperatura nel Sistema Internazionale.

Espressa nella nuova scala la prima legge di Gay-Lussac assume una forma più semplice. Il binomio

$$1 + \alpha t = 1 + \frac{t}{273}$$

diventa, sostituendo al posto di  $t$  la sua espressione in funzione di  $T$ :

$$1 + \frac{t}{273} = 1 + \frac{T-273}{273} = \frac{273+T-273}{273} = \frac{T}{273}$$

La prima legge di Gay-Lussac, espressa con la temperatura assoluta, assume quindi la nuova forma

$$V_t = V_0(1 + \alpha t) = V_0 \frac{T}{273}$$

cioè

$$V_t = \frac{V_0}{273} T$$

Ricaviamo ora l'equazione di stato dei gas perfetti. Consideriamo una massa di gas che si trova alla temperatura di 273 °K (cioè a 0°C) ed è sottoposta alla pressione  $P_0$ . In queste condizioni essa occupa un volume che chiamiamo  $V_0$ . Sottoponiamo la massa di gas a due trasformazioni:

1. Aumentiamo la pressione dal valore  $p_0$  al valore  $P$ , mantenendo il gas alla temperatura costante di 273 °K. Per la legge di Boyle il nuovo volume  $V_0'$  è più piccolo di quello iniziale. Poiché deve essere

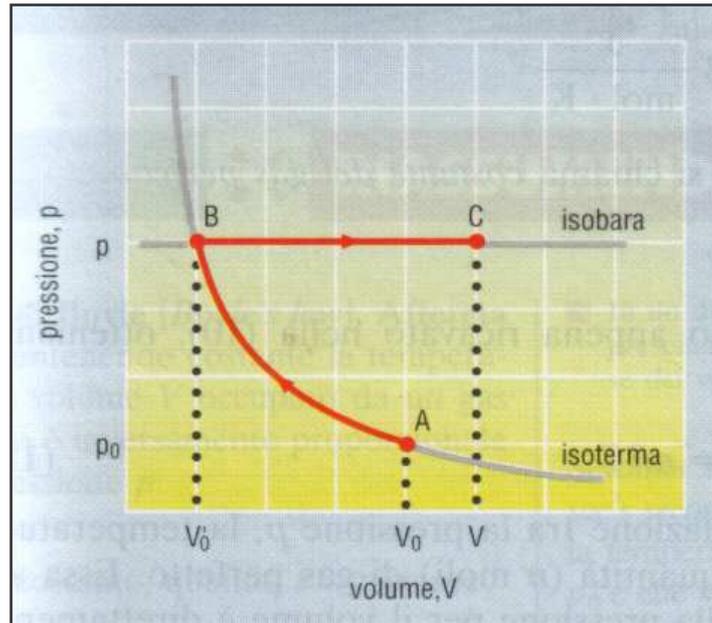
$$V_0' p = V_0 p_0$$

otteniamo:

$$V_0' = \frac{V_0 p_0}{p}$$

2. Aumentiamo la temperatura da 273 °K a un nuovo valore che indichiamo con  $T$  (per esempio,  $T = 300$  °K), mantenendo il gas alla pressione costante  $p$  (trasformazione isobara). Per la prima legge di Gay-Lussac il nuovo volume  $V$  è più grande di  $V_0'$ :

$$V = \frac{V_0'}{T_0} T$$



Sostituendo al posto di  $V_0'$  l'espressione che abbiamo trovato applicando la legge di Boyle, otteniamo:

$$V = \frac{V_0 p_0}{p} T$$

$$V = \frac{V_0 p_0}{T_0 p} T$$

Moltiplicando per  $p$  i due membri dell'equazione si ha

$$pV = \frac{V_0 p_0}{T_0} T$$

La quantità  $\frac{V_0 p_0}{T_0}$  è una costante del gas ed è proporzionale alla quantità di gas considerata perché, fissate  $p_0$  e  $T_0$ , il volume  $V_0$  è proporzionale alla quantità di gas, quindi anche al numero  $n$  di moli del gas. Si può dunque porre (indicando con  $R$  un valore costante, valido per tutti i gas perfetti):

$$nR = \frac{V_0 p_0}{T_0}$$

dove  $R = 8,3143 \frac{J}{mol \cdot ^\circ K}$ . Pertanto l'equazione di stato dei gas perfetti si può scrivere nella forma nota:

$$pV = nRT$$

## L'EQUAZIONE DI STATO DI VAN DER WAALS PER I GAS REALI

Il comportamento di un gas perfetto è descritto dall'equazione di stato

$$pV = nRT$$

Però questa equazione non descrive più il suo comportamento quando la densità del gas diventa troppo elevata.

Innanzitutto quando il gas non è molto rarefatto, sono importanti le interazioni tra le molecole che lo compongono. In secondo luogo ogni molecola di un gas occupa un certo volume che, pur essendo piccolo, non è nullo.

Quando il gas è rarefatto, il volume totale occupato dalle molecole è molto minore dello spazio totale a disposizione e quindi il suo effetto è trascurabile. Ma quando la densità del gas cresce questo non è più vero ed

è chiaro che il gas non si comporta più come un gas perfetto: le molecole hanno dimensioni proprie e non possono più muoversi in tutto lo spazio, ma soltanto nel volume lasciato libero dalle altre molecole.

Vogliamo scrivere un'equazione di stato che, tenendo conto di queste due osservazioni, sia valida per i gas reali. Per scriverla nella maniera più semplice, iniziamo con il trovare una forma alternativa, ma equivalente, della legge di stato dei gas perfetti.

Se  $m_{gas}$  è la massa totale del gas in esame e  $M$  è la massa di una mole dello stesso gas, il numero di moli è dato dalla frazione

$$n = \frac{m_{gas}}{M}$$

Se sostituiamo  $\frac{m_{gas}}{M}$  al posto di  $n$  nell'equazione del gas perfetto, troviamo

$$pV = \frac{m_{gas}}{M} RT$$

Da cui

$$p \frac{V}{m_{gas}} = \frac{R}{M} T$$

La quantità  $\frac{V}{m_{gas}}$  che compare al primo membro della seconda equazione rappresenta il volume occupato dal gas per unità di massa. Questa grandezza si chiama volume specifico e si indica con il simbolo  $V_s$ .

E' facile riconoscere che il volume specifico non è altro che l'inverso della densità  $\rho$  del gas, definita come

$$\rho = \frac{m_{gas}}{V}$$

Tenendo conto di tutto ciò, l'equazione di stato del gas perfetto può essere riscritta come

$$pV_s = \frac{R}{M}T$$

Il fisico olandese Jhoannes Van der Waals (1837-1923) propose di modificare questa espressione, in modo che valesse anche per i gas reali nel seguente modo

1. Al volume specifico di un gas occorre sottrarre un termine  $b$  (chiamato **covolume**) che tiene conto dello spazio occupato dalle molecole stesse del gas;
2. Alla pressione del gas occorre aggiungere un contributo  $a\rho^2$  che descrive l'effetto delle interazioni reciproche delle molecole.

Come mai la pressione aggiuntiva è direttamente proporzionale al quadrato della densità  $\rho$ ?

In generale, in un sistema fisico qualunque, il numero di urti è direttamente proporzionale sia al numero di proiettili lanciati sia al numero dei bersagli a disposizione. Ma in un gas ogni molecola è contemporaneamente un proiettile (che colpisce le altre) e un bersaglio (che è colpito). Quindi il numero di interazione è direttamente proporzionale a  $\rho$  (proiettili)  $\times$   $\rho$  (bersagli) cioè a  $\rho^2$ .

Il termine  $a\rho^2$  può essere scritto in funzione del volume specifico  $V_s$  come

$$a\rho^2 = a \left( \frac{m_{gas}}{V} \right)^2 = \frac{a}{V_s^2}$$

In questo modo l'equazione di stato di Van der Waals per i gas reali assume la forma

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

I parametri (positivi)  $a$  e  $b$  dipendono dal particolare tipo di gas reale che si considera. Quando il gas è rarefatto,  $b$  è molto più piccolo di  $V_s$  e la pressione aggiuntiva  $\frac{a}{V_s^2}$  è molto minore di  $p$ . In tal caso  $a$  e  $b$  si possono trascurare e si ottiene di nuovo l'equazione di stato del gas perfetto.

#### BIBLIOGRAFIA

S. ROSATI *Fisica generale*, Ambrosiana, Milano, 1982;

U. AMALDI *Fisica: idee ed esperimenti*, Zanichelli, Bologna, 2002.

## ESPERIENZA DI LABORATORIO

BREVE DESCRIZIONE: Abbiamo verificato sperimentalmente la Legge di Boyle servendoci di un manometro, all'interno del quale abbiamo inserito man mano del mercurio per far variare la pressione, tappando una delle due estremità dello strumento affinché non variasse il volume d'aria (il nostro gas) in esso contenuto. La temperatura, come enuncia la legge da dimostrare, deve rimanere costante: così per semplicità abbiamo considerato quella dell'ambiente.

RICHIAMI TEORICI: La legge di Boyle enuncia che in un gas a temperatura costante volume e pressione sono inversamente proporzionali ( $p \cdot V = p' \cdot V'$ ), però, poiché la superficie di base del tubo cilindrico del manometro contenente il mercurio rimane invariata, nel calcolo del volume abbiamo trascurato tale misura tenendo conto solo dell'altezza e delle sue variazioni.

DESCRIZIONE DELL'APPARATO SPERIMENTALE: manometro (portata di 40 cm e sensibilità di 1 mm): uno strumento che serve a misurare la pressione, costituito da un tubo ad U con un braccio chiuso e uno aperto, parzialmente riempito di mercurio. La pressione viene applicata a un lato del tubo, mentre sull'altro lato, cioè quello chiuso mediante un tappo, è presente la pressione di riferimento (quella atmosferica). La differenza nel livello del liquido rappresenta la pressione applicata ed inoltre tale

differenza è proporzionale al dislivello dell'altezza che il mercurio raggiunge. Dalle varie misurazioni effettuate abbiamo ottenuto i seguenti dati sperimentali, elaborati successivamente mediante la legge di Boyle:

DATI SPERIMENTALI			ELABORAZIONE DATI
N° Prova	Pressione (cm di Hg)	Altezza (cm)	$p \cdot V$
1	68.7	33.4	2294.00
2	70.1	33.0	2313.30
3	71.1	32.7	2324.97
4	72.4	32.2	2331.28
5	73.9	31.7	2342.63
6	76.5	30.8	2356.20
7	79.5	29.9	2377.05

COMMENTI: Com'è possibile notare dalla tabella, il prodotto  $p \cdot V$  rimane approssimativamente costante (non è costante come enuncia la legge di Boyle); ma in realtà, possiamo ritenere la legge (sperimentalmente) verificata, perché i dati sperimentali della pressione e dell'altezza sono entrambi affetti da un errore sistematico, dovuto alla mancanza di un'adeguata precisione nella lettura dei valori sulla scala graduata del manometro. Inoltre l'errore sistematico è dovuto anche alla presenza nel recipiente di vapori di mercurio la cui pressione può falsare la misura.