



asdf

I GAS REALI

12 December 2011

Premessa all'articolo

L'intento di questo articolo è di trattare "in via panoramica" l'argomento dei **gas reali** unendosi agli argomenti già trattati della [pressione dei gas](#), della [temperatura dei gas](#) e della [legge dei gas ideali](#).

Introduzione

Abbiamo per l'appunto parlato nel [seguente articolo](#) della **legge dei gas ideali** che ricordiamo essere :

$$PV = nRT \ .$$

Essa è un particolare esempio di **equazione di stato** che mette cioè in relazione **pressione, temperatura, numero di moli e volume** di un sistema. L'utilizzo delle equazioni di stato è importante sia per i gas ideali che per quelli reali nonché per liquidi e solidi.

Parliamo nello specifico dei **gas reali**.

Le "deviazioni" dai gas ideali cominciano a "farsi sentire". Vediamole insieme.

I gas reali "rispettano" l'equazione di stato dei gas ideali solo **a densità sufficientemente basse**. Inoltre la legge di Boyle che ricordiamo essere $PV = C$ **non è più valida ad alte pressioni**, mentre la legge di Charles ($V \propto T$) **a basse temperature inizia a non essere più valida**.

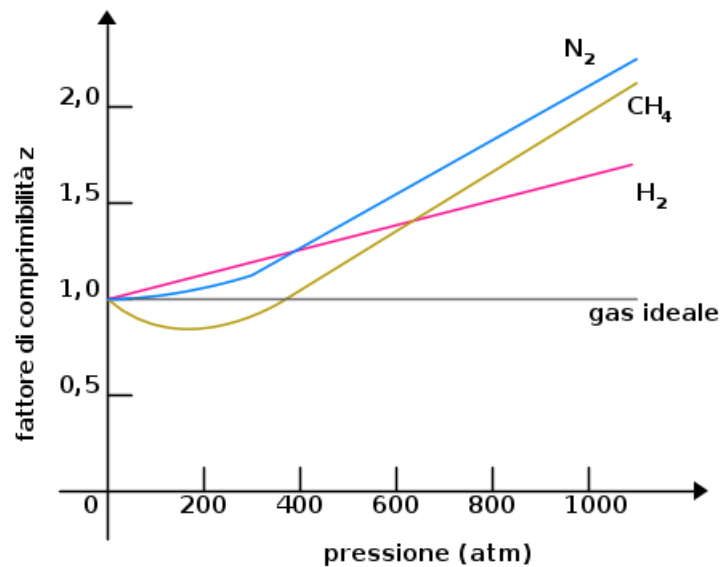
Le deviazioni compaiono anche per l'ipotesi di Avogadro quando si parla di gas reali **a pressioni moderate**. A pressione atmosferica le legge dei gas ideali è valida per la maggior parte dei gas ma vi sono deviazioni (dell' **1 - 2 %**) per alcune molecole polari:

E' possibile rilevare tali deviazioni? La risposta è sì e un modo indubbiamente semplice per farlo è il calcolo del **fattore di comprimibilità z** dai dati sperimentali **P - V - T**:

$$z = \frac{PV}{nRT} .$$

Quando $z \neq 1$ **non è più valida la legge dei gas ideali** ed occorre **un'equazione di stato più "accurata"**.

A titolo di esempio riportiamo nel seguente diagramma i comportamenti di alcuni gas reali a **25 ° C** mettendo in relazione il fattore di comprimibilità e la pressione:



Equazione di stato di van der Waals

Uno dei principali "miglioramenti" dell'equazione di stato dei gas ideali fu proposta nel **1873** dal fisico olandese **Johannes van der Waals**.



Johannes van der Waals

L'**equazione di stato di van der Waals** è:

$$\left(P + a \frac{n^2}{V^2}\right) (V - nb) = nRT \quad (1)$$

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - a \frac{n^2}{V^2} \quad (2)$$

Per avere tale equazione bisogna apportare due modifiche alla legge dei gas ideali che **ignora le interazioni tra le molecole**. Bisogna infatti descrivere **gli effetti delle forze che agiscono tra le molecole e che sono repulsive a brevi distanze e attrattive a grandi distanze**.

La pressione è determinata dal prodotto tra la quantità di moto trasferita alla parete del recipiente da ogni collisione e il numero delle collisioni al secondo. E quindi è necessario riuscire a capire come la frequenza delle collisioni per un gas reale rispetto ad uno ideale sia modificata dalle forze attrattive e repulsive.

Possiamo dire che **a causa delle forze repulsive**, le molecole non possono occupare la stessa posizione nello stesso istante e quindi esse escludono altre molecole dal

volume che occupano e quindi il volume che è effettivamente disponibile per una data molecola è pari non a V , ma a $V - nb$ dove b è una costante che esprime il **volume escluso** per ogni mole di molecole.

Questo effetto provoca un allontanamento delle molecole e un conseguente aumento del numero di collisioni contro la parete del recipiente.

Il risultato è che la pressione è maggiore di quella del gas ideale come è evidenziato nella (1).

Le forze attrattive tendono a mantenere insieme molecole a coppie o a gruppi; queste "tendenze" all'aggregazione riducono il numero effettivo di molecole indipendenti nel gas e riduce la frequenza delle collisioni con le pareti del recipiente. Un numero minore di collisioni con le pareti riduce la pressione rispetto a quanto previsto per il gas ideale.

Van der Waals capì che questo effetto, dato che dipende dalle coppie di molecole, è proporzionale al quadrato del numero di molecole per unità di volume (N^2/V^2) e quindi a n^2/V^2 .

Rispetto al gas ideale l'attrazione tra le molecole riduce la pressione di una quantità pari a $a(n^2/V^2)$ dove a è una costante positiva che dipende dalla intensità delle forze attrattive.

Tale effetto origina il secondo termine della (2).

Le costanti **a** e **b** si ottengono dal confronto con i dati sperimentali **P - V - T** per mezzo delle equazioni (1) o (2). Le unità di misura di queste costanti sono:

$$a : \text{atm L}^2 \text{ mol}^{-2}$$

$$b : \text{L mol}^{-1}$$

quando **R** è misurata in

$$\text{L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} .$$

Nella tabella di seguito sono elencati **i valori delle costanti di van der Waals di alcuni gas**:

Gas	a (atm L ² mol ⁻²)	b (L mol ⁻¹)
ammoniaca	4,170	0,03707

argo	1,345	0,03219
biossido di carbonio	3,592	0,04267
idrogeno	0,2444	0,02661
metano	2,253	0,04278
azoto	5,284	0,04424

Per **valutare gli effetti dei due parametri** nell'equazione di stato di van der Waals possiamo ricavare proprio da tale equazione il fattore di comprimibilità:

$$z = \frac{PV}{nRT} = \frac{V}{V - nb} - \frac{a}{RT} \frac{n}{V} = \frac{1}{1 - \frac{bn}{V}} - \frac{a}{RT} \frac{n}{V} \quad .$$

Le forze repulsive (**tramite b**) tendono a far avvicinare **z** al valore di 1, mentre quelle attrattive (**tramite a**) lo riducono.

Un piccolo esempio numerico

Un campione consiste in 8,00 kg di azoto gassoso racchiusi in un recipiente di 100 L alla temperatura di 300°C.

1. Quale è la pressione del gas ottenuta con l'equazione di stato di van der Waals?
2. Quale è la pressione che si otterrebbe con l'equazione di stato dei gas ideali?

La massa molare del campione di azoto, cioè N_2 , è pari a 28 g mol^{-1} .

Abbiamo:

- $n = \frac{8,00 \times 10^3 \text{ g}}{28,0 \text{ g mol}^{-1}} = 286 \text{ mol}$;
- temperatura in kelvin : $T = 300 + 273 = 573 \text{ K}$;
- volume: $V = 100 \text{ L}$.

Considerando $R = 0,08206 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ e le costanti di van der Waals dell'azoto nella tabella di cui sopra si calcola una pressione:

$$P = 151 - 11 = 140 \text{ atm} \quad .$$

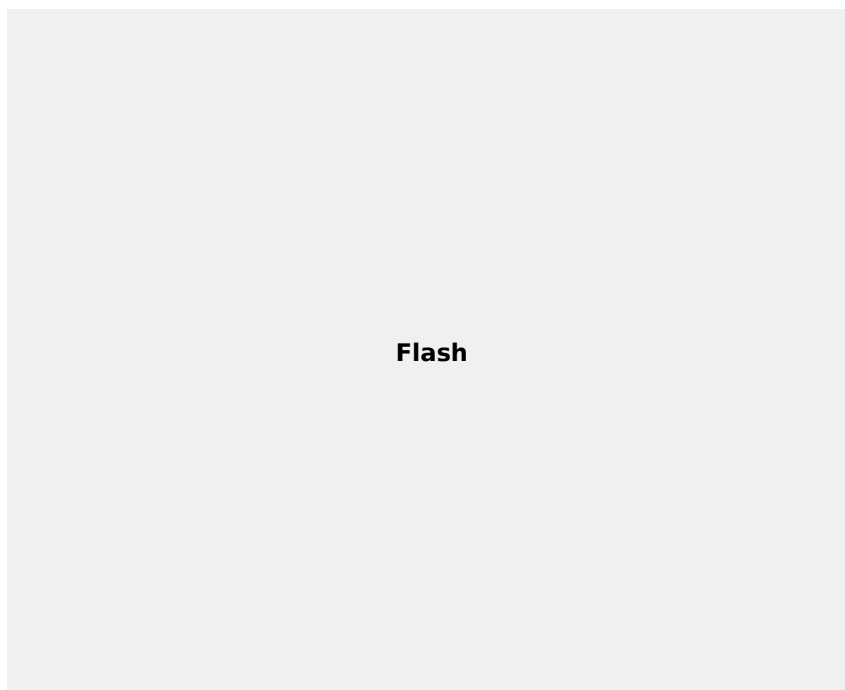
Con la legge dei gas ideali, invece, si avrebbe:

$$P = 134 \text{ atm} .$$

Questo semplice esempio mostra l'entità della deviazione della legge dei gas ideali a pressioni alte.

Per approfondire

Per approfondire l'argomento dell'equazione di stato di van der Waals, vi segnalo il video seguente:



Bibliografia

Chimica moderna - Oxtoby, Gillis, Campion.

Estratto da "<http://www.electroyou.it/mediawiki/index.php?title=UsersPages:Asdf:i-gas-reali-e-le-forze-intermolecolari>"