

11 LEGGI DEI GAS

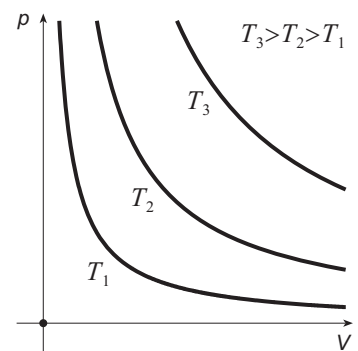
Per gas si intende un fluido privo di forma o volume proprio e facilmente comprimibile in modo da conseguire notevoli variazioni di pressione e densità. Le variabili termodinamiche più appropriate per caratterizzare lo stato termodinamico e le eventuali trasformazioni di un gas racchiuso in un contenitore sono, per piccoli volumi del contenitore, la pressione, il volume e la temperatura. Se il volume del contenitore cambia, ad esempio perché una parete è mobile, il gas può anche scambiare lavoro con l'ambiente esterno; inoltre, se le pareti del contenitore sono conduttrici può anche aversi uno scambio di calore con l'ambiente esterno. Quindi a seconda se le pareti del contenitore sono fisse o mobili e sono adiabatiche o conduttrici il gas può compiere trasformazioni in cui scambia lavoro, calore o entrambi con l'ambiente esterno. Tali interazioni obbediscono al primo principio della termodinamica. L'equazione di stato che correla tra loro le variabili che descrivono lo stato termodinamico del gas risulta generalmente molto complessa. Tuttavia nelle ipotesi in cui la temperatura del gas non sia eccessivamente bassa (in modo che il gas non condensi nella sua fase liquida), o troppo alta, e che la pressione sia bassa, l'equazione di stato è molto semplice. Un gas con tali caratteristiche è detto *gas ideale*. Naturalmente un gas ideale non esiste in natura ma tale concetto risulta nondimeno utile poiché i gas reali si comportano, a basse pressioni, come un gas ideale. A livello microscopico il gas ideale è caratterizzato da specifiche proprietà delle molecole costituenti e delle interazioni sia mutue che col contenitore.

11.1 Le leggi dei gas ideali

Consideriamo un gas ideale in equilibrio termodinamico alla pressione p_1 , contenuto in un volume V_1 alla temperatura T_1 . Supponiamo di variare il volume del recipiente da V_1 a V_2 , mantenendo costante la temperatura; allora la pressione finale p_2 del gas soddisfa la relazione:

$$p_2V_2 = p_1V_1. \quad (T_2 = T_1)$$

Tale legge, scoperta sperimentalmente da R. Boyle nel 1660, afferma che, se la temperatura di un gas viene mantenuta costante, il volume del gas varia in proporzione inversa alla pressione. La *legge di Boyle* può essere rappresentata graficamente in un piano in cui sull'asse delle ascisse è riportato il volume del gas e sull'asse delle ordinate la sua pressione (*piano di Clapeyron*). In tale piano il luogo dei punti che rappresentano gli stati di equilibrio di un gas ad una data temperatura è costituito da un ramo di iperbole equilatera. Siccome una trasformazione in cui la temperatura è mantenuta costante prende il nome di isoterma, le iperboli che rappresentano la legge di Boyle nel piano di Clapeyron, sono dette *isoterme del gas ideale*.

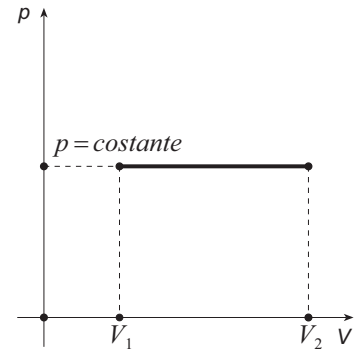


Consideriamo un gas in equilibrio termico con una sorgente alla temperatura T_C , dove T_C è espressa in $^{\circ}C$, contenuto in un recipiente di volume V dotato di una parete mobile, in modo da conseguire sempre l'equilibrio meccanico con l'ambiente esterno, ossia pressione interna uguale alla pressione esterna che assumiamo costante. Se in queste condizioni si fa variare la temperatura

T_C , consentendo al gas di raggiungere ogni volta l'equilibrio termico, si trova che il volume varia con la temperatura T_C secondo la legge:

$$V = V_0(1 + \alpha T_C).$$

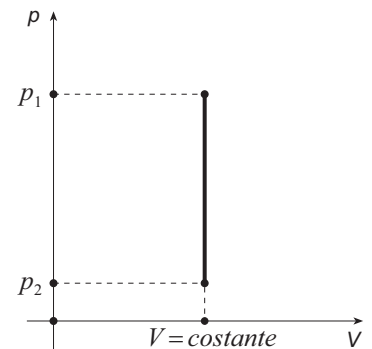
dove V_0 è il volume del gas per $T_C = 0^\circ\text{C}$ e il coefficiente α , pari a $(1/V_0)dV/dT_C$, detto *coefficiente di dilatazione del gas*, è una quantità poco dipendente dal tipo di gas. Una trasformazione in cui la pressione è mantenuta costante è detta *isobara* ed è rappresentata nel piano di Clapeyron da un segmento di retta parallelo all'asse orizzontale. La relazione precedente prende il nome di *legge isobara di Volta - Gay Lussac*.



Consideriamo un gas racchiuso in un contenitore di volume V , privo di pareti mobili. Misurando la pressione all'interno del gas, quando questo è in equilibrio termico con diverse sorgenti di calore, si trova che la pressione varia con la temperatura T_C secondo la legge:

$$p = p_0(1 + \beta T_C),$$

dove p_0 è la pressione del gas per $T_C = 0^\circ\text{C}$ e il coefficiente β , pari a $(1/p_0)dp/dT_C$, è una quantità poco dipendente dal tipo di gas. Una trasformazione in cui il volume è mantenuto costante è detta *isocora* ed è rappresentata nel piano di Clapeyron da un segmento di retta parallelo all'asse verticale. La relazione precedente prende il nome di *legge isocora di Volta - Gay Lussac*.



Per tutti i gas risulta, nel limite del gas ideale di bassa pressione ed alta temperatura:

$$\lim_{p \rightarrow 0} \alpha = \lim_{p \rightarrow 0} \beta \approx (0.0036611 \pm 0.0000003)^\circ\text{C}^{-1} \approx \frac{1}{(273.15 \pm 0.02)^\circ\text{C}}$$

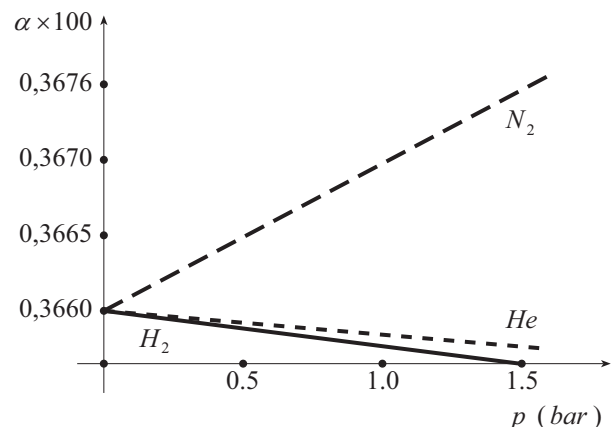
Questa caratteristica suggerisce di scegliere lo zero della scala di temperatura, anziché in maniera arbitraria, come avviene per la scala centigrada, in modo tale che esso sia opportunamente legato alle proprietà dei gas ideali in modo da consentire di esprimere nella maniera più semplice le loro leggi. Questo è quanto si ottiene fissando lo zero della scala Kelvin alla temperatura di -273.15°C . Posto allora:

$$T = T_C + 273.15,$$

ovvero:

$$T = T_C + \frac{1}{\alpha} = T_C + \frac{1}{\beta},$$

siccome nel limite di gas ideale $\alpha = \beta$, le leggi di Volta - Gay Lussac si scrivono:

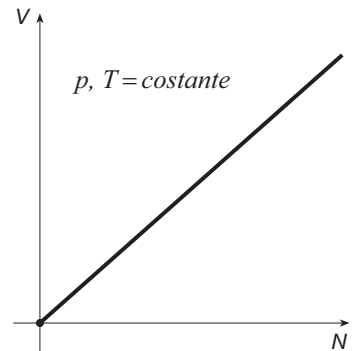


$$V = V_0 \alpha \left(\frac{1}{\alpha} + T_C \right) = V_0 \alpha T, \quad (11.1)$$

$$p = p_0 \alpha \left(\frac{1}{\alpha} + T_C \right) = p_0 \alpha T, \quad (11.2)$$

in cui la temperatura T è espressa in Kelvin. Si ribadisce che queste relazioni non mantengono la loro validità a temperature prossime allo zero, siccome prima di raggiungere tali temperature i gas cessano di comportarsi come gas ideali, cessando di esistere in quanto tali perché soggetti a transizioni di fase che li portano nello stato liquido o in quello solido.

Consideriamo un gas in equilibrio termico con una sorgente ad una certa temperatura, racchiuso in un recipiente dotato di una parete mobile in modo da avere sempre l'equilibrio meccanico con l'ambiente esterno, per cui la pressione interna al contenitore si mantiene sempre uguale a quella esterna che si ritiene costante. In queste condizioni di temperatura e di pressione costante si varia la quantità di gas presente nel recipiente registrandone il volume V . Nota la massa del gas contenuto e nota la massa molecolare, dal rapporto tra queste due quantità è possibile stabilire il numero N di molecole di gas presenti nel recipiente. Ciò che si osserva è quanto mostrato nel grafico di figura, ossia esiste una relazione di proporzionalità diretta tra il volume V e il numero N di molecole del gas, cioè il volume aumenta linearmente all'aumentare del numero di molecole. Inoltre si osserva che sostituendo il gas nel recipiente con un numero uguale di molecole di un gas differente, alla stessa pressione e temperatura, il nuovo gas occupa lo stesso volume. Questo risultato prende il nome di *legge di Avogadro* e stabilisce che volumi uguali di gas diversi contengono lo stesso numero di molecole. Il numero N di molecole contenute in una massa M di gas è pari al rapporto:



$$N = \frac{M}{m}, \quad (11.3)$$

dove m è la massa di ciascuna molecola che compone il gas. La massa m è pari al prodotto della *massa molecolare* A per l'*unità di massa atomica* m_{amu} che, convenzionalmente, è 1/12 di quella dell'atomo di carbonio e vale:

$$m_{amu} \equiv 1.6604 \times 10^{-27} \text{ kg},$$

così:

$$m = A m_{amu}.$$

Pertanto, sostituendo nella relazione (11.3) si ottiene:

$$N = \frac{M}{m} = \frac{M}{A m_{amu}} = \frac{1}{m_{amu}} \frac{M}{A}. \quad (11.4)$$

Se consideriamo una massa M numericamente pari ad A , espressa in grammi, ovvero:

$$M = A \times 1 \text{ g},$$

quantità che viene denominata *mole* (e si indica col simbolo *mol*), dalla (11.4) risulta:

$$N = \frac{1}{m_{amu}} \frac{A \times 1g}{A} = \frac{1}{1.6604 \times 10^{-27} kg} 1g = 6.0221 \times 10^{23},$$

ovvero in una mole di sostanza ci sono 6.0221×10^{23} molecole. La quantità:

$$N_A = 6.0221 \times 10^{23} \frac{\text{molecole}}{\text{mol}}$$

prende il nome di *numero di Avogadro*. Si noti che in una massa M pari al peso molecolare espresso in kilogrammi ci sono 6.0221×10^{26} molecole, per cui il numero di Avogadro vale anche 6.0221×10^{26} molecole/kmol. Siccome il numero di molecole per mole di un qualsiasi gas è pari a N_A , dalla legge di Avogadro segue che una mole di qualsiasi gas ad una certa pressione e temperatura occupa sempre lo stesso volume. In particolare, alla pressione¹ $p_0 = 101.325 \text{ kPa}$ ed alla temperatura $T_0 = 273.15 \text{ K}$ (corrispondente a 0°C), tale volume per unità di mole vale:

$$V_m = 0,022414 \frac{m^3}{mol} = 22.414 \frac{l}{mol};$$

questa grandezza è detta *volume molare*. Quindi n moli di gas occupano un volume V_0 pari a nV_m nelle condizioni di pressione e temperatura specificate (101.325 kPa , 0°C).

Esempio: Per stabilire il peso di una mole di un elemento è sufficiente valutare il peso atomico dell'elemento espresso in grammi, così, ad esempio, una mole di idrogeno atomico, che ha peso atomico $A_H = 1.008$, ha una massa M_H pari a 1.008 g ; naturalmente la massa di n moli di idrogeno vale nM_H . Se la sostanza è un composto, ovvero un aggregato di atomi diversi, occorre stabilire inizialmente il peso molecolare, cioè la somma dei pesi atomici dei componenti, pesata con il numero di atomi di ciascun elemento componente. Ad esempio, per il gas CO_2 , il carbonio ha $A_C = 12,00$ e l'ossigeno $A_O = 16,00$, allora il peso molecolare è:

$$A_{CO_2} = A_C + 2A_O = 44.00$$

così una mole di CO_2 corrisponde a:

$$M_{CO_2} = A_{CO_2} \cdot 1g = 44,00g.$$

Consideriamo il gas butano, la cui formula è C_4H_{10} , allora il peso molecolare è:

$$A_{C_4H_{10}} = 4A_C + 10A_H = 58.08$$

per cui una mole di butano ha una massa:

$$M_{C_4H_{10}} = A_{C_4H_{10}} \cdot 1g = 58.08g$$

¹ Questa pressione corrisponde alla pressione atmosferica di una colonna d'aria al livello del mare, alla temperatura di 0°C ed alla latitudine di 45° e viene convenzionalmente chiamata *atmosfera standard* e si indica con *atm*.

11.2 Equazione di stato del gas ideale

Consideriamo n moli di un gas alla pressione di 101.325 kPa ed alla temperatura T_0 di $T_0 = 273.15 \text{ K}$; per quanto visto esse occupano un volume V_0 pari a nV_m . Se, mantenendo costante il volume, la temperatura viene portata al valore T , dalla relazione (11.2) segue:

$$p(T) = p_0 \alpha T;$$

moltiplicando ambo i membri per V_0 , dalla relazione (11.1) si ha:

$$p(T)V_0 = p_0V_0\alpha T = p_0V(T).$$

Le variabili termodinamiche $p(T)$ e V_0 rappresentano uno stato di equilibrio del gas alla temperatura T , così come le variabili p_0 e $V(T)$ rappresentano uno stato di equilibrio alla stessa temperatura. Per la legge di Boyle, fissata la temperatura T , il prodotto pV è una costante, pertanto, siccome il volume V_0 vale nV_m , in generale risulta:

$$pV = p(T)V_0 = p_0V(T) = p_0V_0\alpha T = np_0V_m\alpha T, \quad (11.5)$$

dove p e V rappresentano le variabili termodinamiche in un generico stato di equilibrio del gas alla temperatura T . Il prodotto:

$$R \equiv p_0V_m\alpha \approx 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol}} = 1.986 \frac{\text{cal}}{\text{mol K}},$$

detto *costante dei gas ideali*, assume lo stesso valore per tutti i gas; utilizzando tale quantità la relazione (11.5) diventa:

$$pV = nRT. \quad (11.6)$$

Siccome questa relazione compendia le leggi dei gas ideali, possiamo definire quale gas ideale un sistema le cui variabili termodinamiche in uno stato di equilibrio soddisfano la relazione precedente che, pertanto, è detta *equazione di stato di un gas ideale*. Esprimendo il numero di moli n come il rapporto N/N_A , la relazione (11.6) diventa

$$pV = \frac{N}{N_A}RT = NkT,$$

dove:

$$k \equiv \frac{R}{N_A} = 1.3807 \times 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}} \quad (11.7)$$

è detta *costante di Boltzmann*.

Esempio: Consideriamo un fluido in quiete, ovvero tale che tutti gli elementi che lo costituiscono hanno accelerazione e velocità nulla in un sistema di riferimento inerziale, pertanto le forze agenti su ogni sua parte hanno risultante nulla. Consideriamo un elemento infinitesimo di fluido di massa:

$$dm = \rho dV = \rho dx dy dz = \rho dS dz ,$$

dove ρ è la densità del fluido e dS la superficie orizzontale $dx dy$. Siccome il fluido è in quiete la forza orizzontale agente su di esso, dovuta alla sola pressione del fluido circostante, ha risultante nulla. Anche la risultante della forza verticale è nulla, ma tale risultante è originata oltre che dalla pressione del fluido circostante, anche dal peso dell'elemento stesso. Se \vec{F} è la forza esercitata sulla faccia superiore dell'elemento, e $\vec{F} + d\vec{F}$ la forza esercitata sulla faccia inferiore, per avere l'equilibrio verticale deve risultare:

$$F - g dm - (F + dF) = 0$$

cioè:

$$dF = -g dm = -\rho g dS dz .$$

Se dp rappresenta la pressione infinitesima dF/dS agente sull'elemento considerato, dall'identità precedente si ha:

$$dp = -\rho g dz . \quad (11.8)$$

Questa relazione, nota come *legge di Stevino*, consente di correlare la pressione in un fluido con la quota. Supponiamo che il fluido considerato sia un gas ideale in equilibrio; applicando la relazione (11.6) la densità ρ può esprimersi come:

$$\rho = \frac{m}{V} = m \frac{p}{nRT} = \frac{M}{RT} p ,$$

dove M è la massa di una mole di gas. Sostituendo nell'equazione (11.8), si ha:

$$\frac{dp}{p} = -\frac{Mg}{RT} dz ,$$

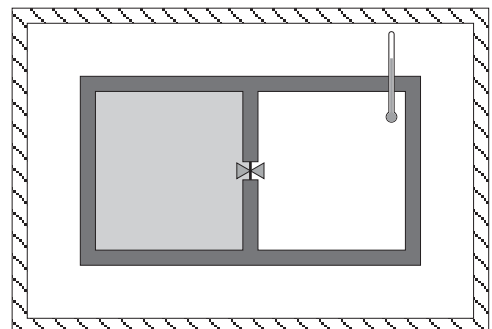
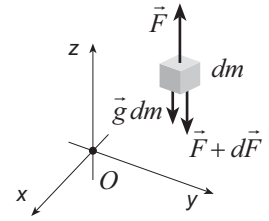
e integrando a partire dalla quota $z = 0$, in cui la pressione è p_0 e la temperatura è T_0 , si ha:

$$p = p_0 e^{-\frac{Mg}{RT} z} .$$

Questa relazione, nota come *equazione barometrica*, fornisce il valore della pressione atmosferica in funzione dell'altezza rispetto alla superficie della Terra; si noti che si è assunto g indipendente da z . L'equazione barometrica è applicabile a rigore solo se la temperatura si può ritenere indipendente dalla quota z ; tale condizione si realizza solo nella stratosfera, a una quota approssimativamente compresa tra 11 km e 25 km s.l.m. Al di sotto sussiste un continuo movimento di masse d'aria dall'alto verso il basso e viceversa.

11.3 Energia interna di un gas ideale

Per stabilire la dipendenza dell'energia interna di un gas ideale dalle sue coordinate termodinamiche consideriamo l'esperienza dell'espansione libera, eseguita da Joule. Consideriamo un contenitore con pareti rigide conduttrici, diviso in due parti da una strozzatura munita di rubinetto. Uno dei due scomparti è riempito con una certa quantità di gas, mentre nell'altro c'è il vuoto. Il contenitore è immerso



in un recipiente adiabatico (*calorimetro*) e la temperatura di equilibrio del sistema vale T . Aprendo il rubinetto il gas si espande fino ad occupare entrambi gli scomparti, cioè tutto il volume a disposizione. Questo tipo di trasformazione è detta *espansione libera* siccome la pressione nella seconda metà del contenitore è nulla e non ci sono, quindi, forze esterne che agiscono sul gas. Sperimentalmente si osserva che, indipendentemente da come viene eseguito il processo, ad esempio aprendo più o meno il rubinetto, la temperatura misurata alla fine del processo è approssimativamente uguale alla temperatura di equilibrio T , ma la differenza tra la temperatura finale e quella iniziale è tanto più piccola quanto più il gas usato è vicino alle condizioni di gas ideale (bassa pressione). Questa conclusione, inoltre, vale anche se si cambiano le dimensioni dei due scomparti. Se la temperatura del gas non cambia al termine del processo, vuol dire che il gas non scambia calore col calorimetro, cioè:

$$Q = 0.$$

D'altra parte, siccome le pareti del contenitore sono rigide, il lavoro effettuato durante la trasformazione è pure nullo:

$$W = 0;$$

così, dall'espressione del primo principio della termodinamica (10.3) segue:

$$\Delta U = Q - W = 0,$$

cioè nell'espansione libera l'energia interna di un gas non varia. Lo stato di un sistema costituito da n moli di gas ideale può essere individuato da due sole coordinate termodinamiche, ad esempio il volume V e la temperatura T , in quanto la pressione è fissata dall'equazione di stato. L'energia interna, essendo una funzione di stato, può esprimersi attraverso le variabili V e T , ossia $U \equiv U(V, T)$. Siccome durante l'espansione libera il volume del gas è variato da V_i e V_f , mentre la temperatura è rimasta invariata, poiché anche l'energia interna non è variata, risulta:

$$U(V_i, T) = U(V_f, T)$$

per ogni volume V_i e V_f . Tale identità è possibile solo se la funzione U è indipendente dal volume occupato dal gas e quindi se è dipendente dalla sola temperatura:

$$U = U(T).$$

Se ora si scelgono come variabili indipendenti la pressione e la temperatura, si può provare in maniera analoga che U non dipende neanche dalla pressione. In conclusione, l'energia interna di un gas ideale dipende dalla sola temperatura.

11.4 Trasformazioni di un gas ideale

Consideriamo due stati di equilibrio A e B per un sistema costituito da una certa quantità di gas ideale. Una trasformazione quasi statica che porti lo stato del gas da A a B può essere rappresentata nel piano di Clapeyron: infatti gli stati intermedi della trasformazione sono di equilibrio e quindi i valori della variabili termodinamiche caratteristiche del sistema in ogni punto della trasformazione sono definiti. Al contrario una trasformazione che non ha luogo attraverso stati

di equilibrio non è rappresentabile in tale piano e viene indicata graficamente con una linea tratteggiata tra gli stati estremi. Il lavoro infinitesimo dW scambiato dal sistema in corrispondenza dell'espansione o della compressione del gas, dalla (10.1) vale $p dV$, per cui il lavoro W corrispondente alla trasformazione da A a B vale:

$$W = \int_A^B p dV ;$$

naturalmente l'applicabilità di questa relazione è condizionata dalla conoscenza della dipendenza funzionale della pressione p dal volume V durante la trasformazione da A a B . Tuttavia è possibile osservare che per una trasformazione isocora tra gli stati A e B si ha $V_A = V_B$, per cui $W = 0$; se il gas si espande, cioè $V_B > V_A$, il gas compie lavoro sull'ambiente esterno e $W > 0$; se il gas si comprime, cioè $V_B < V_A$, l'ambiente esterno compie lavoro sul gas e $W < 0$. Inoltre è possibile attribuire un significato geometrico al lavoro in una trasformazione quasi statica in quanto è pari all'area sottesa dalla curva, nel piano di Clapeyron che descrive la trasformazione. In particolare un una trasformazione ciclica reversibile il lavoro è dato dall'area racchiusa dal ciclo e risulta $W > 0$ se il ciclo è percorso in senso orario e $W < 0$ se il ciclo è percorso in senso antiorario.

La rappresentazione geometrica conferma la considerazione circa il fatto che il lavoro compiuto da un sistema nel passare da uno stato iniziale ad uno stato finale dipende oltre che dagli stati estremi della trasformazione anche dalla particolare trasformazione. Infatti relativamente alla trasformazione tra gli stati A e B del sistema si nota che se cambia la curva che congiunge i due punti rappresentativi dello stato cambia, in generale, l'area della superficie che rappresenta il lavoro compiuto. Siccome il lavoro espresso dalla precedente relazione non è indipendente dal particolare modo in cui il volume viene variato da V_A a V_B , segue che il lavoro infinitesimo $p dV$ non è un differenziale esatto, cioè non esiste una funzione di stato, cioè di p , V e T , tale che $p dV$ possa esprimersi con il differenziale di tale funzione.

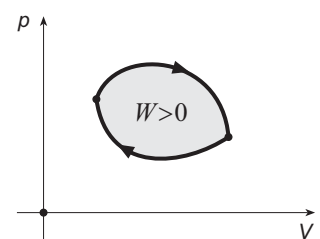
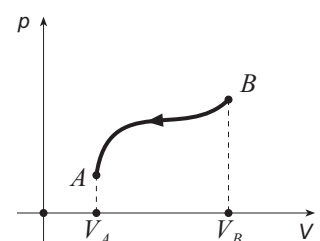
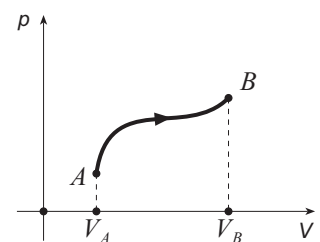
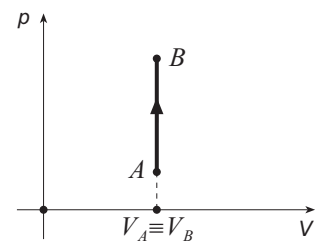
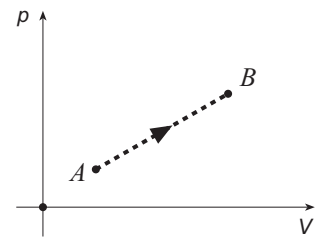
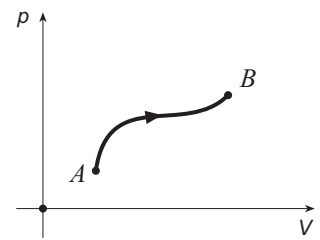
Se il sistema è soggetto ad una trasformazione reversibile dallo stato A allo stato B , dall'espressione del lavoro in una trasformazione segue che, quando tale trasformazione viene percorsa nel senso contrario, da B ad A , il lavoro cambia di segno:

$$W_{BA} = -W_{AB} .$$

Dal primo principio della termodinamica se U_A e U_B indicano rispettivamente le energie interne del sistema negli stati A e B , il calore scambiato in tale trasformazione vale:

$$\begin{aligned} Q_{BA} &= W_{BA} + U_B - U_A = -W_{AB} - (U_A - U_B) = -(W_{AB} + U_A - U_B) = \\ &= -Q_{AB} . \end{aligned}$$

Naturalmente questa caratteristica è propria delle trasformazioni reversibili. In una generica trasformazione il gas oltre che lavoro, scambia calore con



l'ambiente esterno. Come il lavoro, anche il calore scambiato non dipende solo dagli stati estremi della trasformazione, ma anche dalla particolare trasformazione eseguita. In particolare non ha senso parlare di calore specifico se non si indica anche a quale tipo di trasformazione si riferisce. Posto:

$$c_v \equiv \frac{1}{n} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_v,$$

che prende il nome di *calore specifico molare a volume costante*², per una trasformazione isocora infinitesima si ha:

$$dQ = nc_v dT ; \quad (11.9)$$

posto:

$$c_p \equiv \frac{1}{n} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p,$$

che prende il nome di *calore specifico molare a pressione costante*, per una trasformazione isobara infinitesima si ha:

$$dQ = nc_p dT ; \quad (11.10)$$

entrambi questi calori specifici si misurano in $J/(mol K)$. Sebbene per i gas ideali esista una relazione quantitativa tra i calori specifici a volume e a pressione costante, è possibile stabilire l'origine della relazione d'ordine tra tali grandezze. Consideriamo una trasformazione isocora infinitesima AB , siccome i punti A e B si trovano su isoterme in cui la differenza di temperatura è dT , il calore dQ_v scambiato in tale trasformazione è dato dalla (11.9) e vale per n moli di un gas perfetto:

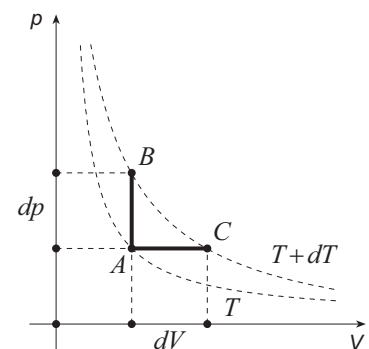
$$dQ_v = nc_v dT ;$$

siccome $dV = 0$, dalla (10.1) anche il lavoro infinitesimo in questa trasformazione è nullo così, dal primo principio della termodinamica in forma infinitesima, (10.4), segue:

$$dQ_v = nc_v dT = dU . \quad (11.11)$$

Consideriamo una trasformazione isobara AC dove, anche in questo caso, i punti A e C si trovano su isoterme in cui la differenza di temperatura è dT ; il calore dQ_p scambiato in tale trasformazione è dato dalla (11.10) e vale per n moli di un gas perfetto:

$$dQ_p = nc_p dT .$$



² Con la notazione $(dQ/dT)_v$ si sottintende che la derivata dQ/dT è calcolata mantenendo costante il volume V .

Il lavoro dW in questa trasformazione è dato dalla (10.1) in cui $dW > 0$, poiché il gas si è espanso ($V_A < V_C$); così, dalle relazioni (10.4) e (11.11) si ha:

$$dQ_p = nc_p dT = dU + pdV = dQ_v + pdV,$$

cioè:

$$dQ_p > dQ_v,$$

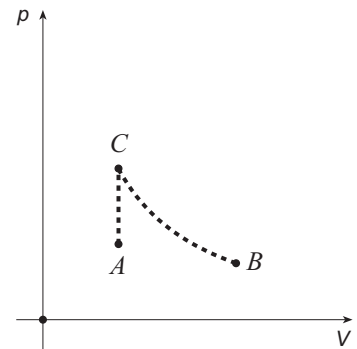
e dalle relazioni (11.9) e (11.10) segue:

$$c_p > c_v. \quad (11.12)$$

Pertanto il calore che occorre cedere ad una mole di gas ideale per determinare l'aumento della sua temperatura di $1 K$ è maggiore a pressione costante che a volume costante in quanto, a pressione costante, il gas compie anche del lavoro³.

Per stabilire l'espressione dell'energia interna consideriamo due generici stati di equilibrio del gas, A e B . La differenza $\Delta U = U_B - U_A$ deve essere indipendente dalla particolare trasformazione che collega gli stati A e B del sistema, per cui identificando uno stato intermedio C tale che il volume del gas in tale stato è uguale a quello dello stato A e la temperatura è uguale a quella dello stato B , scegliamo per il calcolo l'isocora AC e l'isoterma CB ; la differenza ΔU può esprimersi come:

$$\Delta U = U_B - U_A = U_B - U_C + U_C - U_A.$$



Siccome l'energia interna dipende dalla sola temperatura, sarà la stessa per tutti gli stati dell'isoterma e, in particolare:

$$U_C = U_B$$

così:

$$\Delta U = U_C - U_A.$$

Applicando il primo principio (10.3) all'isocora AC , siccome $W = 0$, si ha:

$$\Delta U = Q,$$

in cui Q rappresenta il calore scambiato a volume costante, così:

³ La ragione della differenza tra c_p e c_v può comprendersi anche osservando che, se l'aumento di temperatura viene realizzato a volume costante, il calore assorbito determina il solo aumento dell'energia interna. Se viceversa viene realizzato a pressione costante si ha lo stesso aumento di energia interna, ma poiché il volume aumenta, si ha anche un lavoro e il tutto deve necessariamente avvenire a spese del calore assorbito.

$$\Delta U = Q = n \int_{T_A}^{T_B} c_V dT$$

e, in particolare, se c_V è indipendente dalla temperatura risulta:

$$\Delta U = nc_V (T_B - T_A). \quad (11.13)$$

Questa espressione rappresenta, quindi, la variazione dell'energia interna U relativa ad una qualsiasi trasformazione che collega gli stati A e B , nell'ipotesi che il calore specifico molare c_V sia indipendente dalla temperatura nell'intervallo da T_A a T_B . In corrispondenza di una trasformazione infinitesima si ricava:

$$dU = nc_V dT, \quad (11.14)$$

da cui è possibile esprimere il calore specifico c_V come

$$c_V = \frac{1}{n} \frac{dU}{dT} \quad (11.15)$$

così, siccome l'energia interna è funzione della sola temperatura, anche il calore specifico a volume costante c_V , per un gas ideale, dipende dalla sola temperatura. Utilizzando la relazione (11.14) è possibile ricavare l'espressione del primo principio della termodinamica per un gas ideale, ovvero, sostituendo tale relazione nella (10.4) ed utilizzando la (10.1) si ottiene:

$$dQ = nc_V dT + p dV.$$

Facendo uso delle relazioni (10.1) e (11.6), il lavoro elementare in una trasformazione isobara di un gas ideale si esprime come:

$$dW = p dV = d(pV) - dpV = nR dT, \quad (11.16)$$

siccome $dp = 0$; da questa identità e considerando una trasformazione isobara infinitesima in cui il calore scambiato dQ è dato dalla (11.10), l'espressione (10.4) del primo principio diventa:

$$nc_p dT = nc_V dT + nR dT,$$

da cui, in accordo con la disuguaglianza (11.12), segue l'identità:

$$c_p = c_V + R, \quad (11.17)$$

che prende il nome di *relazione di Mayer*. Poiché c_V per un gas ideale è dipendente dalla sola temperatura e R è una costante, dalla relazione di Mayer segue che anche c_p dipende dalla sola temperatura. L'espressione (11.16) consente di attribuire un significato energetico alla costante dei gas R , cioè tale grandezza rappresenta il lavoro che compie una mole di gas ideale a pressione

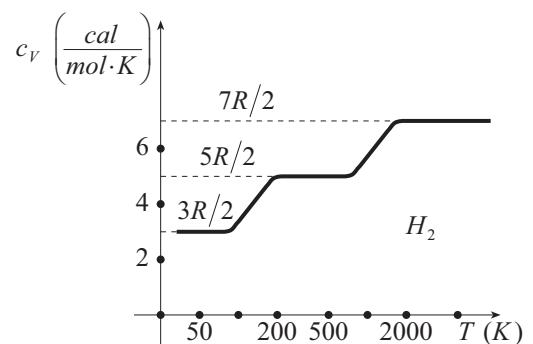
costante in corrispondenza di un aumento di temperatura di $1K$. Dalla disuguaglianza (11.12) si ha che il rapporto γ tra i calori specifici

$$\gamma \equiv \frac{c_p}{c_v} = \frac{c_v + R}{c_v} = 1 + \frac{R}{c_v}, \quad (11.18)$$

risulta sempre maggiore di 1 per i gas ideali ed è funzione della sola temperatura.

Entro ampi intervalli di temperatura i calori specifici possono essere considerati costanti. Ad esempio, per l'idrogeno molecolare H_2 , che è un gas biatomico, il calore specifico a volume costante c_v è praticamente indipendente dalla temperatura nell'intervallo da $250 K$ a $700 K$ dove vale $5R/2$, ossia $20.79 J/(mol K)$ ($4.965 cal/(mol K)$). Così dalle osservazioni sperimentali segue:

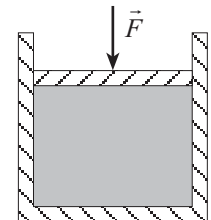
	esempio	c_v	c_p	γ
gas monoatomici	He, Ne, Ar, \dots	$\frac{3}{2}R$	$\frac{5}{2}R$	$\frac{5}{3}$
gas biatomici	H_2, N_2, NO, CO, \dots	$\frac{5}{2}R$	$\frac{7}{2}R$	$\frac{7}{5}$



Per altri gas ideali biatomici, come per i gas ideali poliatomici come CO_2 , NH_3 , CH_4 i calori specifici sono più marcatamente variabili con la temperatura in relazione al particolare gas considerato.

11.5 Trasformazioni adiabatiche

Consideriamo n moli di un gas ideale contenuto in un recipiente chiuso da un pistone mobile. Supponiamo che le pareti del recipiente e del pistone siano isolanti al calore in modo tale che il gas non possa scambiare calore con l'esterno. Dal primo principio, siccome la trasformazione è adiabatica e $Q = 0$, si ha $W = -\Delta U$ e, assumendo costante il calore specifico c_v , dalla relazione (11.13) risulta:



$$W_{AB} = -\Delta U = -nc_v(T_B - T_A) = nc_v(T_A - T_B) \quad (11.19)$$

cioè il lavoro compiuto in una trasformazione adiabatica, indipendentemente dal fatto che la trasformazione sia o meno reversibile, dipende dalla sola variazione della temperatura. In corrispondenza di un'espansione adiabatica $W_{AB} > 0$, così $\Delta U < 0$, cioè $T_B < T_A$, ovvero il gas si raffredda; se invece si ha una compressione adiabatica $W_{AB} < 0$, così $\Delta U > 0$, cioè $T_B > T_A$, ovvero il gas si riscalda. Tramite l'espressione precedente, noto il lavoro compiuto W_{AB} a partire da un determinato stato caratterizzato da una temperatura T_A , è possibile stabilire la temperatura finale T_B ; l'equazione di stato $p_B V_B = nRT_B$ consente allora di valutare p_B o V_B noto che sia uno dei due. Tale proprietà è conseguenza del fatto che con un certo lavoro W_{AB} si può giungere a vari stati finali a seconda di come si comprime o si fa espandere il gas.

Se il pistone viene spostato molto lentamente e gli attriti sono trascurabili, la trasformazione può essere considerata reversibile. Per ciascuna trasformazione infinitesima che la costituisce, dalla (10.4) si ha:

$$dQ = dU + dW = 0,$$

e inoltre, dalle relazioni (11.14) e (10.1) segue:

$$nc_v dT + p dV = 0.$$

Poiché la trasformazione è reversibile è possibile esprimere la pressione p in ogni fase intermedia attraverso l'equazione di stato (11.6), pertanto:

$$nc_v dT + \frac{nRT}{V} dV = 0.$$

Usando le relazioni (11.17) e (11.18), separando le variabili, si ha:

$$(\gamma - 1) \frac{dV}{V} = -\frac{dT}{T},$$

così integrando tra lo stato iniziale A e quello finale B , segue

$$(\gamma - 1) \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V} = - \int_{T_A}^{T_B} \frac{dT}{T}$$

ovvero:

$$(\gamma - 1) \ln \frac{V_B}{V_A} = - \ln \frac{T_B}{T_A},$$

cioè:

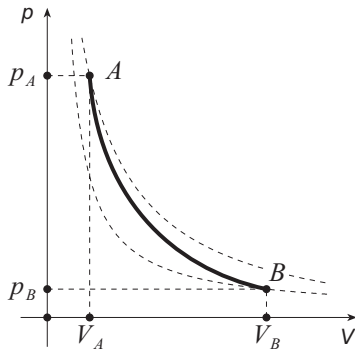
$$\left(\frac{V_B}{V_A} \right)^{\gamma-1} = \frac{T_A}{T_B}$$

e quindi:

$$T_A V_A^{\gamma-1} = T_B V_B^{\gamma-1}, \quad (11.20)$$

cioè in una espansione adiabatica reversibile il prodotto $TV^{\gamma-1}$ si mantiene costante. Se si adopera l'equazione di stato (11.6), nella relazione (11.20) è possibile esprimere la temperatura T come $pV/(nR)$ ottenendo quindi l'espressione:

$$pV^\gamma = \text{cost}, \quad (11.21)$$



che prende il nome di *equazione di Poisson* ed è valida qualunque sia la massa del gas e lo stato di partenza della trasformazione. L'equazione di stato (11.6) consente di ricavare un'altra relazione caratteristica della trasformazione adiabatica reversibile così, esprimendo nella (11.20) il volume V come nRT/p , si ha:

$$pT^{1-\gamma} = \text{cost}.$$

L'equazione (11.21) è rappresentata nel piano di Clapeyron dal grafico di figura. In tale piano è possibile confrontare tale equazione con quella caratteristica di una isoterma, $pV = \text{cost}$. Ciò che si osserva è che nel caso dell'adiabatica la pressione diminuisce più rapidamente di quanto avviene nell'isoterma; ciò in quanto nell'espansione adiabatica non solo aumenta il volume, ma contemporaneamente diminuisce la temperatura; dall'equazione di stato (11.6), siccome la pressione si esprime come nRT/V , segue che entrambi i fattori contribuiscono a far diminuire la pressione. Per tale motivo, nel piano di Clapeyron, la curva adiabatica è più ripida dell'isoterma. Si può verificare analiticamente tale proprietà calcolando la derivata della pressione rispetto al volume nel punto A per entrambe le trasformazioni; per l'isoterma si ha:

$$\left(\frac{dp}{dV}\right)_{V=V_A}^{(iso)} = \left(\frac{d}{dV} \frac{p_A V_A}{V}\right)_{V=V_A} = -\left(\frac{p_A V_A}{V^2}\right)_{V=V_A} = -\frac{p_A}{V_A};$$

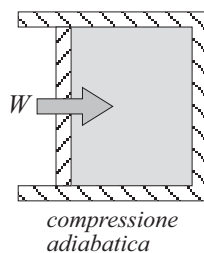
mentre per l'adiabatica:

$$\left(\frac{dp}{dV}\right)_{V=V_A}^{(ad)} = \left(\frac{d}{dV} \frac{p_A V_A^\gamma}{V}\right)_{V=V_A} = -\gamma \left(\frac{p_A V_A^\gamma}{V^{\gamma+1}}\right)_{V=V_A} = -\gamma \frac{p_A}{V_A},$$

siccome $\gamma > 1$, segue:

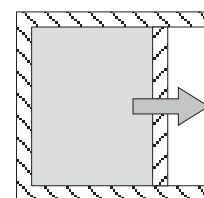
$$\left|\left(\frac{dp}{dV}\right)_{V=V_A}^{(iso)}\right| < \left|\left(\frac{dp}{dV}\right)_{V=V_A}^{(ad)}\right|,$$

cioè l'adiabatica ha pendenza negativa superiore a quella dell'isoterma. Si osservi che una trasformazione adiabatica reversibile è una trasformazione ideale, in quanto è impossibile garantire contemporaneamente l'adiabaticità e la simultanea quasi staticità e mancanza di attriti. Le due trasformazioni adiabatiche e le rispettive caratteristiche possono essere rappresentate secondo lo schema di figura:



$$\begin{aligned} U_A &< U_B \\ T_A &< T_B \\ V_A &> V_B \\ P_A &< P_B \end{aligned}$$

compressione
adiabatica



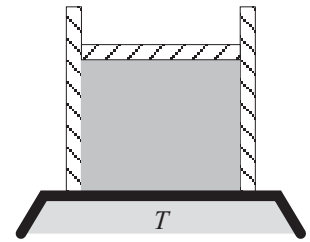
$$\begin{aligned} U_A &> U_B \\ T_A &> T_B \\ V_A &< V_B \\ P_A &> P_B \end{aligned}$$

espansione
adiabatica

11.6 Trasformazioni isoterme

Consideriamo n moli di un gas ideale contenuto in un recipiente chiuso da un pistone; supponiamo che il recipiente sia posto in contatto termico con una sorgente di calore a temperatura T . Dal primo principio, siccome la temperatura del gas resta costante e di conseguenza l'energia interna del gas non varia, risulta $\Delta U = 0$, così:

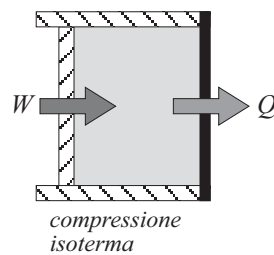
$$W_{AB} = Q_{AB}.$$



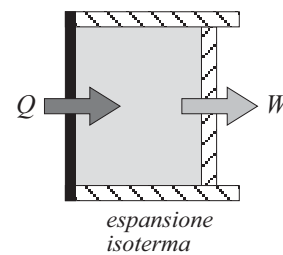
In corrispondenza di un'espansione isoterma $W_{AB} > 0$, per cui $Q_{AB} > 0$, cioè il gas compie lavoro assorbendo calore; se invece si ha una compressione isoterma $W_{AB} < 0$ e $Q_{AB} < 0$, cioè il gas subisce del lavoro e cede calore. Dalla relazione (11.6) segue che il lavoro nella trasformazione isoterma reversibile da A a B è:

$$W_{AB} = \int_A^B p dV = \int_A^B \frac{nRT}{V} dV = nRT \int_A^B \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_B}{V_A}. \quad (11.22)$$

In questo caso, siccome $W_{AB} = Q_{AB}$, il calore scambiato è sempre diverso da zero, a meno che non risulti $T = 0$, condizione che non è fisicamente raggiungibile. Le trasformazioni isoterme si schematizzano come indicato nella figura.



$$\begin{aligned} U_A &= U_B \\ T_A &= T_B \\ p_A V_A &= p_B V_B \end{aligned}$$

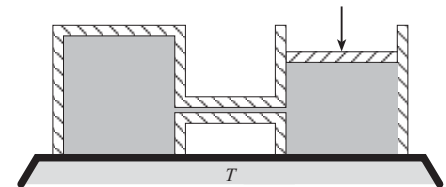


$$\begin{aligned} U_A &= U_B \\ T_A &= T_B \\ p_A V_A &= p_B V_B \end{aligned}$$

Esempio: Un recipiente metallico contiene 5 moli di gas ideale alla pressione p_A di $2 \times 10^5 Pa$. Tale recipiente è collegato ad un altro recipiente tramite un capillare attraverso il quale il gas può fluire lentamente. Il secondo recipiente è dotato di un pistone mobile privo di attrito sul quale agisce una pressione p_B di $5 \times 10^5 Pa$. Tutto il sistema è situato in un ambiente in cui la temperatura è di $300 K$. Stabiliamo il lavoro fatto dal gas nella trasformazione che porta dalla pressione p_A a quella p_B . Sebbene la trasformazione sia isoterma e quasi-statica, in quanto il gas scorre lentamente mantenendosi in equilibrio termico con l'ambiente, tuttavia non è reversibile poiché non è stabilito l'equilibrio meccanico per effetto della differenza finita di pressione $p_A - p_B$. Pertanto il lavoro eseguito dal gas contro la pressione esterna nel passare dallo stato A a quello B è:

$$W_{AB} = p_B (V_B - V_A) = p_B \left(\frac{nRT}{p_B} - \frac{nRT}{p_A} \right) = nRT \left(1 - \frac{p_B}{p_A} \right) \approx 11.8 kJ,$$

L'irreversibilità del processo non consente di calcolare tale grandezza attraverso l'espressione (11.22) che porterebbe al risultato errato di $37.4 kJ$. In questo caso, sebbene la trasformazione evolva lentamente, comunque non è reversibile.



11.7 Trasformazioni isocore

Consideriamo n moli di un gas ideale contenuto in un recipiente posto in contatto termico con una sorgente di calore. Siccome le pareti del recipiente sono fisse, il volume del gas è costante, pertanto $W = 0$ e il gas può solo scambiare calore con l'ambiente circostante. Pertanto, dal primo principio, si ha $Q = \Delta U$ e, assumendo costante il calore specifico c_V , dalla relazione (11.13) si ha:

$$Q = \Delta U = nc_V(T_B - T_A).$$

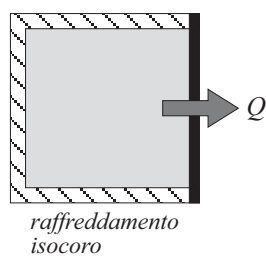
Dall'equazione (11.6), siccome il volume si mantiene costante, si ha:

$$\frac{p_A}{T_A} = \frac{nR}{V_A} = \frac{nR}{V_B} = \frac{p_B}{T_B},$$

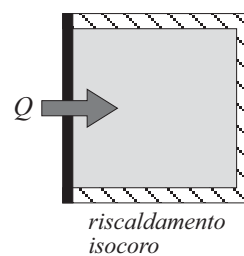
cioè:

$$\frac{p_A}{p_B} = \frac{T_A}{T_B}.$$

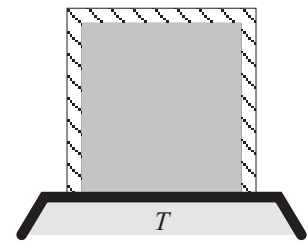
Quindi, se si cede calore al gas, la sua temperatura e la sua pressione aumentano mentre, viceversa, se si assorbe calore dal gas, la sua temperatura e la sua pressione diminuiscono. La trasformazione testé descritta viene effettuata ponendo il recipiente contenente il gas a temperatura T_A a contatto termico con una sorgente a temperatura T_B . La trasformazione realizzata in questa maniera è irreversibile, siccome non c'è in ogni istante l'equilibrio termico tra il gas e l'ambiente esterno (la sorgente). Affinché diventi una trasformazione isocora reversibile il contenitore deve essere posto inizialmente in contatto termico con una sorgente a temperatura T_1 pari a $T_A + dT$, poi con una sorgente a temperatura T_2 pari a $T_1 + dT$, e così via sino alla temperatura T_B , attraverso una serie infinita di sorgenti. Le trasformazioni isocore si schematizzano come mostrato in figura.



$$\begin{aligned} U_A &> U_B \\ T_A &> T_B \\ p_A/T_A &= p_B/T_B \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} U_A &< U_B \\ T_A &< T_B \\ p_A/T_A &= p_B/T_B \end{aligned}$$

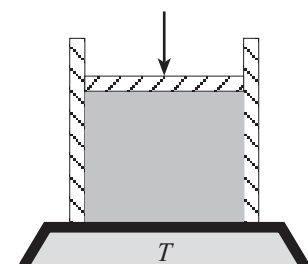


11.8 Trasformazioni isobare

Consideriamo n moli di un gas ideale contenuto in un recipiente chiuso da un pistone sul quale agisce una pressione esterna costante p ; supponiamo che il recipiente sia posto a contatto termico con una sorgente. In corrispondenza di una trasformazione isobara, dalla (11.6) segue:

$$\frac{V_A}{V_B} = \frac{T_A}{T_B}$$

(11.23)



ossia, definito il *rapporto di compressione* del gas come

$$x \equiv \frac{V_B}{V_A},$$

dalla (11.23), risulta:

$$x = \frac{T_B}{T_A}. \quad (11.24)$$

In questo caso il gas può scambiare sia calore che lavoro con l'ambiente esterno e, supponendo che i calori specifici possano essere ritenuti costanti nell'intervallo di temperatura tra T_A e T_B , tale calore si ottiene integrando l'equazione (11.10) tra queste temperature:

$$Q_{AB} = n c_p (T_B - T_A);$$

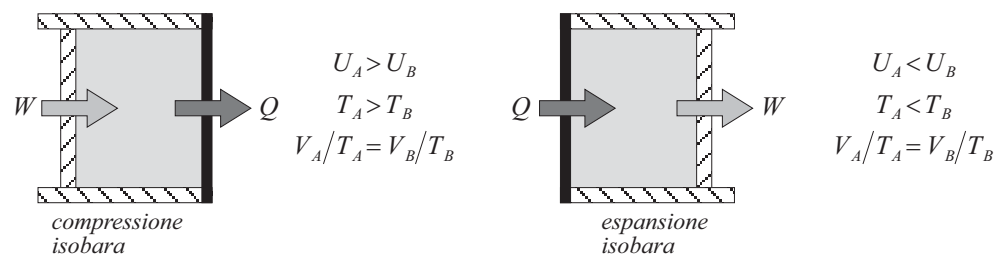
dalle relazioni (10.1), (11.6) e (11.24) il lavoro scambiato vale:

$$W_{AB} = p(V_B - V_A) = pV_A(x - 1) = nRT_A \left(\frac{T_B}{T_A} - 1 \right) = nR(T_B - T_A).$$

Come è facile verificare, tali espressioni soddisfano il primo principio della termodinamica

$Q_{AB} - W_{AB} = \Delta U$, in cui la variazione di

energia interna è espressa dalla relazione (11.13). In questa trasformazione, se il gas cede calore, il suo volume e la sua temperatura diminuiscono e il gas subisce lavoro, mentre se il gas assorbe calore, il suo volume e la sua temperatura aumentano e il gas compie lavoro. Per effettuare tale trasformazione è possibile operare in maniera irreversibile ponendo il gas a temperatura T_A in contatto termico con una sorgente a temperatura T_B , mantenendo costante la pressione esercitata sulla parete mobile; l'irreversibilità è conseguente alla mancanza di equilibrio termico. Per operare il modo reversibile occorre adoperare una serie infinita di sorgenti di calore infinitesime. Le trasformazioni isobare si schematizzano come mostrato in figura.



Esempio: Una mole d'aria contenuta alla temperatura T_0 di 400 K in un recipiente con pareti adiabatiche viene compressa adiabaticamente e reversibilmente; il lavoro W_E fatto dall'esterno sull'aria è di 8,319 J. Stabiliamo il rapporto di compressione supponendo che il recipiente non assorba calore dall'aria e che questa, considerata come miscuglio di ossigeno e azoto, si comporti come un gas ideale. Il lavoro W fatto dal gas vale:

$$W = -W_E$$

inoltre, siccome il processo è adiabatico e $Q = 0$, dal primo principio segue:

$$\Delta U = -W = W_E.$$

Siccome l'ossigeno e l'azoto sono gas biatomici, il calore specifico c_v dell'aria può essere assimilato a quello di un gas ideale biatomico, cioè $5R/2$, pari a circa $4.965 \text{ cal}/(\text{mol K})$; inoltre, esprimendo per comodità il lavoro in calorie, si ha:

$$W_E = 8.319 \text{ J} = 8.319 \text{ J} \frac{1}{4.1866 \text{ J/cal}} \approx 1.987 \text{ cal}.$$

Siccome $\Delta U = nc_v \Delta T$, la variazione ΔT di temperatura nel processo è:

$$\Delta T = \frac{\Delta U}{nc_v} = \frac{W_E}{nc_v} = \frac{1.987 \text{ cal}}{1 \text{ mol} \times 4.965 \frac{\text{cal}}{\text{mol K}}} \approx 400 \text{ K},$$

pertanto la temperatura finale T sarà:

$$T = T_0 + \Delta T = 800 \text{ K}.$$

Siccome nella trasformazione adiabatica il prodotto $TV^{\gamma-1}$ si mantiene costante e poiché per un gas biatomico γ è pari a $7/5$, il rapporto di compressione vale:

$$x = \frac{V}{V_0} = \left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}} = \left(\frac{T_0}{T}\right)^{5/2} = \left(\frac{1}{2}\right)^{5/2} \approx 0.177$$

11.9 Trasformazioni cicliche

In una trasformazione in cui gli stati iniziale e finale coincidono, cioè una trasformazione ciclica, valendo l'identità (10.5) tra calore Q e lavoro W scambiati, queste due quantità devono risultare entrambe positive o negative. Con riferimento alla convenzione dei segni per il calore e il lavoro, se $W > 0$ e $Q > 0$, cioè il sistema produce lavoro assorbendo calore dall'esterno, il ciclo è detto *termico*; se $W < 0$ e $Q < 0$, cioè l'ambiente esterno esercita del lavoro sul sistema che cede calore all'ambiente, il ciclo è detto *frigorifero*. Un dispositivo che opera attraverso un ciclo termico è detto *macchina termica*, mentre se funziona tramite un ciclo frigorifero è detto *macchina frigorifera*.

Esempio: La macchina a vapore rappresenta un esempio di macchina termica; prescindendo dai dettagli tecnici, tale dispositivo opera nella maniera seguente: da una sorgente di calore si preleva una certa quantità di calore ottenuta dalla combustione di qualche materiale e tale calore viene ceduto ad una sostanza, come vapore o aria, che si espande compiendo lavoro e raffreddandosi; infine la sostanza viene versata in un serbatoio a temperatura inferiore a quella della prima sorgente. Quindi la macchina preleva un calore Q_2 dalla prima sorgente, ne converte una parte in lavoro W e cede la parte restante Q_1 alla sorgente fredda che può essere un condensatore o l'aria esterna. Quindi, ciò che richiede la macchina per il suo funzionamento è il calore Q_2 , mentre ciò che si ricava è il lavoro W ; il calore Q_1 invece, rappresenta l'energia persa ai fini del funzionamento del dispositivo.

Consideriamo, in generale, l'insieme delle trasformazioni che costituiscono un ciclo, siano $Q_1 < 0$ e $Q_2 > 0$ rispettivamente le somme dei calori ceduti e assorbiti dal sistema, allora il calore complessivamente scambiato nel ciclo è:

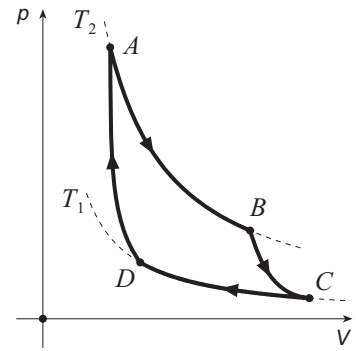
$$Q = Q_1 + Q_2.$$

Se W è il lavoro complessivamente scambiato nel ciclo, dalla relazione precedente e dalla (10.5) si ha:

$$W = Q_1 + Q_2.$$

Si definisce *rendimento* di un ciclo termico η la frazione del calore assorbito Q_2 , che viene convertita in lavoro per effetto del ciclo termico:

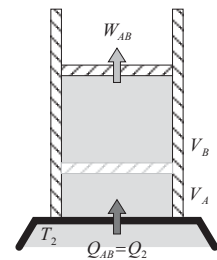
$$\eta = \frac{W}{Q_2} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_2} = 1 + \frac{Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{|Q_1|}{Q_2}. \quad (11.25)$$



Sperimentalmente risulta $0 \leq \eta < 1$, per cui $W < Q_2$, cioè in un ciclo termico solo la quantità $\eta Q_2 < Q_2$ viene trasformata in lavoro mentre il resto viene ceduto.

Esempio: (*Ciclo di Carnot*). È possibile provare che una macchina ciclica funzionante con una sola sorgente di calore non può produrre lavoro assorbendo calore dalla sorgente. Una macchina termica, per poter funzionare e trasformare energia termica in energia meccanica richiede almeno due sorgenti di calore a temperature diverse, T_1 e $T_2 > T_1$. Un ciclo reversibile che faccia uso di due sole sorgenti può essere realizzato nel modo seguente: il sistema scambia i calori Q_1 e Q_2 con le sue sorgenti in modo reversibile, ovvero il sistema viene posto, in tempi successivi, a contatto termico con le sorgenti eseguendo due trasformazioni isoterme reversibili (AB e CD in figura); d'altra parte il sistema deve scambiare calore solo con queste sorgenti, perciò deve passare da una temperatura all'altra senza scambi di calore, cioè per mezzo di trasformazioni adiabatiche reversibili (BC e DA in figura). Pertanto un ciclo reversibile che usi due sole sorgenti di calore è costituito da due trasformazioni isoterme reversibili collegate attraverso due trasformazioni adiabatiche reversibili. Tale ciclo viene denominato ciclo di Carnot. Consideriamo n moli di gas ideale contenute in un recipiente cilindrico chiuso da un pistone scorrevole senza attrito; le pareti del recipiente e del pistone siano adiabatiche, in modo da impedire qualsiasi scambio di calore tra il gas e l'esterno, tranne la base del recipiente che è conduttrice a meno che non venga ricoperta da una parete adiabatica. Il ciclo di Carnot mostrato in figura può venire realizzato attraverso le seguenti fasi:

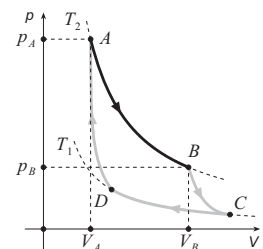
1. *Espansione isoterma reversibile*. Il gas è nello stato di equilibrio A , in contatto termico con la sorgente a temperatura T_2 e il pistone viene lasciato sollevarsi lentamente in modo da poter ottenere una trasformazione reversibile. In ciascuna trasformazione infinitesima, a seguito di una diminuzione dp della pressione esterna, il gas si espande di un volume dV raffreddandosi di una quantità dT ; ne segue che durante tale trasformazione infinitesima la sorgente cede al gas il calore dQ . Il gas passa quindi dallo stato A di coordinate p_A, V_A, T_2 allo stato B , di coordinate p_B, V_B, T_2 . Dalla relazione (11.22) il lavoro fatto dal gas nell'espansione isoterma vale:



$$W_{AB} = nRT_2 \ln \frac{V_B}{V_A} \quad (11.26)$$

e inoltre, mantenendosi costante la temperatura, risulta $\Delta U = U_B - U_A = 0$ per cui, dal primo principio, segue:

$$Q_2 = Q_{AB} = W_{AB} = nRT_2 \ln \frac{V_B}{V_A}. \quad (11.27)$$



2. *Espansione adiabatica reversibile*. La base del recipiente viene coperta dalla parete adiabatica e il pistone viene lasciato sollevarsi lentamente in modo che la trasformazione sia reversibile. Pertanto, a seguito di una diminuzione dp della pressione esterna, il gas si espande di un volume dV , raffreddandosi di una quantità dT . In tale

trasformazione il gas passa dallo stato B di coordinate p_B, V_B, T_2 allo stato C , di coordinate p_C, V_C, T_1 , con $T_1 < T_2$. Il lavoro fatto dal gas nell'espansione adiabatica è dato dalla relazione (11.19) e vale:

$$W_{BC} = -\Delta U_{BC} = n c_V (T_2 - T_1),$$

con $Q_{BC} = 0$ e, inoltre, dalla (11.20) risulta:

$$T_2 V_B^{\gamma-1} = T_1 V_C^{\gamma-1}. \tag{11.28}$$

3. *Compressione isoterma reversibile.* La parete adiabatica viene rimossa in modo che il gas risulti in contatto termico con la sorgente a temperatura T_1 e il pistone viene abbassato lentamente in modo da ottenere una trasformazione reversibile. In ogni trasformazione infinitesima la pressione esterna viene incrementata di dp e di conseguenza il gas si comprime di un volume dV riscaldandosi di dT ; ne segue che durante la trasformazione infinitesima il gas cede alla sorgente il calore dQ . Nella trasformazione il gas passa dallo stato C di coordinate p_C, V_C, T_1 allo stato D , di coordinate p_D, V_D, T_1 . Dalla (11.22) il lavoro fatto nella trasformazione è:

$$W_{CD} = nRT_1 \ln \frac{V_D}{V_C} \tag{11.29}$$

e siccome $V_D < V_C$, risulta $W_{CD} < 0$, cioè l'ambiente esterno compie lavoro sul gas. Siccome la compressione è isoterma e $\Delta U = 0$, dal primo principio segue:

$$Q_1 = Q_{CD} = W_{CD} = nRT_1 \ln \frac{V_D}{V_C}; \tag{11.30}$$

il fatto che $Q_1 < 0$ conferma che il gas cede calore alla sorgente.

4. *Compressione adiabatica reversibile.* Alla base del recipiente viene applicata la parete adiabatica e il pistone viene abbassato lentamente in modo che la trasformazione risulti reversibile. Ad ogni trasformazione infinitesima intermedia la pressione esterna viene aumentata di dp e il volume del gas si comprime di dV , riscaldandosi di dT . In tale trasformazione il gas passa dallo stato D di coordinate p_D, V_D, T_1 , allo stato di partenza A , di coordinate p_A, V_A, T_2 . Dalla (11.19) il lavoro subito dal gas è:

$$W_{DA} = -\Delta U_{DA} = n c_V (T_1 - T_2) = -W_{BC}, \tag{11.31}$$

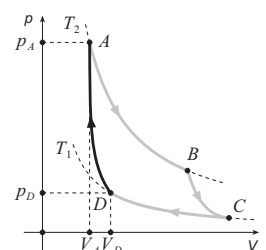
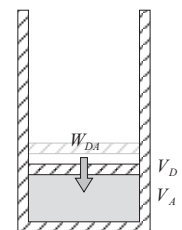
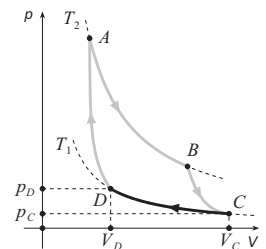
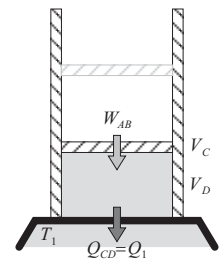
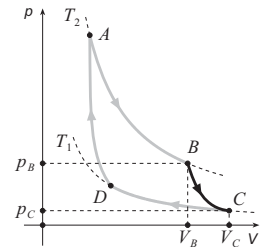
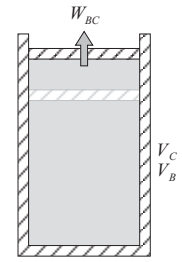
anche in questo caso, siccome $T_1 < T_2$, si ha $W_{DA} < 0$, essendo fatto dall'esterno il lavoro per spingere il pistone. Inoltre $Q_{DA} = 0$ e dalla (11.20):

$$T_2 V_A^{\gamma-1} = T_1 V_D^{\gamma-1}. \tag{11.32}$$

Dividendo membro a membro, le relazioni (11.28) e (11.32) si ottiene:

$$\left(\frac{V_B}{V_A}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_C}{V_D}\right)^{\gamma-1},$$

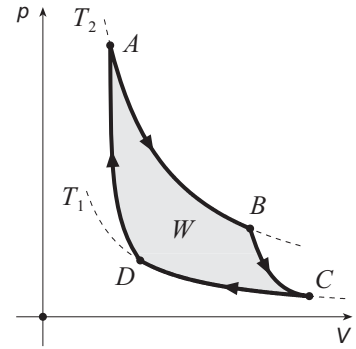
da cui segue:



$$\frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D} \quad (11.33)$$

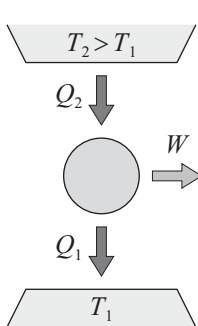
Dalle relazioni (11.26), (11.29) il lavoro totale W fatto nel ciclo è la somma dei lavori nelle quattro trasformazioni:

$$\begin{aligned} W &= W_{AB} + W_{BC} + W_{CD} + W_{DA} = W_{AB} + W_{CD} = \\ &= nRT_2 \ln \frac{V_B}{V_A} + nRT_1 \ln \frac{V_D}{V_C} = nRT_2 \ln \frac{V_B}{V_A} - nRT_1 \ln \frac{V_C}{V_D} = nR(T_2 - T_1) \ln \frac{V_B}{V_C}, \end{aligned}$$



essendo, dalla (11.31), $W_{BC} = -W_{DA}$; tale quantità coincide con l'area racchiusa dal ciclo. Dalle relazioni (11.25), (11.27), (11.30) e (11.33) il rendimento del ciclo vale:

$$\eta = 1 + \frac{Q_1}{Q_2} = 1 + \frac{nRT_1 \ln \frac{V_D}{V_C}}{nRT_2 \ln \frac{V_B}{V_A}} = 1 - \frac{T_1}{T_2} \quad (11.34)$$

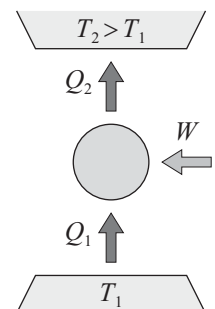


cioè il rendimento della macchina che esegue il ciclo di Carnot descritto da un gas ideale con calore specifico costante dipende solo dal rapporto di temperatura delle due sorgenti. Il rendimento è nullo se $T_1 = T_2$ e cresce al diminuire del rapporto T_1/T_2 , il limite $\eta = 1$ si ha solo se $T_1 \rightarrow 0$ o $T_2 \rightarrow \infty$; siccome tali valori costituiscono limiti sperimentali non raggiungibili, ne segue che risulta sempre $0 \leq \eta < 1$. Dalle relazioni (11.30) e (11.33) segue che il lavoro scambiato dal sistema con la sorgente a temperatura T_1 nell'isoterma CD vale

$$Q_1 = nRT_1 \ln \frac{V_D}{V_C} = -nRT_1 \ln \frac{V_C}{V_D} = -nRT_1 \ln \frac{V_B}{V_A},$$

confrontando tale relazione con la (11.27), poiché $T_2 > T_1$, segue $Q_2 > |Q_1|$, ovvero il calore assorbito dal gas nel ciclo è maggiore di quello ceduto; pertanto complessivamente il gas assorbe calore siccome $Q_1 + Q_2 > 0$ producendo il lavoro $W = Q_1 + Q_2$. In figura è schematizzato questo processo.

In un *ciclo frigorifero* il sistema assorbe lavoro dall'ambiente cedendo calore, cioè $Q = W < 0$. Nel caso più semplice di macchina che opera tra due sole sorgenti, il sistema assorbe il calore Q_1 dalla sorgente a temperatura inferiore T_1 e assorbe il lavoro W dall'esterno, cedendo il calore Q_2 alla sorgente a temperatura superiore T_2 . Fissate che siano le temperature T_1 e T_2 , una macchina frigorifera è tanto migliore quanto maggiore risulta il calore estratto dalla sorgente fredda a parità di lavoro ricevuto. Pertanto si definisce *efficienza* o *coefficiente di prestazione* di un ciclo frigorifero, il rapporto:



$$\xi \equiv \frac{Q_1}{|W|}$$

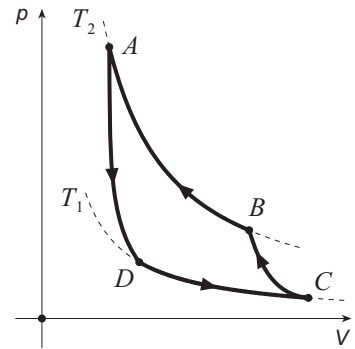
Sperimentalmente si osserva che $Q_1 < |Q_2|$, cioè il calore ceduto alla sorgente a temperatura più alta è sempre maggiore, in modulo, di quello sottratto alla sorgente a bassa temperatura; dal primo principio, siccome $Q_1 + |W| = |Q_2|$, ciò implica che la trasformazione ciclica richiede sempre la fornitura di lavoro affinché abbia luogo.

Esempio: Un esempio di ciclo frigorifero è costituito dal ciclo di Carnot percorso in senso inverso. In tale circostanza il gas assorbe il calore

$$Q_1 = nRT_1 \ln \frac{V_C}{V_D}$$

dalla sorgente a temperatura T_1 e cede il calore

$$Q_2 = nRT_2 \ln \frac{V_A}{V_B}$$



alla sorgente a temperatura $T_2 > T_1$, assorbendo il lavoro:

$$W = Q_1 + Q_2.$$

Pertanto, siccome $V_B/V_A = V_C/V_D$, l'efficienza del processo vale:

$$\xi = \frac{Q_1}{|W|} = \frac{Q_1}{|Q_1 + Q_2|} = \frac{nRT_1 \ln \frac{V_C}{V_D}}{nRT_2 \ln \frac{V_B}{V_A} - nRT_1 \ln \frac{V_C}{V_D}} = \frac{T_1}{T_2 - T_1},$$

per cui l'efficienza è tanto più elevata quanto è piccola la differenza tra T_1 e T_2 e quanto più elevata è T_1 .

Si noti infine che, facendo il rapporto membro a membro tra la tra le relazioni (11.27) e (11.30), risulta $Q_2/Q_1 = -T_2/T_1$, da cui segue l'identità:

$$\frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_1}{T_1} = 0.$$

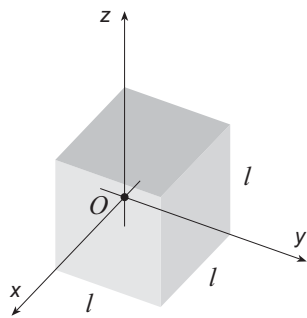
11.10 Teoria cinetica dei gas ideali

Le leggi dei gas, sebbene descrivano in maniera sostanzialmente corretta il comportamento dei gas nel limite del gas ideale, hanno un fondamento di natura esclusivamente empirica, essendo relazioni dedotte unicamente per via sperimentale. Una giustificazione teorica di tali leggi costituisce la premessa per la formulazione della teoria cinetica dei gas. Il punto di partenza di tale teoria è l'interpretazione delle variabili termodinamiche di un gas, pressione, volume e temperatura, in termini di grandezza cinematiche proprie di ogni costituente elementare del gas. D'altra parte se il numero di particelle del gas contenute in un determinato volume è grande, è possibile fornire solo un'interpretazione di carattere statistico di tali grandezze, ossia valutare i loro valori medi in un certo intervallo di tempo. Naturalmente le ipotesi su cui si basa la teoria cinetica dei gas non sono accessibili sperimentalmente, essendo praticamente impossibile seguire il moto di ciascuna particella del gas; pertanto tale teoria non va intesa quale fedele descrizione della realtà, ma un approccio per la sua descrizione attraverso un appropriato modello, ossia il *modello di gas ideale*. La misura della fedeltà del modello è costituita dalla verifica sperimentale dei risultati conseguiti attraverso la correlazione tra le grandezza macroscopiche e quelle microscopiche. Le caratteristiche fisiche del modello di gas ideale su cui si basa la teoria cinetica dei gas sono:

1. Un gas di cui è stabilita la natura chimica è costituito da particelle indistinguibili ed identiche chiamate *molecole*.
2. Le molecole del gas hanno dimensioni tali che il loro volume totale possa essere trascurato rispetto al volume del recipiente contenente il gas. Tale ipotesi è confortata dal fatto che, in corrispondenza della condensazione di un gas, il volume occupato dal liquido è notevolmente inferiore a quello occupato dal gas.
3. Le molecole sono in moto continuo e disordinato con uguale probabilità in tutte le direzioni spaziali. Siccome il numero di molecole in un gas è molto grande (dell'ordine di 10^{23}), non esiste alcuna direzione privilegiata complessiva.
4. Il moto delle molecole soddisfa le leggi del moto di Newton che si ritengono corrette anche su scala microscopica.
5. Sulle molecole non agiscono forze apprezzabili, tranne durante gli urti, ovvero il raggio di azione delle forze molecolari è dello stesso ordine di grandezza delle dimensioni delle molecole ed è molto minore della distanza media tra le molecole. Pertanto il moto tra due urti successivi è libero, ossia è rettilineo uniforme.
6. Gli urti tra le molecole e tra molecole e le pareti del contenitore sono perfettamente elastici ed hanno durata trascurabile. Quindi negli urti si conservano sia la quantità di moto che l'energia.

Sulla base di questo modello, nella seconda metà del diciannovesimo secolo, è stata sviluppata questa teoria che determina previsioni sul comportamento dei gas suscettibili di verifica sperimentale.

11.11 Calcolo cinetico della pressione

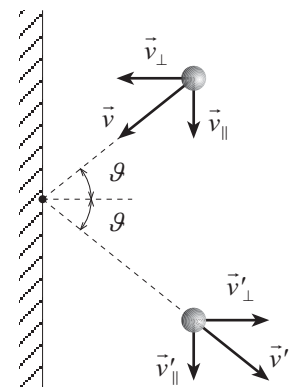


Consideriamo un gas formato da N molecole con le proprietà del modello cinetico, contenuto in un recipiente cubico di spigolo l con le facce parallele ai piani coordinati del sistema x, y, z di riferimento. Sia $\vec{v}_i = v_{ix}\hat{x} + v_{iy}\hat{y} + v_{iz}\hat{z}$ la velocità della i -esima molecola, con $i = 1, 2, \dots, N$ e m la sua massa. Quando la molecola urta contro una parete, siccome per ipotesi si tratta di un urto elastico contro una parete rigida e inamovibile, la componente della velocità perpendicolare alla parete cambia di segno mentre la componente parallela rimane invariata. Consideriamo la parete del cubo perpendicolare all'asse x ; se \vec{v}_i è la velocità della molecola

prima dell'urto contro tale parete, dopo l'urto avrà componenti $v'_{ix} = -v_{ix}$, $v'_{iy} = v_{iy}$ e $v'_{iz} = v_{iz}$. Pertanto la componente lungo x della quantità di moto della molecola subirà una variazione pari a $m(v'_{ix} - v_{ix}) = -2mv_{ix}$. Siccome la quantità di moto totale si conserva, la parete acquista in seguito all'urto con la molecola una quantità di moto:

$$\Delta p_{ix} = -2mv_{ix}. \quad (11.35)$$

Il successivo urto della molecola contro la parete considerata avviene dopo il tempo necessario per attraversare il cubo nei due sensi, lungo la direzione x :



$$\Delta t_{ix} = \frac{2l}{v_{ix}}. \quad (11.36)$$

Naturalmente durante questo percorso la molecola può subire un urto contro un'altra molecola ed essere deviata, tuttavia per effetto del moto disordinato, in corrispondenza di una molecola che perde la componente v_x della velocità, c'è n'è un'altra che l'acquista. Quindi non è necessariamente la stessa molecola che subisce i due urti successivi contro la medesima parete. La forza impulsiva media esercitata dalla i -esima molecola sulla parete considerata è pari alla quantità di moto trasferita alla parete divisa per l'intervallo di tempo tra i due urti, cioè dalle relazioni (11.35) e (11.36):

$$F_{ix} = \frac{\Delta p_{ix}}{\Delta t_{ix}} = 2mv_{ix} \frac{v_{ix}}{2l} = m \frac{v_{ix}^2}{l}.$$

Così la forza totale esercitata sulla parete da tutte le N molecole del gas è la somma dell'espressione precedente su tutte le particelle:

$$F = \sum_{i=1}^N F_{ix} = \frac{m}{l} \sum_{i=1}^N v_{ix}^2.$$

La pressione esercitata su tale parete è:

$$p = \frac{F}{l^2} = \frac{m}{l^3} \sum_{i=1}^N v_{ix}^2 = \frac{Nm}{V} \left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_{ix}^2 \right), \quad (11.37)$$

dove $V = l^3$ è il volume del recipiente. Si definisce *velocità quadratica media* la radice quadrata della quantità $\langle v^2 \rangle$ definita come:

$$\langle v^2 \rangle \equiv \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (v_{ix}^2 + v_{iy}^2 + v_{iz}^2).$$

Siccome ci sono molte particelle che si muovono in modo casuale, i valori medi $\langle v_x^2 \rangle$, $\langle v_y^2 \rangle$ e $\langle v_z^2 \rangle$ sono uguali tra loro e valgono, ciascuno, $\langle v^2 \rangle / 3$:

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle \quad (11.38)$$

così, sostituendo nell'espressione (11.37) si trova:

$$p = \frac{Nm}{V} \left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_{ix}^2 \right) = \frac{Nm}{V} \langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{3} \frac{Nm}{V} \langle v^2 \rangle,$$

da cui segue l'identità:

$$pV = \frac{1}{3}Nm\langle v^2 \rangle, \quad (11.39)$$

che prende il nome di *relazione di Joule-Clausius*. Naturalmente il procedimento sarebbe identico qualora si considerassero gli urti sulle altre pareti e si estende ai contenitori di forma generica. Inoltre, finché non esiste una direzione privilegiata del moto delle particelle, tale risultato è indipendente da come sono distribuite le velocità delle molecole alla temperatura T . Definiamo *energia cinetica traslazionale media* delle molecole $\langle E_k \rangle$ la quantità:

$$\langle E_k \rangle = \frac{1}{2}m\langle v^2 \rangle,$$

sostituendo tale grandezza nella relazione (11.39) si ha:

$$pV = \frac{2}{3}N\langle E_k \rangle,$$

da cui si evince che il prodotto pV è proporzionale all'energia cinetica media di traslazione delle molecole $N\langle E_k \rangle$, che in questo modello rappresenta l'energia totale. Affinché la relazione precedente sia compatibile con l'equazione di stato del gas ideali (11.6) deve risultare:

$$\langle E_k \rangle = \frac{3}{2} \frac{n}{N} RT = \frac{3}{2} \frac{1}{N_A} RT,$$

essendo $nN_A = N$, d'altra parte il rapporto R/N_A è pari alla costante di Boltzmann (11.7), così:

$$\langle E_k \rangle = \frac{3}{2} kT.$$

In questo modo si identifica il legame tra una grandezza macroscopica, quale la temperatura del gas e una grandezza microscopica, come l'energia cinetica di traslazione delle molecole. Quindi l'energia cinetica media traslazionale di una molecola di un gas ideale è proporzionale alla temperatura del gas.

11.12 Principio di equipartizione dell'energia

Consideriamo un gas ideale monoatomico alla temperatura T ; assumendo che le molecole del gas siano puntiformi, l'energia cinetica traslazionale media $\langle E_k \rangle$ rappresenta tutta e sola l'energia posseduta in media da ciascuna molecola, per cui in questo caso il prodotto di questa quantità per il numero totale N di molecole costituenti il gas rappresenta l'energia interna U del gas stesso, pertanto:

$$u \equiv \frac{U}{N} = \langle E_k \rangle = \frac{1}{2}m\langle v^2 \rangle = \frac{1}{2}m\langle v_x^2 \rangle + \frac{1}{2}m\langle v_y^2 \rangle + \frac{1}{2}m\langle v_z^2 \rangle = \frac{3}{2}kT$$

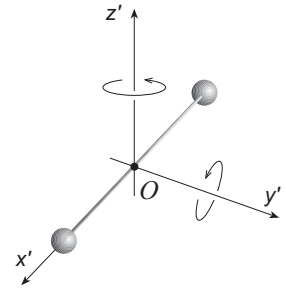
cioè, in un gas ideale l'energia interna dipende dalla sola temperatura. D'altra parte, dall'assenza di direzioni privilegiate nel moto delle molecole nello spazio segue la relazione (11.38), così, moltiplicando ambo i membri di tale espressione per $m/2$, si ottiene:

$$\frac{1}{2}m\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{2}m\langle v_y^2 \rangle = \frac{1}{2}m\langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{3} \cdot \frac{1}{2}m\langle v^2 \rangle = \frac{1}{3} \cdot \frac{3}{2}kT = \frac{1}{2}kT.$$

Cioè, ad ogni termine dell'espressione dell'energia interna per molecola u corrisponde la stessa energia, pari a $kT/2$. Il risultato testé conseguito ha carattere generale e prende il nome di *principio di equipartizione dell'energia*. Esso afferma che l'energia disponibile dipende dalla sola temperatura ed è ripartita in parti uguali per ciascuno dei modi indipendenti nei quali una molecola può immagazzinare energia. Ognuna delle forme indipendenti sotto le quali si manifesta l'energia prende il nome di *grado di libertà*, per cui un gas monoatomico ha 3 soli gradi di libertà corrispondenti ai tre moti traslatori indipendenti che ciascuna molecola del gas può descrivere lungo tre assi cartesiani ortogonali. Pertanto, in un sistema con l gradi di libertà, risulta:

$$u = \frac{U}{N} = \frac{l}{2}kT. \quad (11.40)$$

Una molecola biatomica può essere rappresentata come due atomi puntiformi, separati da una distanza fissa. L'energia cinetica totale di questa molecola è somma dell'energia cinetica traslazionale del centro di massa e di quella rotazionale. Se si considera il sistema di riferimento x' , y' , z' di figura, solidale al centro di massa della molecola e con origine in esso, disponendo tale sistema relativamente alla molecola così come indicato in figura, nell'espressione dell'energia cinetica di rotazione non è presente il termine di rotazione attorno all'asse z' essendo nullo il relativo momento d'inerzia. Pertanto l'energia per molecola è:



$$u = \frac{U}{N} = \langle E_k \rangle = \frac{1}{2}m\langle v_x^2 \rangle + \frac{1}{2}m\langle v_y^2 \rangle + \frac{1}{2}m\langle v_z^2 \rangle + \frac{1}{2}I_{x'}\langle \omega_{x'}^2 \rangle + \frac{1}{2}I_{y'}\langle \omega_{y'}^2 \rangle,$$

dove, in questo caso, per simmetria risulta $I_{x'} \equiv I_{y'}$. La molecola considerata ha, quindi, 5 gradi di libertà e pertanto:

$$u = \frac{U}{N} = \langle E_k \rangle = \frac{5}{2}kT.$$

In generale per gas le cui molecole sono caratterizzate da l gradi di libertà, l'energia interna U può essere dedotta dalla relazione (11.40). Sostituendo tale quantità nell'espressione del calore specifico a volume costante di un gas ideale (11.15), si ottiene:

$$c_v = \frac{1}{n} \frac{dU}{dT} = \frac{1}{n} \frac{d}{dT} \left(N \frac{l}{2} kT \right) = \frac{1}{n} N \frac{l}{2} \frac{R}{N_A} = N_A \frac{l}{2} \frac{R}{N_A} = \frac{l}{2} R,$$

da cui segue, ad esempio, che per gas monoatomici, $l=3$ e di conseguenza c_v vale $3R/2$ e per gas biatomici, $l=5$ e c_v vale $5R/2$. Nel caso della molecola biatomica si è supposto che la distanza interatomica fosse costante. Ciò è valido finché la temperatura non è troppo elevata altrimenti

occorre considerare i termini energetici associati alle variazioni di tale distanza e le relazioni precedenti perdono di validità.

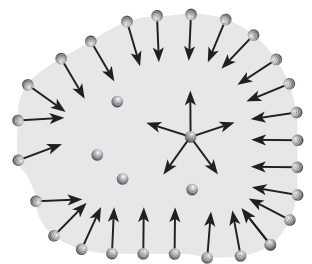
Sebbene questa trattazione dei calori specifici fornisca una giustificazione alle differenze di proprietà dei gas al variare del numero di atomi che compongono la molecola, essa risulta solo parzialmente soddisfacente non prevedendo, ad esempio, la dipendenza, per un dato gas, del calore specifico dalla temperatura, come mostrato nel caso della molecola dell'idrogeno. Per questa e per altre ragioni la teoria classica deve essere sostituita da una che si basa su una descrizione più accurata del comportamento microscopico della materia. Per una adeguata teoria dei calori specifici dei gas, come dei solidi e dei liquidi, si deve far ricorso alla meccanica quantistica.

11.13 I gas reali

Il modello cinetico in cui il gas è considerato un insieme di particelle puntiformi non interagenti consente di riprodurre l'equazione di stato dei gas ideali nel limite di estrema rarefazione ed elevata temperatura del gas. Al di fuori di queste condizioni limite una descrizione del comportamento dei gas reali richiede di tenere conto delle dimensioni finite delle molecole del gas e del fatto che interagiscono tra loro anche a distanza. Nell'equazione di stato dei gas ideali, $pV = nRT$, il volume V rappresenta sia il volume del recipiente che contiene il gas, che il volume fisicamente accessibile a ciascuna molecola, in quanto considerata dal modello priva di dimensioni. Si può tenere conto delle dimensioni delle molecole di un gas reale sostituendo, nell'equazione di stato, al volume V , un volume $V - nb$, in cui b , detto *covolume*, rappresenta la parte del volume del recipiente inaccessibile al moto molecolare. Se le molecole vengono assimilate a sfere rigide, ciascuna di volume V_0 , il covolume è proporzionale al volume NV_0 occupato dalle N molecole contenute nel recipiente. Precisamente si trova che il covolume vale:

$$b = 4NV_0.$$

Occorre altresì precisare che, per dimensioni finite delle molecole, si intende che queste, per effetto di reciproche forze repulsive non possono avvicinarsi tra loro al di sotto di una certa distanza, generalmente dell'ordine di $10^{-10} m$. A distanze superiori, tra le molecole agiscono delle deboli forze attrattive note come *forze di Van der Waals*. Per un assegnato volume V di gas, l'effetto di tali forze è pressoché nullo sulle molecole interne, essendo circondate in modo mediamente uniforme da molecole che le attraggono; mentre si manifesta sulle molecole superficiali come una forza diretta verso l'interno del volume considerato. Questo effetto equivale, dal punto di vista macroscopico, ad una sorta di pressione aggiuntiva Δp rispetto alla pressione esercitata dalle pareti del recipiente che contiene il gas. Tale pressione aggiuntiva risulterà tanto più grande quanto maggiore è il numero di molecole per unità di volume che attraggono verso l'interno e quanto maggiore è il numero di molecole per unità di volume presenti sulla superficie che sono attratte verso l'interno; pertanto il termine aggiuntivo della pressione risulterà proporzionale al quadrato della densità:



$$\Delta p = c\rho^2 = c\left(\frac{Nm}{V}\right)^2 = c\left(\frac{nN_A m}{V}\right)^2 = a\frac{n^2}{V^2},$$

dove m è la massa di ciascuna molecola e c ed a sono delle costanti di proporzionalità. L'equazione di stato dei gas reali diviene allora:

$$\left(p + a \frac{n^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT ,$$

che prende il nome di *equazione di stato di Van der Waals*. I coefficienti a e b di questa equazione sono caratteristici del particolare gas in esame. Si noti che qualora il volume delle molecole si può ritenere nullo, $b \rightarrow 0$, e il gas è rarefatto, $V \rightarrow \infty$, tale relazione si riduce all'equazione di stato dei gas ideali (11.6).

