

Su una nuova costante isoterma dei gas

G. PAOLUZI

Ho raccolto in questa nota delle tabelle comprovanti che la grandezza

$$RT \frac{\frac{RT}{v-b} - \left(p + \frac{a}{v^2} \right)}{\left(p + \frac{a}{v^2} \right)^2}, \quad [\alpha]$$

dove a e b sono costanti caratteristiche di ciascun gas deducibili dalle grandezze critiche, è funzione della sola temperatura ed ha le proprietà di una costante di equilibrio.

Per comodità del lettore riassumerò qui brevemente le considerazioni — già svolte in un precedente lavoro (1) — che mi portarono a prevedere questo risultato.

Si consideri una grammomolecola di un dato gas. Indicando con n_1, n_2, n_3, \dots il numero delle molecole semplici, doppie, triple,, e con N il numero di Avogadro, si ha

$$N = n_1 + 2n_2 + 3n_3 + \dots \quad [1]$$

L'applicazione della legge dell'azione di massa all'equilibrio fra molecole semplici e doppie fornisce

$$\frac{\frac{n_2}{v-b}}{\left(\frac{n_1}{v-b} \right)^2} = k_2 \rightarrow n_2 = \frac{k_2}{v-b} n_1^2 \quad [2]$$

dove $v-b$ è il « volume libero » e k_2 una certa funzione della temperatura. Similmente,

per l'equilibrio fra molecole semplici, doppie e triple, si ha

$$\frac{\frac{n_3}{v-b}}{\frac{n_1}{v-b} \frac{n_2}{v-b}} = k_3 \rightarrow n_3 = \frac{k_2 k_3}{(v-b)^2} n_1^3 \quad [2']$$

Analoga relazione si ottiene considerando l'equilibrio fra molecole semplici, triple e quaduple. E così via.

Combinando la [1] con le [2] [2'] ... si ottiene

$$N = n_1 + 2 \frac{k_2}{v-b} n_1^2 + 3 \frac{k_2 k_3}{(v-b)^2} n_1^3 + \dots \quad [3]$$

Per poter trattare matematicamente la serie [3] porrò

$$k_2 - k_3 - \dots = k \quad [4]$$

facendo presente, d'altronde, che l'eventuale errore introdotto con la posizione [4] tende a scomparire con il crescere del volume.

Scrivendo semplicemente n al posto di n_1 , si ottiene

$$N = n + 2 \frac{k}{v-b} n^2 + 3 \frac{k^2}{(v-b)^2} n^3 + \dots \quad [5]$$

$$= \frac{n}{\left(1 - \frac{nk}{v-b} \right)^2} \quad [5']$$

In modo analogo, indicato con ϖ il nu-

mero $n_1 + n_2 + \dots$ delle particelle autonome presenti in una grammomolecola, si ha

$$\partial i = n + \frac{k}{v-b} n^2 + \frac{k^2}{(v-b)^2} n^3 + \dots \quad [6]$$

$$= \frac{n}{1 - \frac{nk}{v-b}} \quad [6']$$

Eliminando n fra le [5'] [6'], si trae

$$\frac{\partial i}{N} = \frac{v-b}{2c} \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{4c}{v-b}} \right) \quad [7]$$

dove c sta per kN .

Ove le molecole non avessero nè la proprietà di formare associazioni, nè quella di attrarsi, la pressione Π sarebbe data dalla relazione

$$\Pi = \frac{RT}{v-b} \quad [8]$$

dove T è la temperatura assoluta ed R la costante dei gas perfetti.

La presenza di associazioni molecolari riduce il numero delle particelle effettive da N a ∂i , e quindi la pressione dal valore Π al valore

$$\pi = \Pi \frac{\partial i}{N}$$

cioè, per le [7] [8], al valore

$$\pi = \frac{RT}{2c} \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{4c}{v-b}} \right) \quad [9]$$

L'esistenza di un'attrazione fra le molecole determina infine una differenza fra la pressione π esistente all'interno del gas e la pressione P esercitata sul gas dall'esterno.

Assumendo, con Van der Waals,

$$\pi = p + \frac{a}{v^2},$$

la [9] fornisce

$$p + \frac{a}{v^2} = \frac{RT}{2c} \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{4c}{v-b}} \right)$$

ovvero

$$\frac{c}{RT} \left(p + \frac{a}{v^2} \right)^2 + \left(p + \frac{a}{v^2} \right) = \frac{RT}{v-b} \quad [10]$$

e infine $c = [a]$.

Ho mostrato recentemente (2) come le costanti a e b si possano dedurre dalle grandezze critiche. Nella tabella 1 figurano i valori spettanti ad a e b , per alcuni gas (i volumi s'intendono espressi in cm^3/mol . e le pressioni in barie).

Tabella 1

	a	b
Neon	7,5559 · 10 ¹⁰	20,414
Azoto	4,2176 · 10 ¹¹	44,240
Ossigeno	4,2781 · 10 ¹¹	36,551
Ossido di Carbonio	4,2555 · 10 ¹¹	44,302
Metano	6,8461 · 10 ¹¹	48,540

Nelle tabelle 2-17 figurano i valori (cm^3/mol) spettanti a c , per gli stessi gas, in condizioni varie di temperatura e pressione.

Tabella 2
NEON (3) 100,83 °C

p (atm)	c
44,298	5,88
90,387	5,86
132,95	5,86
198,24	5,99
257,67	6,06
312,88	6,18
370,10	6,25
430,01	6,36
493,90	6,47

Tabella 3
NEON (3) 0 °C

p (atm)	c
32,346	6,74
65,861	6,62
96,739	6,48
143,96	6,49
186,80	6,53
226,51	6,55
267,55	6,66
310,50	6,74
356,24	6,83

Tabella 4
NEON (4) - 103,1 °C

p (atm)	c
35,558	10,6
42,107	10,2
58,583	9,8
78,110	11,8

Tabella 5
NEON (4) - 182,6 °C

p (atm)	c
32,067	18,9
45,533	18,4
67,468	18,5
79,168	18,6

Tabella 6

NEON (4) — 200,08 °C

<i>p</i> (atm)	<i>c</i>
26,214	25,0
34,268	24,6
39,891	24,5
47,951	24,3
61,66	24,2
67,46	24,2
73,85	24,2
79,92	24,1

Tabella 7

NEON (4) — 208,1 °C

<i>p</i> (atm)	<i>c</i>
24,071	29,7
31,948	29,4
37,856	29,4
41,798	29,5
58,47	29,9
69,69	29,9
79,23	30,5

Tabella 11. — OSSIGENO (6)

<i>p</i> (atm)	<i>c</i>			
	199,5 °C	99,5°	15,65°	0°
100	—	23,1	35,2	39,6
200	19,2	24,1	35,8	39,0
300	19,2	23,9	35,5	38,9
400	19,4	24,0	36,0	39,7

Tabella 12

OSSIGENO (7)

— 40,05 °C

<i>p</i> (atm)	<i>c</i>
21,14	50,3
28,03	51,0
34,79	52,7
41,82	52,2
49,25	51,7
55,42	52,3
61,03	52,2

Tabella 8

NEON (4) — 213,08 °C

<i>p</i> (atm)	<i>c</i>
23,086	33,9
29,365	33,5
37,418	33,9
59,77	35,5
66,27	35,7
79,70	35,3

Tabella 9

NEON (4) — 217,52 °C

<i>p</i> (atm)	<i>c</i>
21,349	38,5
26,848	38,9
32,795	39,7
49,93	37,7
59,62	38,4
71,65	38,8
79,42	39,1

Tabella 13. — OSSIDO DI CARBONIO (8)

<i>p</i> (atm)	<i>c</i>			
	200 °C	150°	100°	50°
75	16,6	19,8	24,7	30,5
100	17,0	20,1	25,1	30,3
125	17,6	20,7	24,8	29,9
150	17,5	20,4	24,7	29,9
200	17,6	20,4	24,4	29,2
300	17,7	20,6	24,0	28,9
400	18,0	20,8	24,2	29,1
500	18,5	21,1	24,7	30,1

Tabella 10. — AZOTO (5)

<i>p</i> (atm)	<i>c</i>					
	399,3 °C	299,8°	198,9°	99,85°	50°	0°
50	—	—	16,9	22,1	28,3	35,7
100	13,1	14,5	17,9	23,7	28,0	35,4
200	12,7	14,1	17,3	22,2	26,6	34,0
300	13,2	14,6	17,5	22,2	26,7	34,4
400	13,6	15,1	17,5	22,8	27,5	35,9

Tabella 14. — OSSIDO DI CARBONIO (9)

p (atm)	c	
	25 °C	0°
100	34,4	38,8
120	34,0	38,4
140	33,6	38,0
160	33,3	37,8
180	33,0	37,7
200	32,7	37,5
250	32,5	37,3
300	32,4	37,4
350	32,8	37,6
400	32,5	37,8
450	33,2	38,3
500	34,2	39,6

Tabella 15. — METANO (10)

p (atm)	c		
	200 °C	150°	100°
50	35,3	40,7	48,6
200	34,3	39,1	46,8
250	34,0	—	46,4
300	33,8	38,5	46,4
400	33,7	39,0	47,1
500	34,2	39,9	49,4

Tabella 16
METANO (11) 20 °C

p (atm)	c
99,97	71,9
128,03	72,2
151,24	72,0
195,74	71,6
205,41	71,7

Tabella 17
METANO (12) 0 °C

p (atm)	c
113,52	83,2
133,83	83,7
171,55	83,7
179,29	84,2
215,10	83,0

Come appare dalle tabelle, c conserva, lungo ciascuna isoterma, un valore praticamente costante. La variazione di c con la temperatura presenta inoltre l'andamento che è proprio delle costanti di equilibrio, ed è ben rappresentata dalla formula di Gibbs. Così, ponendo per l'azoto

$$\log. c = \frac{175}{T} - 0,1441 \log T + 1,256,$$

si hanno i seguenti valori di c

0 °C	50°	99,85°	199,9°	299,8°	399,3°
35,1	27,3	22,6	17,4	14,6	12,8

che sono in ottimo accordo con quelli della tabella 10.

Occorre rilevare che l'errore introdotto con la posizione [4] può considerarsi trascurabile solo se è trascurabile il generico termine $\frac{(nk)^s}{(v-b)^s}$ per $s \geq 2$: infatti, solo in queste condizioni le [5'] [6'] diventano deducibili correttamente attraverso i passaggi:

$$\begin{aligned} \alpha &\rightarrow n \left(1 + \frac{nk}{v-b} \right) \rightarrow \\ &\rightarrow n \frac{1 - \left(\frac{nk}{v-b} \right)^2}{1 - \frac{nk}{v-b}} \rightarrow \\ &\rightarrow \frac{n}{1 - \frac{nk}{v-b}} \\ N &\rightarrow n \left(1 + 2 \frac{nk}{v-b} \right) \rightarrow \\ &\rightarrow n \frac{1}{1 - 2 \frac{nk}{v-b}} \rightarrow \\ &\rightarrow \frac{n}{\left(1 - \frac{nk}{v-b} \right)^2} \end{aligned}$$

Ciò lascia prevedere che — per un dato gas — la costanza della grandezza $[a]$, lungo la generica isoterma T , potrà sussistere per densità tanto maggiori quanto più alto è il valore di T .

RIASSUNTO

Ammettendo nei gas l'esistenza di associazioni molecolari governate dalla legge di azione di massa, si deduce che la grandezza

$$RT \frac{RT}{v - b - \left(p + \frac{a}{v^2}\right)} \left(p + \frac{a}{v^2}\right)^2$$

(dove a e b sono costanti caratteristiche di ciascun gas, deducibili dalle grandezze critiche) dipende in prima approssimazione soltanto dalla temperatura, ed ha le proprietà di una costante di equilibrio.

Di questo risultato, si offre conferma sui dati sperimentali di trenta isoterme appartenenti a cinque diversi gas.

ABSTRACT

The *A.*, allowing the existence of molecular associations in gases, controlled by mass action law, infers that the quantity:

$$RT \frac{RT}{v - b - \left(p + \frac{a}{v^2}\right)} \left(p + \frac{a}{v^2}\right)^2$$

(where " a " and " b " are the characteristic constants of each gas, deducible from the

critical quantity), depends, in first approximation, upon the temperature only, and possesses the properties as a equilibrium constant.

The *A.* offers the confirmation of these result with experience data of thirty isotherms, related to five different gases.

BIBLIOGRAFIA

- (1) *Τεχνικά Χρονικά*, 361-362, (181-182), Αθήναι 1954
- (2) *Ricerca Scientifica*, marzo 1955. pag. 567-575
- (3) MICHELS, GIBSON, *Landolt-Tabellen*, 2° Ergän., pag. 47.
- (4) CROMMELIN, KAMERLINGH ONNES, PALACIOS MARTINEZ, *ibidem*, Hauptwerk, pag. 106; 2° Ergän., pag. 45.
- (5) BARTLETT, CUPPLES, TREMEARNE, *ibidem*, 2° Ergän., pag. 53.
- (6) AMAGAT, *ibidem*, Hauptwerk, pag. 111.
- (7) KAMERLINGH ONNES, KUYPERS, *ibidem*, 1° Ergän., pag. 60.
- (8) BARTLETT, HETHERINGTON, KVALNES, TREMEARNE, *ibidem*, 2° Ergän., pag. 58.
- (9) TOWNEND, BHATT, *ibidem*, 3° Ergän., pag. 98.
- (10) KYALNES, GADDY, *ibidem*, 3° Ergän., pag. 99.
- (11) FREETH, VERSCHOYLE, *ibidem*, 3° Ergän., pag. 99.