


Ci occupiamo ora di una possibile estensione del modello atomico del gas ideale per includere aspetti fisici reali: in particolare vogliamo tenere conto del fatto che gli atomi non sono puntiformi ma occupano un volume "proprio" dello spazio a disposizione e, inoltre, vogliamo includere in modo semplice ma effettivo delle forze che agiscono "a distanza" tra gli atomi del gas.

Si tratta di richieste sensate alla luce, come tra breve viene accennato, di evidenze sperimentali per le quali il gas "reale" non si comporta idealmente, ossia l'equazione di stato che collega le coordinate termodinamiche non è seguita fedelmente o, addirittura, è completamente "evitata".

Questa visione porta a una modifica piuttosto importante della $PV = nRT$ (detta anche equazione di Boyle-Mariotte) che va sotto il nome di equazione di Van der Waals (Premio Nobel per la fisica ~ 1916).

L'approccio seguito nella costruzione di questo nuovo modello è originariamente di tipo semi-empirico (con forte connessione con i dati di laboratorio) anche se poi viene prodotta molta letteratura teorica (potenziali Lennard-Jones e teorema del viriale)

Il primo passo prevede di trattare gli atomi come sfere non deformabili con raggio $R > 0$ che definisce una zona spaziale occupata da una coppia di atomi di volume "escluso":


$$V_{\text{escluso}} = \frac{4}{3}\pi (2R)^3 \sim 30R^3$$

Se il contenitore ha volume V e ci sono N atomi ($\frac{N}{2}$ Coppie)
il volume escluso complessivo è $V_{\text{escluso}}^{\text{TOT}} \sim 15NR^3$:

$$V \rightarrow V - 15NR^3 = \\ = V - 15nN_A R^3 = V - nb \quad [b \approx 15N_A R^3]$$

dove si introduce il «covolume molare» b occupato da N_A atomi (1 mole).

Una stima di partenza: $R \approx 10^{-10} \text{ m}$, $V_{\text{escluso}}^{n=1} = b \sim 15N_A R^3 \sim \\ \sim 100 \times 10^{23} \times 10^{-30} \text{ m}^3/\text{mole} \sim 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mole}$ ovvero $b = V_{\text{escluso}}^{n=1} \sim 10 \text{ ml/mole}$

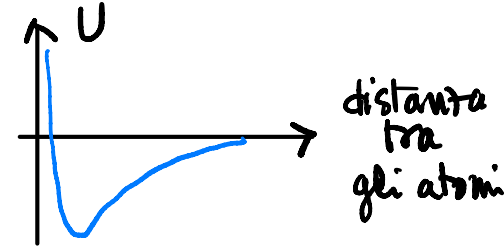
che è un numero eventualmente da confrontare @TPS con $V_{\text{TPS}} \sim 22 \text{ l/mole}$, per cui questa correzione ammonta a circa $b \lesssim 0.1\%$ del volume totale molare però a TPS!

Il covolume molare b è chiamato anche SECONDO coefficiente di Van der Waals - il suo valore è tabulato per le varie sostanze - per esempio $b_{\text{CO}_2} \sim b_{\text{N}_2} \sim 40 \text{ ml/mole}$.

Viene determinato sperimentalmente, come discuro dopo.

Il secondo passo consiste nell'includere - sempre in modo fenomenologico - l'effetto delle forze inter-atomiche nel modello di gas. Si tratta di interazioni di origine sia elettrica (gli atomi sono neutri ma vengono deformati a costituire dipoli elettrici) che quantistica. Complementarmente si osservano forze attrattive (debolmente) a distanze relativamente grandi e repulsive (più intense) per distanze decrescenti.

Quindi l'energia potenziale ha un'andamento tipico di buca:



è questa forza inter-atomica che, nella parte attrattiva, tende a ridurre la frequenza degli urti degli atomi sulle pareti e ciò implica una minore pressione esercitata dal gas.

Nel modello di Van der Waals questo effetto è proporzionale alla densità degli atomi (che va come n/V o $1/V$) e anche al numero di interazioni (che è anche proporzionale a n/V o $1/V$) per cui il termine correttivo va come $n^2/V^2 = 1/V^2$ e dunque la pressione ideale si riduce secondo la relazione

$$P \rightarrow P_{ideale} - \frac{a}{V^2}$$

↙ urti con le pareti ($\sim 1/V$) ↘ urti tra atomi ($\sim 1/V^2$)

nella quale "a" è il peso della correzione ed è chiamato PRIMO coefficiente di Van der Waals.

Notare che $[a] = [P][V]^2 = \frac{\text{energia}}{\text{volume}} \frac{\text{volume}^2}{\text{moli}^2} \rightarrow \frac{\text{J} \cdot \text{m}^3}{\text{moli}^2}$

Anche "a" viene determinato sperimentalmente ed è tabulato per varie specie; per esempio $a_{\text{CO}_2} \cong 0.36 \frac{\text{J} \cdot \text{m}^3}{\text{moli}^2}$ che va interpretato a TPS come

$$P_{\text{corr}} = \frac{a_{\text{CO}_2}}{V_{\text{TPS}}^2} = \frac{0.36 \text{ J} \cdot \text{m}^3 / \text{moli}^2}{(2 \times 10^{-2})^2 \text{ m}^6 / \text{mol}^2} \cong \frac{10^3 \text{ J}}{\text{m}^3} = 1 \text{ kPa} \quad (10^{-2} \text{ atm})$$

da confrontare con $P_{\text{TPS}} = 1 \text{ atm}$ (effetto dell'1% a TPS).

Potiamo ora scrivere per esteso la nuova equazione di stato del gas « reale » secondo Van der Waals come modifica dell'equazione di stato del gas ideale (Boyle-Mariotte):

$$P = \frac{nRT}{V} \longrightarrow \frac{nRT}{V-nb} - \frac{a}{V^2}$$

[il volume è stato ridotto del covolume e la pressione del termine di interazione tra gli atomi].

Si può anche scrivere (notare v al posto di $V = nV$)

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad \text{o} \quad \left(P + \frac{a}{v^2} \right) (v-b) = RT$$

Van der Waals

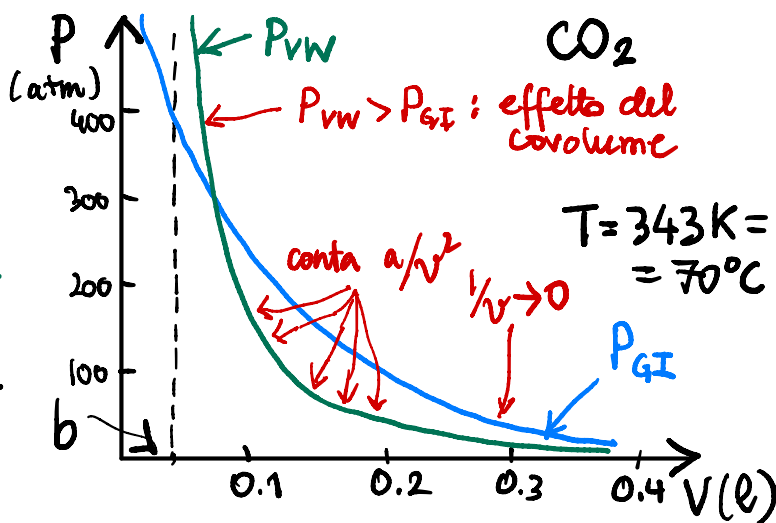
Adesso bisogna cercare di capire in che senso questa nuova equazione di stato è un « miglioramento » di quella ideale. Per farlo è conveniente studiare l'andamento sperimentale di processi isotermi che interessano un gas reale rappresentandoli in diagrammi PV.

Si può iniziare con l'andamento di isoterme in diagrammi PV di un gas relativamente caldo: ci si dovrebbe aspettare un comportamento approssimativamente ideale perché ad alta temperatura l'effetto dominante è quello termico: l'energia è dominata da quella cinetica.

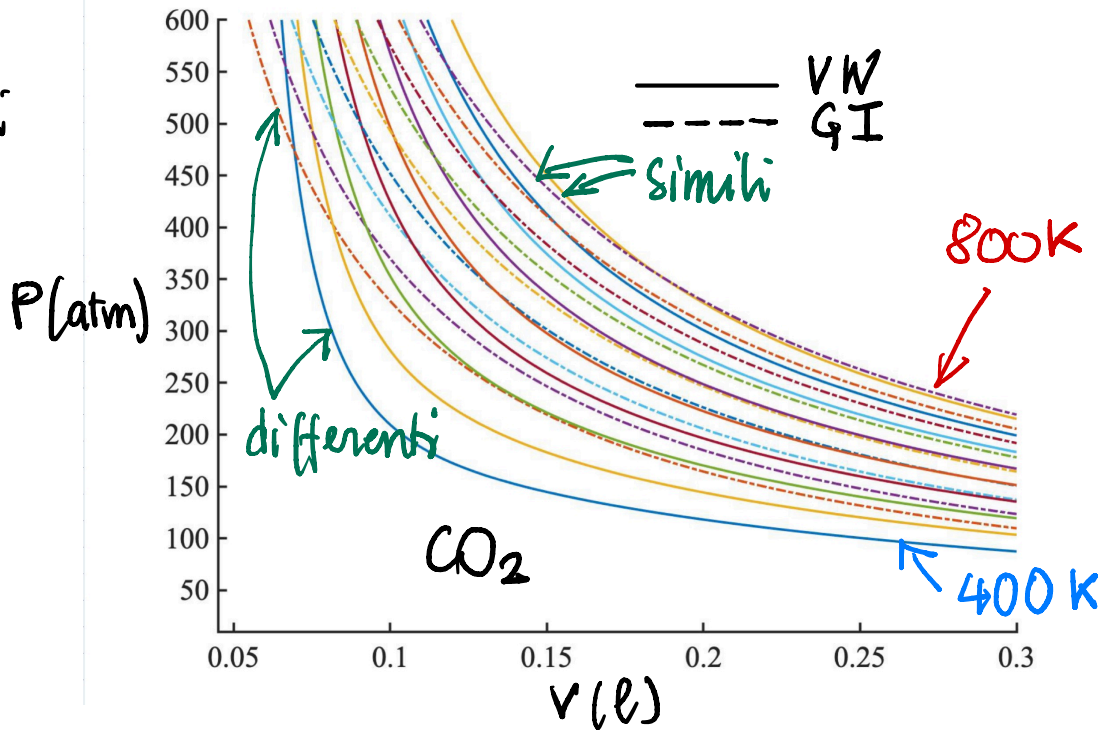
Bisogna confrontare

$$P_{GI} = RT/v, \quad P_{VW} = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

per esempio CO_2 , $a \sim 0.4 \text{ J} \cdot \text{m}^3 / \text{mole}^2$
 $b \sim 40 \text{ ml}$

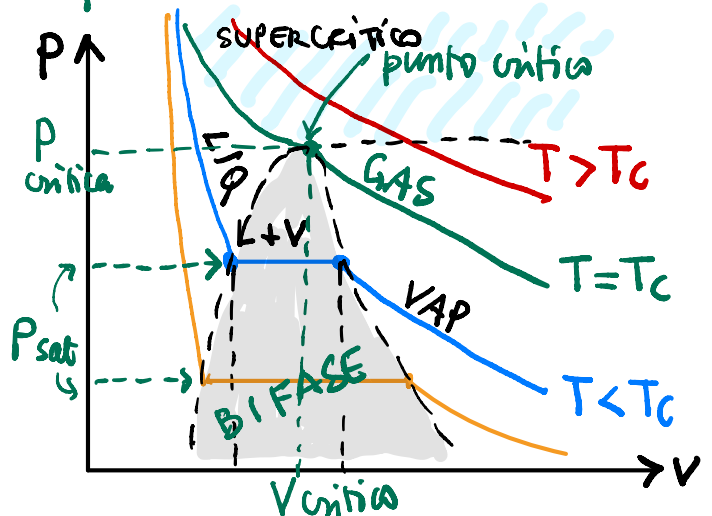


In generale si osserva uno scostamento tra le isoterme ideali e quelle di Van der Waals tanto minore quanto più caldo è il gas.



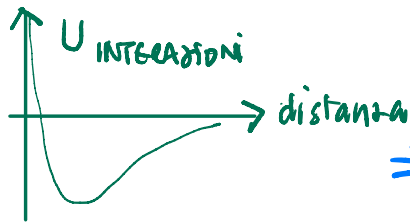
Le cose si fanno più complicate - e interessanti - se si considerano isoterme a una temperatura minore di un valore detto « critico », a partire dalle quale la compressione (isoterma) del gas avrà un cambiamento del suo stato di aggregazione: si parla di passaggio di stato "VAPORE → LIQUIDO" (condensazione) che avviene a temperatura costante e a pressione costante, quindi secondo un andamento come quello schematizzato.

Il volume al quale inizia la condensazione è quello di "vapore saturo", poi si osserva una miscela con parte di liquido che aumenta con il diminuire di V fino alla condizione di "liquido saturo". Poi piccole variazioni di volume danno grandissime variazioni di P (il liquido non è comprimibile).



È poi interessante osservare che ci si aspetta che l'energia interna di un gas reale non è funzione della sola temperatura, come succede nel gas ideale, che è caratterizzato infatti da un'energia interna che è puramente cinetica.

Siccome ci sono interazioni interatomiche che dipendono dalla distanza tra le particelle, e siccome l'energia (interna) totale deve restare costante ed è somma dell'energia cinetica (il cui valore medio è funzione lineare della temperatura) e dell'energia potenziale che descrive le forze tra gli atomi - che varia con la distanza, ovvero varia con il volume del gas, se ne deduce che U dev'essere funzione sia di T che di V :



$$U = \text{costante} = E_k + U_{\text{INTERAZIONI}}$$

se $U_{\text{INTERAZ}} \text{ aumenta} \Rightarrow E_k \text{ diminuisce}$

\Rightarrow in un gas reale la temperatura diminuisce in un'espansione (libera, con $U = \text{costante}$).

Si può determinare esattamente la dipendenza $U = U(V, T)$:

$$U = U(T, V) \Rightarrow dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV; \quad S = S(T, V) \Rightarrow dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV;$$

$$\delta Q^A = T dS = dU + P dV \Rightarrow dS = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + P dV \right] \text{ - per confronto:}$$

$$\rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \frac{P}{T}. \quad \text{Dalla } \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} = \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \frac{P}{T} \right] = -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T - \frac{P}{T^2} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V;$$

$$\left[\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = \frac{\partial}{\partial V} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \right] = 0 \text{ (v=cost)} \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \right]$$

gas ideale: $P = nRT/V \Rightarrow T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = P \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \Leftrightarrow U = U(T);$

gas Van der Waals: $P = \frac{nRT}{V-nb} - \frac{an^2}{V^2} \Rightarrow T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{nRT}{V-nb} \Leftrightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{an^2}{V^2}$

$$\Rightarrow U = -\frac{n^2 a}{V} + f(T); \quad C_V = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{n} \frac{df}{dT} \Rightarrow f = n C_V T + \text{cost} \Rightarrow U = n C_V T - \frac{n^2 a}{V} + \text{cost}$$

quindi $\Delta U = n C_V \Delta T - an^2 \left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_i}\right) = 0$ (esp. libera) $\Leftrightarrow \Delta T = \frac{an}{C_V} \left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_i}\right) < 0$ se $\Delta V > 0$