

Gas reali secondo van der Waals

ipotesi dei gas perfetti

- Volume delle molecole trascurabile rispetto al volume occupato dal gas: **molecole puntiformi**.
- Urti fra le molecole trascurabili a causa della bassa densità: **modello a particelle indipendenti**.

limiti dei gas perfetti

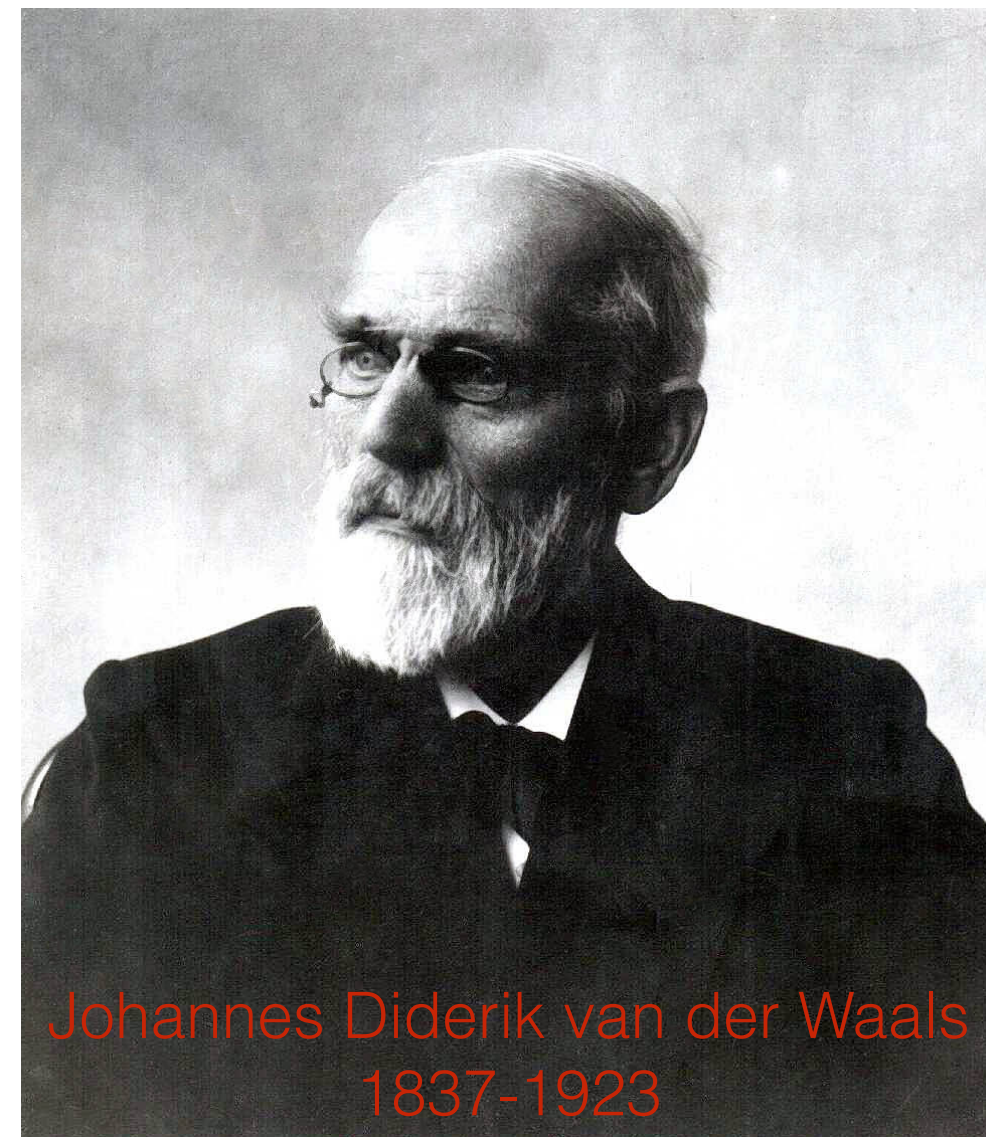
- Le ipotesi valgono rigorosamente solo in condizioni di pressioni basse e grandi volumi.
- L'equazione di stato dei gas perfetti non permette di descrivere la liquefazione dei gas. Per esempio i **frigoriferi non potrebbero esistere** se il gas da loro usato ubbidisse in modo rigoroso a $PV=nRT$.

$$PV_m = RT$$

- Ci conviene scrivere $PV = nRT$ nella forma contenente solo grandezze intensive.
- $V_m = V/n$ é il volume occupato da una mole di gas. Si misura in L/mole mL/mole, m³/mole, etc...
- $\rho_n = n/V = 1/V_m$: densità numerale (moli/L, moli/mL, moli/m³, etc...).

prima costante di van der Waals

- **Covolume**: volume occupato fisicamente da una mole di gas.
- Si indica con **b**, ha le stesse dimensioni del volume molare.
- Ogni gas ha un suo valore di b: **non é costante universale**.
- Il volume che troviamo nell'equazione di stato dei gas perfetti é il volume disponibile per il moto delle molecole **$V_{m\text{gp}} = V_m - b$** . Dove V_m é il volume fisico del recipiente.
- Ha le stesse dimensioni e quindi le stesse unità di misura del volume molare.

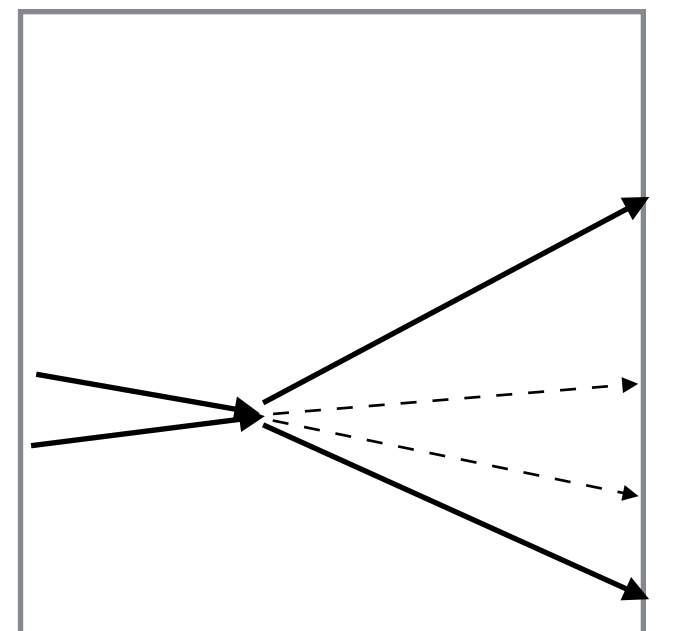
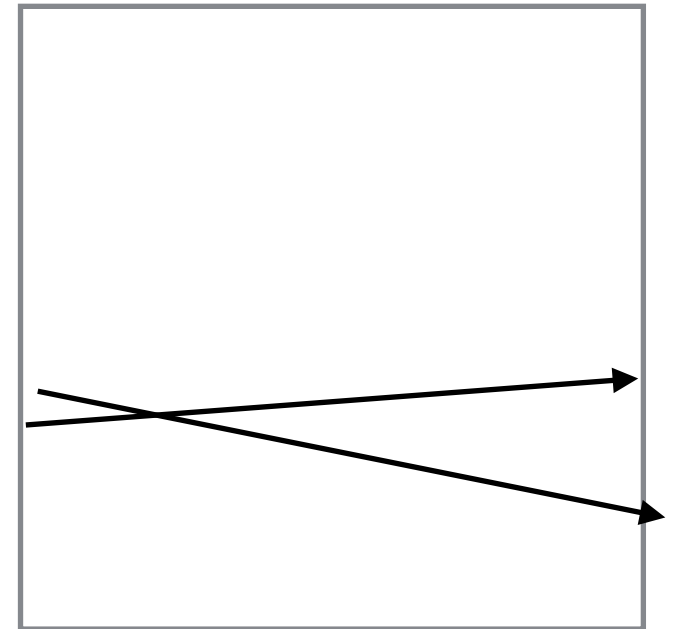


seconda costante di van der Waals

- Introduce la probabilità di urti fra le molecole.
- Per avere un urto dobbiamo avere **due molecole vicine**.
- La probabilità di trovare una molecola in una certa zona dello spazio é pari a $\rho_n = 1/V_m$.
- La probabilità di trovarne due é proporzionale al quadrato di ρ_n ovvero a $1/(V_m)^2$.
- Chiamiamo **a** la costante di proporzionalità.
- Numero di urti = $a/(V_m)^2$

la seconda costante di van der Waals e la pressione

- In assenza di urti il moto delle molecole é rettilineo.
- In presenza di urti la direzione delle molecole cambia.
- Il moto rettilineo é sempre il più breve fra due punti.
- Il numero di urti sulle pareti diminuisce perché le molecole devono percorrere traiettorie più lunghe.
- La pressione dell'equazione di stato dei gas perfetti é **$P_{gp}=P + a/(V_m)^2$** .
- **Gli urti fra le molecole riducono gli urti con le pareti. La pressione fisica P é minore di quella che misureremo in assenza di urti.**
- **a** si misura in $PV^2\text{mole}^{-2}(\text{atm} \times L^2 \times \text{mole}^{-2}, \text{etc...})$.



$$(P + a/(V_m)^2)(V_m - b) = RT$$

equazione di stato dei gas reali
secondo van der Waals (vdW)

valori di a e b per alcuni gas

gas	a	b
	atm x L ² x mole ⁻²	10 ⁻² x L x mole ⁻¹
H ₂	0.242	2.65
He	0.034	2.38
N ₂	1.352	3.87
O ₂	1.364	3.19
CO ₂	3.610	4.29
H ₂ O	5.536	3.05
NH ₃	4.169	3.71

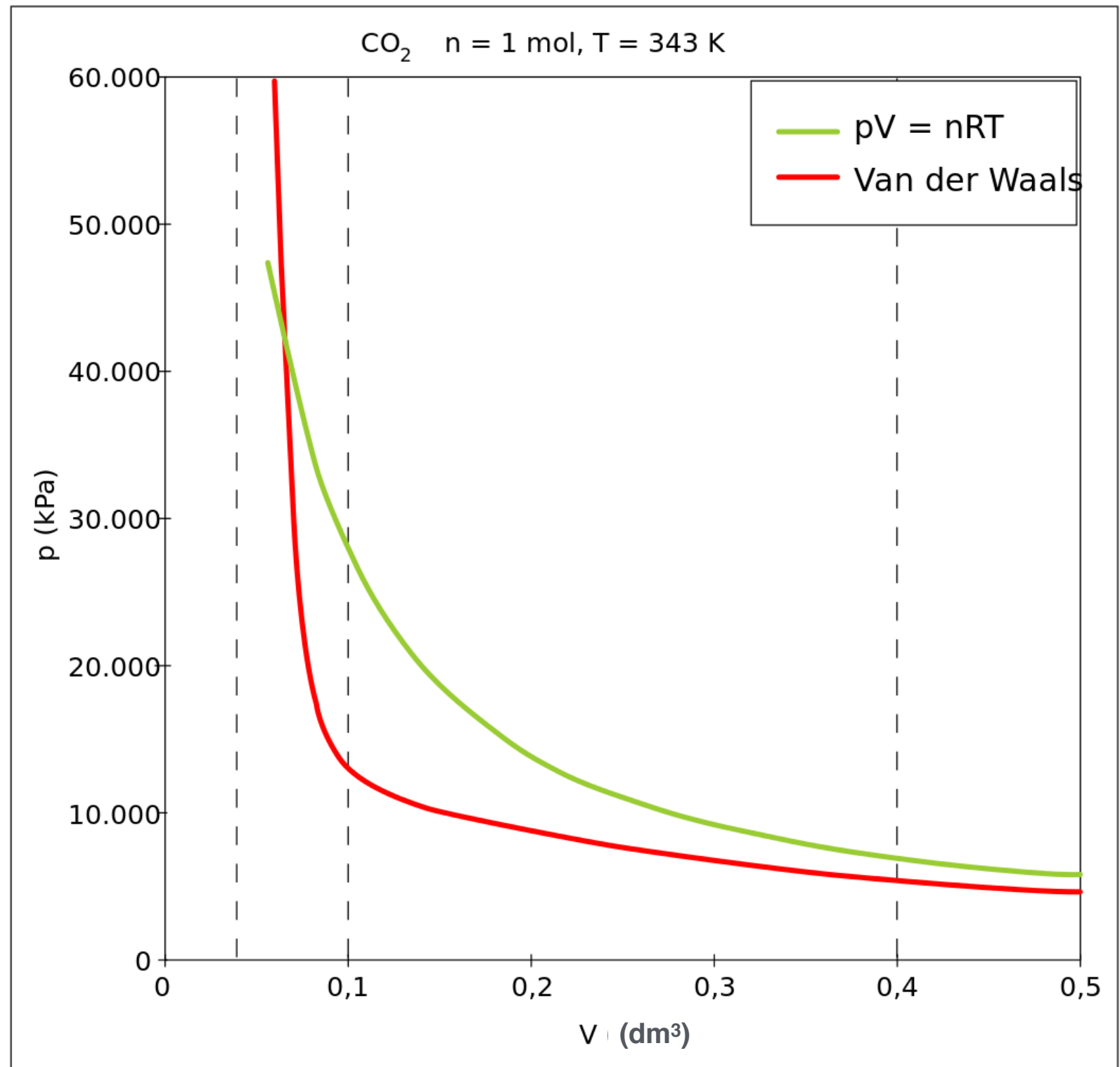
Confronto con gas perfetti (isoterme)

$$P = RT/V_m$$

$$(P + a/(V_m)^2)(V_m - b) = RT$$

$$P + a/(V_m)^2 = RT/(V_m - b)$$

$$P = RT/(V_m - b) - a/(V_m)^2$$

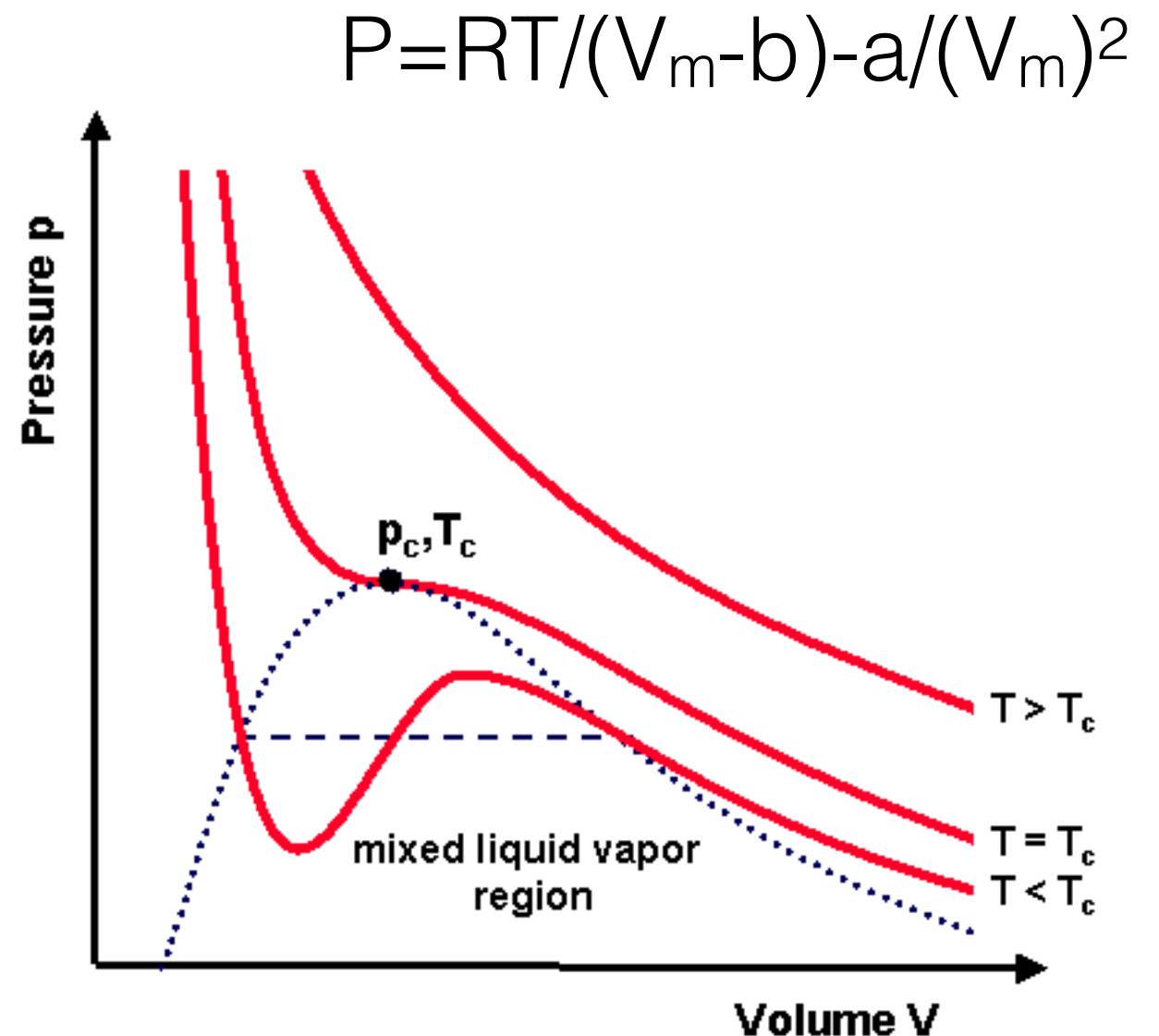


$$P = RT/(V_m - b) - a/(V_m)^2$$

- A basse pressioni e/o ad alte temperature ovvero a volumi molari grandi il primo termine predomina.
- Ad alte pressioni, ovvero a basse temperature ed a volumi molari piccoli il secondo termine predomina.
- Vediamo le isoterme di vdW a varie temperature.

tipi di isoterme

- Se facessimo uno studio di funzione (~~non lo facciamo!~~) di $P(V_m)$ troveremmo tre diversi tipi di isoterme a seconda del valore della temperatura (parametro).
- Per un certo valore di T detto **temperatura critica** (T_c) l'isoterma presenta un flesso a tangente orizzontale. **isoterma critica**.
- $T > T_c$ isoterme senza massimi ne minimi. **isoterma supercritica**.
- $T < T_c$ isoterme con un massimo ed un minimo. **isoterma subcritica**.



l'isoterma critica

- Definisce oltre alla temperatura critica T_c la pressione P_c e il volume molare V_{mc} critici. Insieme definisco il **punto critico del gas**.
- L'isoterma critica separa due regioni del piano PV.
- Sopra ($T > T_c$) il gas **non può liquefare per compressione**.
- Più siamo sopra T_c più il gas di vdW assomiglia al gas perfetto.
- Sotto il gas **può liquefare per compressione** é detto più propriamente **vapore**.

l'isoterma critica

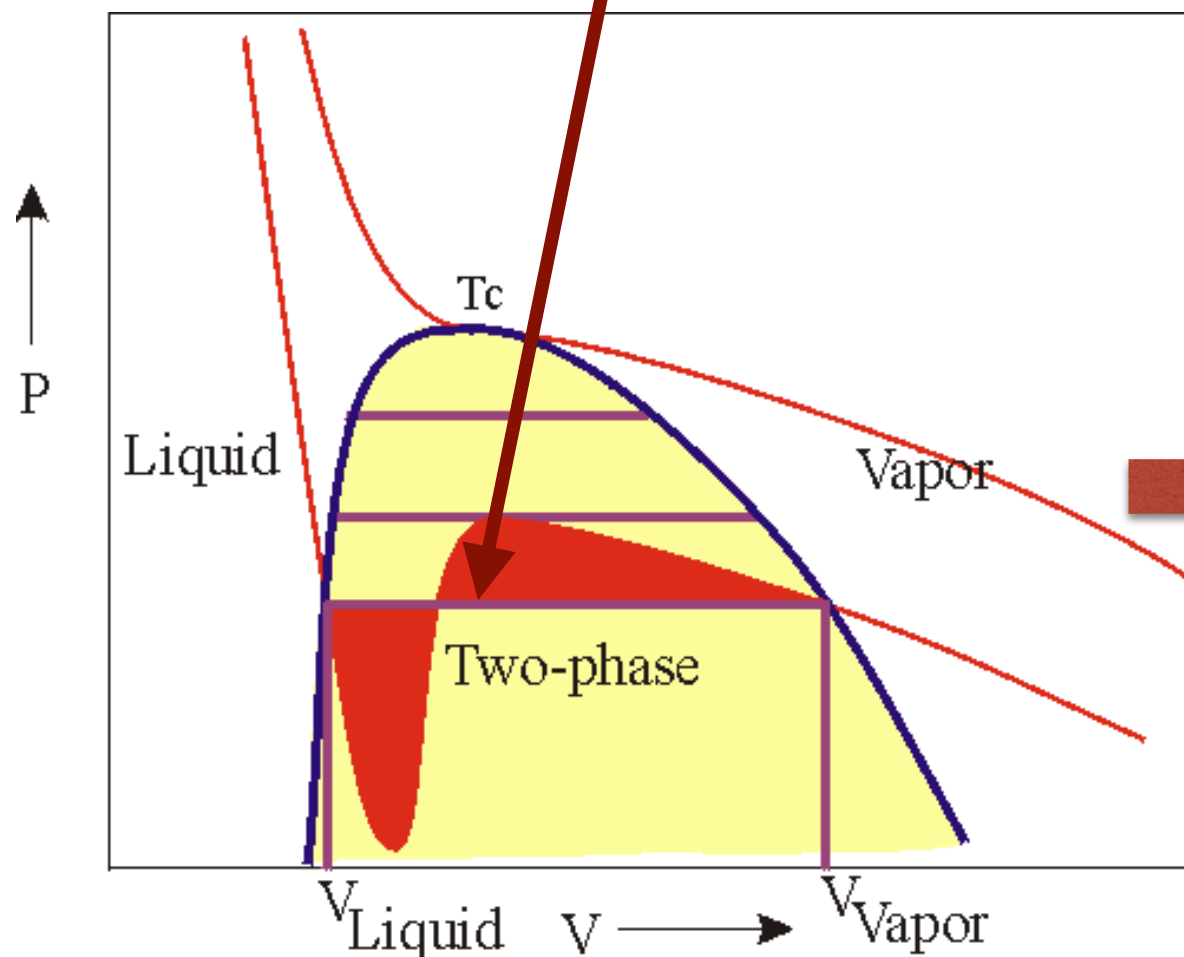
- I valori critici di pressione, volume molare e temperatura sono collegati ad **a** e **b**:
 - $V_{mc}=3b$ (**l'unico che dovete ricordare!**).
 - $T_c=8a/(27Rb)$.
 - $P_c=a/(27b^2)$.

a, b, T_c , V_{mc} , P_c per alcuni gas

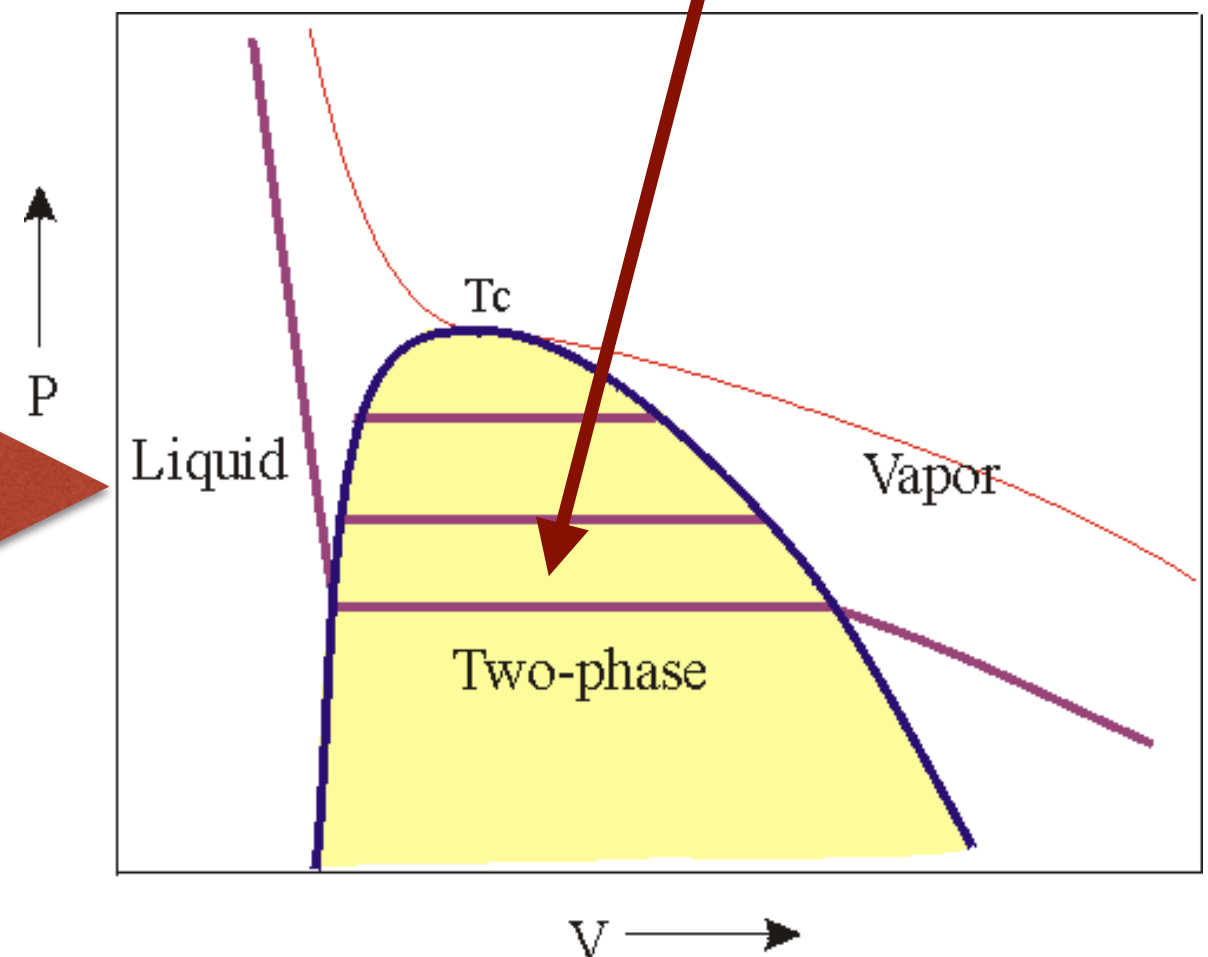
gas	a	b	$V_{mc}=3b$	$T_c=8a/(27Rb)$	$P_c=a/(27b^2)$
	atm x L ² x mole ⁻²	10 ⁻² x L x mole ⁻¹	10 ⁻² x L x mole ⁻¹	K	atm
H ₂	0.242	2.65	7.95	32.96	12.76
He	0.034	2.38	7.14	5.16	2.22
N ₂	1.352	3.87	11.61	126.08	33.43
O ₂	1.364	3.19	9.57	154.31	49.64
CO ₂	3.610	4.29	12.87	303.69	72.65
H ₂ O	5.536	3.05	9.15	655.06	220.41
NH ₃	4.169	3.71	11.13	405.55	112.18

sotto T_c : isoterme subcritiche

diminuisco il volume e diminuisco la pressione: assurdità fisica



"ansa" sostituita da un segmento orizzontale.



sotto T_c : isoterme subcritiche

- Seguiamo un'isoterma subcritica in compressione ovvero da destra verso sinistra.
- Dal punto A al punto B comprimiamo, assomiglia molto ad un'isoterma supercritica.
- Dal punto B al punto C (segmento orizzontale) il vapore **liquefa per compressione**.
- Dal punto C al punto D ho una curva molto ripida: sto **comprimendo un liquido**.

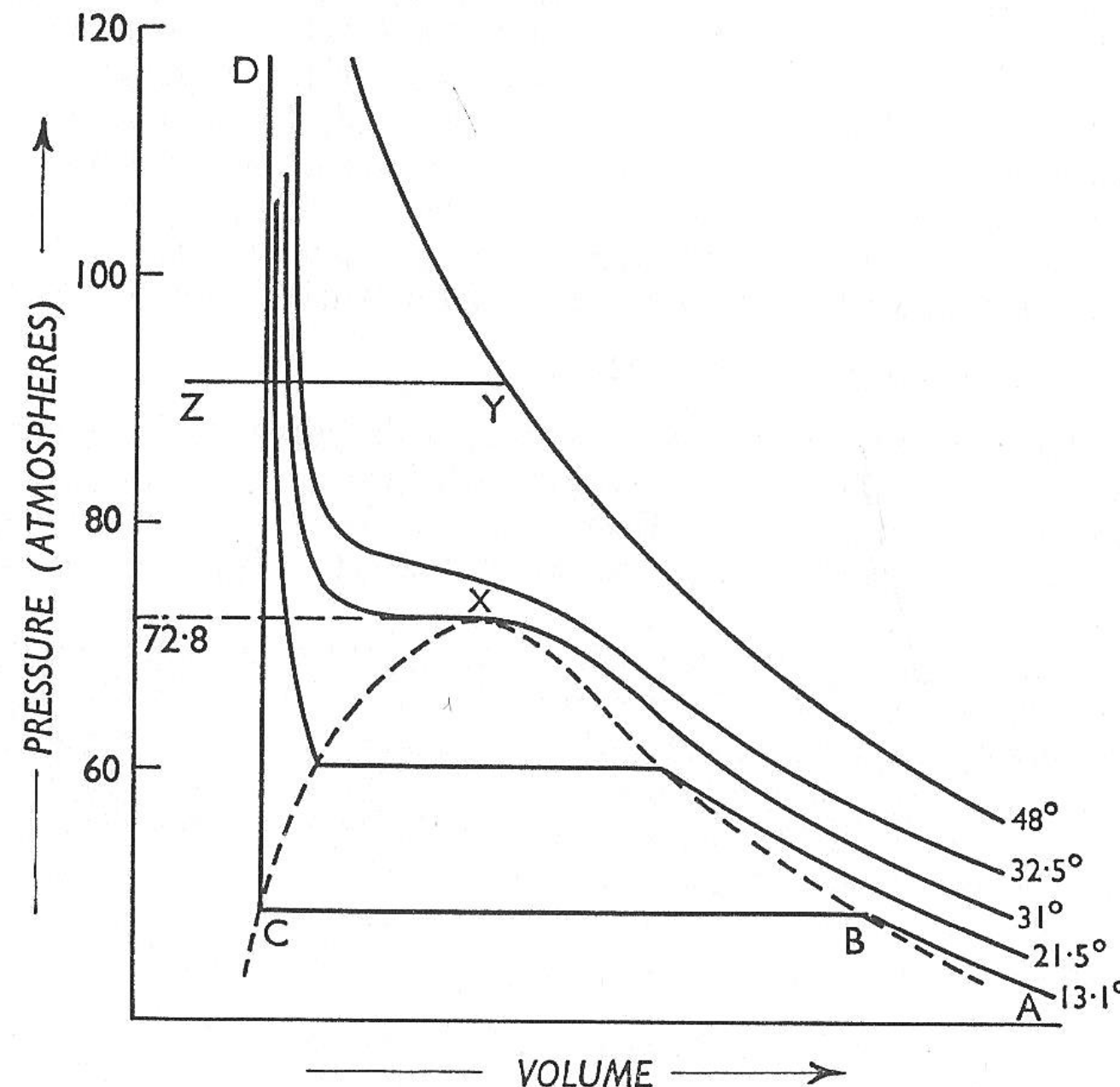
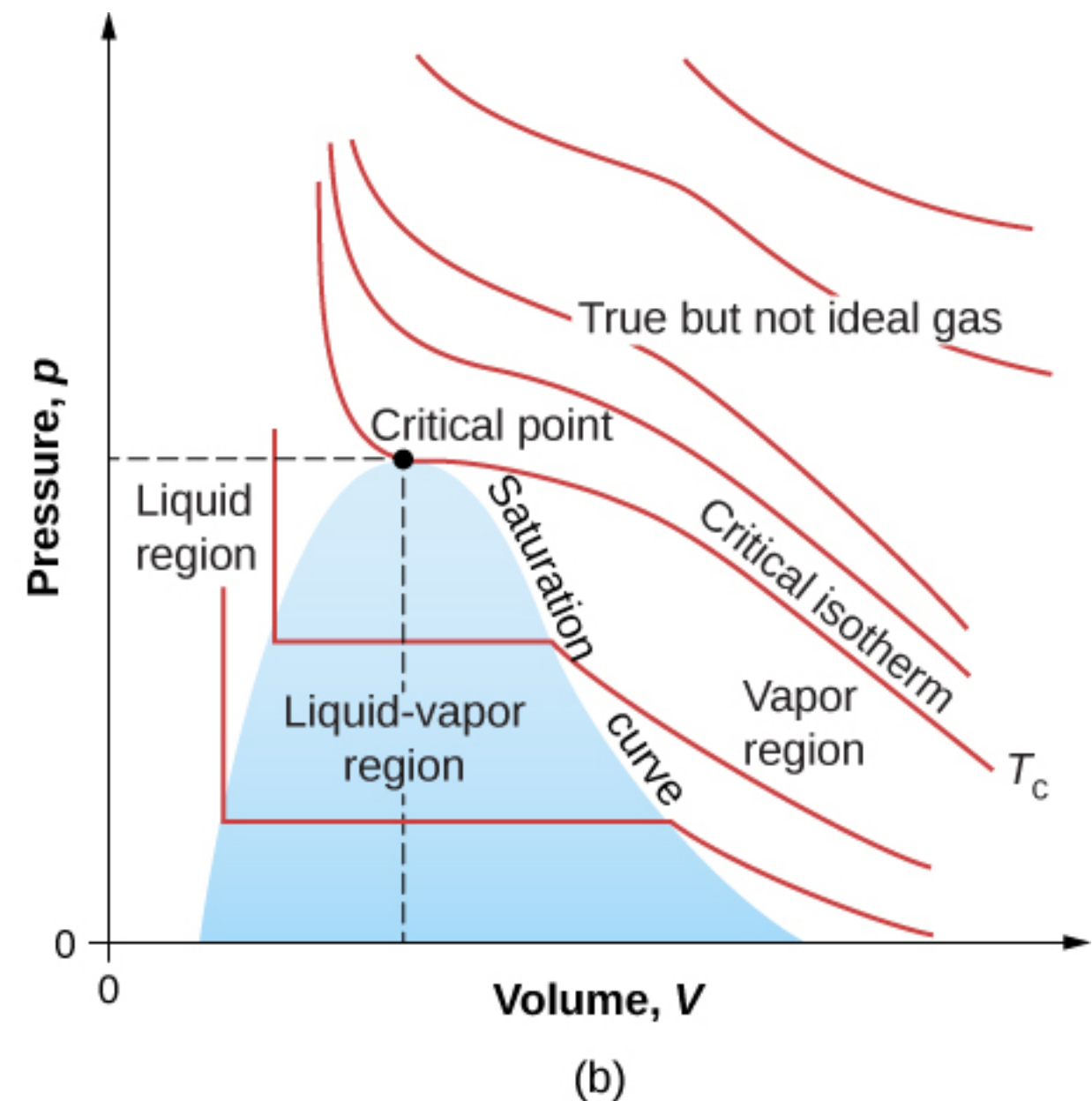
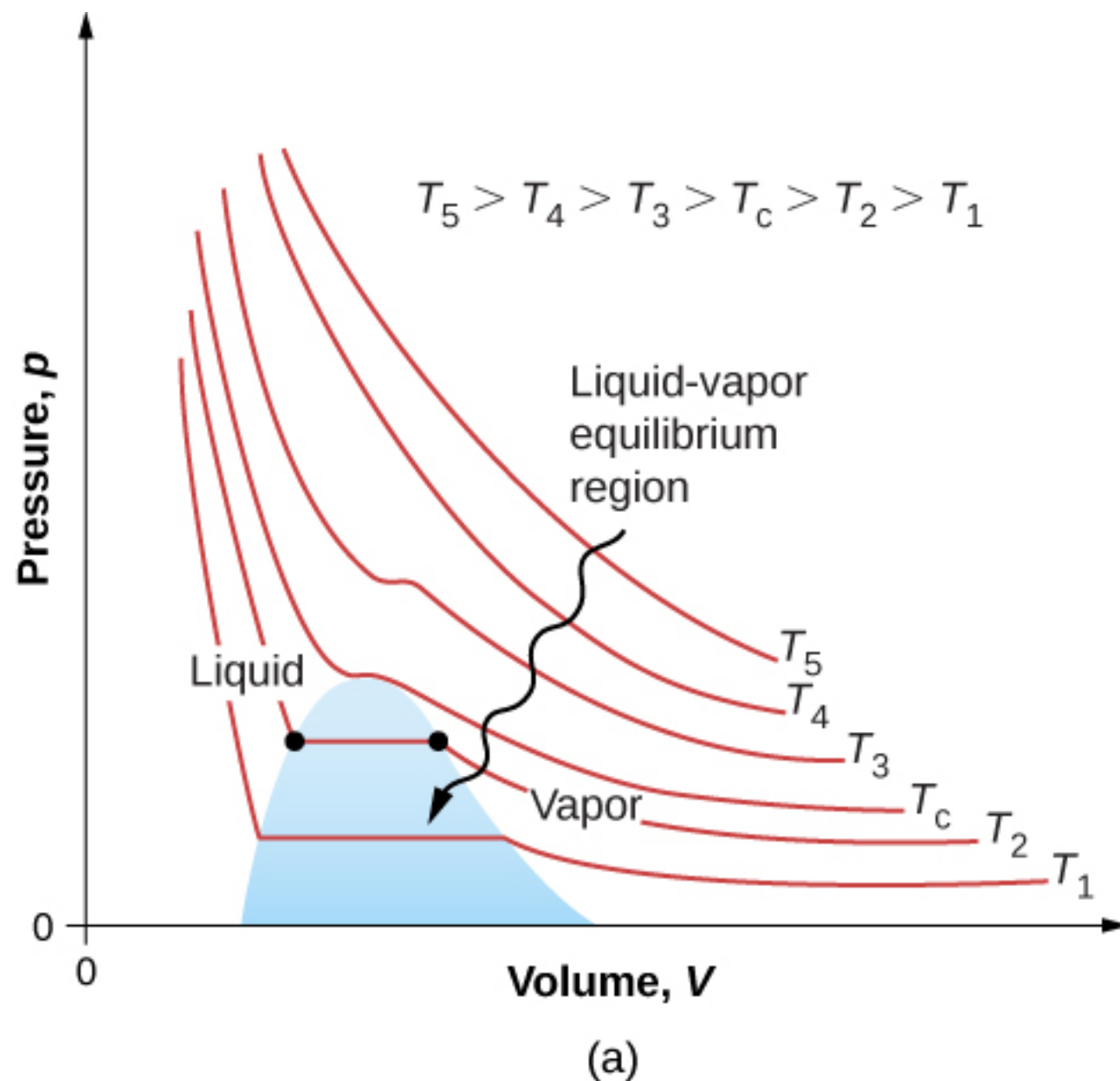


FIG. 12. $p \cdot V$ isotherms for carbon dioxide.

le varie regioni del piano PV



riepilogo

- Andare oltre il concetto di gas perfetto per descrivere alcune proprietà dei gas reali.
- Le molecole di gas hanno una dimensione ed urtano fra di loro.
- Questo porta ad una equazione di stato più complicata che contiene due parametri **a** e **b** specifici per ogni gas.
- Questa equazione di stato permette di descrivere la **liquefazione di un gas** e a distinguere **gas** da **vapore**.

Author	Equation
Van der Waals	$PV = RT + bP - \frac{a}{V} + \frac{ab}{V^2}$
Berthelot	$PV = RT + bP - \frac{a}{TV} + \frac{ab}{TV^2}$
Dieterici	$PV = RT \exp(-\frac{a}{RTV}) + bP$
Redlich-Kwong	$PV = RT + bP - \frac{a}{\sqrt{T}}$
Beattie-Bridgeman	$PV = RT + \frac{D}{V} + \frac{E}{V^2} + \frac{F}{V^3}$

Table 1.7 Selected equations of state

	Equation	Reduced form*	Critical constants		
			p_c	V_c	T_c
Perfect gas	$p = \frac{RT}{V_m}$				
van der Waals	$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$	$p = \frac{8T_r}{3V_r - 1} - \frac{3}{V_r^2}$	$\frac{a}{27b^2}$	$3b$	$\frac{8a}{27bR}$
Berthelot	$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{TV_m^2}$	$p = \frac{8T_r}{3V_r - 1} - \frac{3}{T_r V_r^2}$	$\frac{1}{12} \left(\frac{2aR}{3b^3} \right)^{1/2}$	$3b$	$\frac{2}{3} \left(\frac{2a}{3bR} \right)^{1/2}$
Dieterici	$p = \frac{RTe^{-a/RTV_m}}{V_m - b}$	$p = \frac{e^2 T_r e^{-2/T_r V_r}}{2V_r - 1}$	$\frac{a}{4e^2 b^2}$	$2b$	$\frac{a}{4bR}$
Virial	$p = \frac{RT}{V_m} \left\{ 1 + \frac{B(T)}{V_m} + \frac{C(T)}{V_m^2} + \dots \right\}$				