

Gas reali: modello di Van der Waals

Il comportamento di un gas reale non rarefatto si discosta da quello dei gas ideali, soprattutto per i passaggi di stato:

- forze di interazione tra particelle
- particelle non puntiformi (non possono compenetrare)



Volume effettivo = volume reale - "covolume" (volume escluso)
 $\sim N_A d^3$

$$\frac{V}{n} \rightarrow \frac{V}{n} - b$$

b : parametro libero da determinare sperimentalmente

A parità di P sulle pareti, la P nel recipiente è maggiore (causa "attrito" dovuto alle forze di attrazione)

$$P \rightarrow P + a \left(\frac{n}{V} \right)^2$$

Quindi equazione di stato tipo quella di un gas ideale con correzioni

$$P_{id} V_{id} = nRT$$

$$\left\{ \begin{array}{l} V_{id} = V - nb \\ P_{id} = P + a \left(\frac{n}{V} \right)^2 \end{array} \right.$$

$$P_{id} = P + a \left(\frac{n}{V} \right)^2$$

[confronto sperimentale]

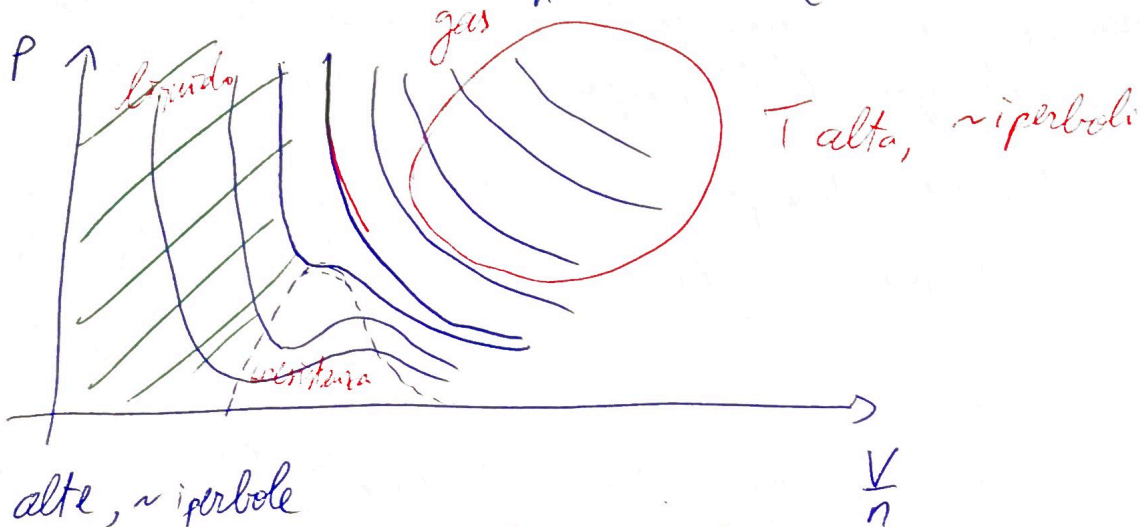
$$\Rightarrow \left[P + a \left(\frac{n}{V} \right)^2 \right] \left(\frac{V}{n} - b \right) = RT$$

Atm @ 1atm
 $a \approx 1.408 \frac{\text{l}^2 \text{bar}}{\text{mol}^2}$

$b \approx 0.39 \frac{\text{l}}{\text{mol}}$

Equazione di stato di van der Waals

Gas ideale nel limite $\frac{V}{n} \gg b$, $P\left(\frac{V}{n}\right)^2 \gg a \rightarrow PV \approx nRT$



T alte, ~ iperbole

T più basse, gas denso ($\frac{V}{n}$ piccolo), isoterme molto più ripide

T_c : temperatura critica, flesso dell'equazione di stato

$T < T_c$: isoterme non monotone, stati di densità diversi all'equilibrio
 termino fra di loro e alla stessa pressione sono ammessi
 → 2 fasi (liquida + gassosa) che coesistono!

Punto critico:

$$\left. \frac{\partial P\left(\frac{V}{n}\right)}{\partial \left(\frac{V}{n}\right)} \right|_{T_c} = \left. \frac{\partial^2 P\left(\frac{V}{n}\right)}{\partial \left(\frac{V}{n}\right)^2} \right|_{T_c} = 0 \Rightarrow \begin{cases} a = 3 P_c \left(\frac{V_c}{n}\right)^2 \\ b = \frac{1}{3} \frac{V_c}{n} \\ \frac{a}{b} = \frac{27}{8} R T_c \end{cases}$$

Quindi trovando il punto critico possiamo stimare a e b

Tipicamente

$$a \sim 1 \cdot 10^{-2} \frac{\text{Pa} \cdot \text{m}^6}{\text{mol}^2}$$

$$b \sim 10^{-3} \cdot 10^{-5} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

Il modello di van der Waals è più affidabile nella fase gassosa

Predizione importante

$$U = U\left(T, \frac{V}{n}\right)$$

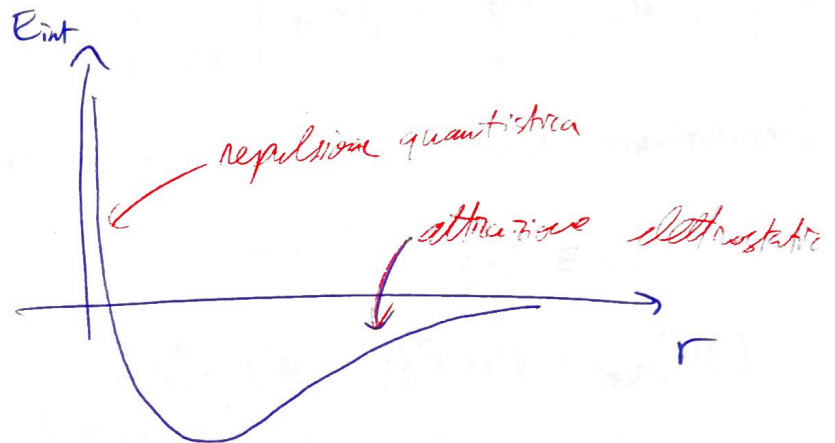
↳ non è vero per i gas ideali dove $U = U(T)$

Perché?

$$U_{\text{Tot}} = E_k + E_{\text{int}} \longrightarrow \text{Energia associata all'interazione attrattiva}$$

↳ Energia cinetica
↳ Energia interna totale

Andamento di E_{int}



Ci aspettiamo che rarefazione (n aumenta $\rightarrow E_{\text{int}}$ aumenta (meno negativo))
diminuisca E_k (il gas si raffredda)

• Espansione libera adiabatica: $Q=0, W=0, \Delta U=0$

$$U_{\text{Tot}} = E_k + E_{\text{int}} \quad \text{invariato, ma } E_{\text{int}} \text{ aumenta} \rightarrow E_k \text{ diminuisce}$$

In un'espansione libera adiabatica un gas ideale mantiene la stessa temperatura, ma un gas reale dovrebbe raffreddarsi

↳ Motivo per il quale frigoriferi usano espansione forzata di gas come meccanismo di raffreddamento!

• Vogliamo $U = U\left(T, \frac{V}{n}\right) = U(T, v)$ esplicitamente $v = \frac{V}{n}$
↳ volume molare

Consideriamo un sistema termodinamico

$$T, P, v \rightarrow U = U(T, v)$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right) \Big|_v dT + \left(\frac{\partial U}{\partial v} \right) \Big|_T dv$$

Entropia $S = S(T, v)$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right) \Big|_v dT + \left(\frac{\partial S}{\partial v} \right) \Big|_T dv$$

Consideriamo trasformazioni infinitesime reversibili (quasi-statiche, senza attriti)

$$(\delta Q)_{rev} \equiv T dS$$

$$(\delta Q)_{rev} = dU + P dv = dU + nP dv$$

$$\Rightarrow T dS = dU + nP dv$$

$$dS = \frac{T dS}{T} = \frac{dU}{T} + \frac{nP dv}{T} = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right) \Big|_v dT + \left(\frac{\partial U}{\partial v} \right) \Big|_T dv + nP dv \right]$$
$$= \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right) \Big|_v dT + \left(\frac{\partial S}{\partial v} \right) \Big|_T dv$$

$$\Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial S}{\partial T} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right) \Big|_v \\ \frac{\partial S}{\partial v} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial v} \right) \Big|_T + \frac{nP}{T} \end{array} \right.$$

S è funzione di stato e dS è un differenziale esatto, quindi:

$$\frac{\partial^2 S}{\partial v \partial T} = \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial v}$$

idem U

$$\frac{\partial^2 S}{\partial v \partial T} = \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial v}$$

$$\frac{\partial^2 U}{\partial v \partial T} = \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial v}$$

Sapendo che

$$\frac{\partial S}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial v} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right) \right]_v$$

$$\Rightarrow \frac{\partial}{\partial v} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right) \right]_T = \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial v} \right) + \frac{nP}{T} \right]_v$$

$$\frac{\partial S}{\partial T \partial v} = \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial v} \right) \right]_T + \frac{nP}{T^2}$$

$$\frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial v \partial T} = -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_T + \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial v} - \frac{nP}{T^2} + \frac{n}{T} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v$$

$$\Rightarrow \frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_T = \left(\frac{n}{T} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - \frac{nP}{T^2} \right) \times \frac{T^2}{n}$$

$$\Rightarrow \left[\frac{1}{n} \left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P \right] \quad [\text{nota: } P = P(T, v)]$$

anche se T è costante. U può variare!

In termini di volume (non molare)

$$\left[\left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P \right]$$

→ Nota: questa relazione

È DEL TUTTO GENERALE!

Vala sia per gas ideali che gas di Van der Waals

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \quad \text{vale per qualunque sistema idrostatico}$$

Consideriamo due casi limite

a) gas ideale $PV = nRT$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{nRT}{V}\right)_V = \frac{nR}{V}$$

$$P(V, T) = \frac{nRT}{V}$$

] cancellazione
"fortuita"

$$T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P = T \frac{nR}{V} - \frac{nRT}{V} = 0!$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \quad \text{ovvero } U \text{ è costante lungo le isoterme del gas}$$

$$U = U(T) \quad \text{come già sapevamo}$$

b) gas di Van der Waals

$$\left[P + \frac{a}{v^2}\right](v-b) = RT \rightarrow P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

Usiamo $\frac{1}{n} \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v - P$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}\right)\right]_v = \frac{R}{v-b}$$

$$T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v - P = \frac{RT}{v-b} - \left(\frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}\right) = \frac{a}{v^2}$$

$$\Rightarrow \frac{1}{n} \int \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v - P = \int \frac{a}{v^2} \Rightarrow \frac{U}{n} = -\frac{a}{v} + f(T)$$

come fosse $f(T)$. insomma $c_v = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$

$$\Rightarrow n c_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = \frac{\partial}{\partial T} \left(-\frac{na}{v} + n f(T) \right)_v = n \frac{df(T)}{dT}$$

~~$\frac{df}{dT} = n c_v$~~

$$\rightarrow n c_v = n \frac{df}{dT} \rightarrow \frac{df}{dT} = c_v \rightarrow f(T) = c_v T + \text{const}$$

irriducibile

A meno di una costante additiva arbitraria

$$U(T, v) = n c_v T - \frac{na}{v} = n c_v T - \frac{n^2 a}{v}$$

Notare che U non dipende da b !

questo è l'unico termine che c'è per i gas ideali ($a=0$)

Quindi l'energia interna dipende anche dal volume molare

Se v aumenta, affinché U sia costante, T deve diminuire

Espansione libera adiabatica, rivisitata ($v_i \rightarrow v_f$)

$$0 = \Delta U = n c_v \Delta T - a n^2 \left(\frac{1}{v_f} - \frac{1}{v_i} \right) \Rightarrow \Delta T = \frac{a n}{c_v} \left(\frac{1}{v_f} - \frac{1}{v_i} \right)$$

$$\text{Se } v_f > v_i \rightarrow \Delta T < 0$$

(nota: per gas ideale $a=0 \rightarrow \Delta T=0$ come dall'esperimento

di Joule)

Quindi un gas reale che si espande liberamente si raffredda
e adiabaticamente