

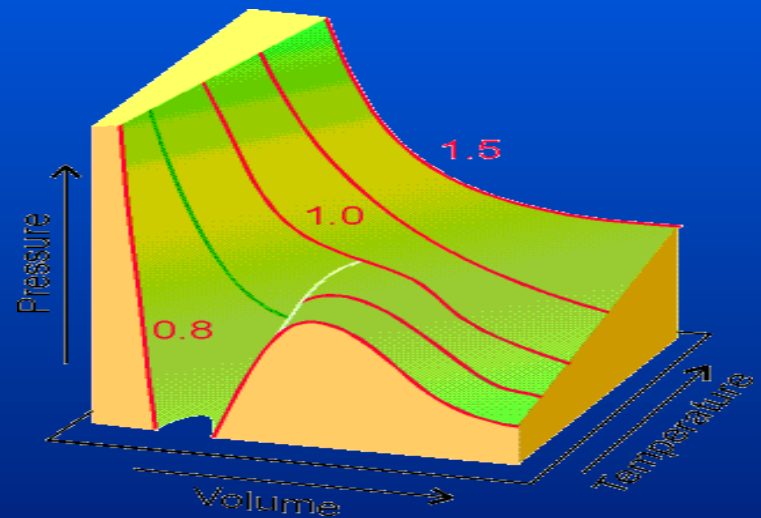


Universita' degli Studi dell'Insubria

# Termodinamica Chimica



Gas Reali



[dario.bressanini@uninsubria.it](mailto:dario.bressanini@uninsubria.it)

<http://scienze-como.uninsubria.it/bressanini>



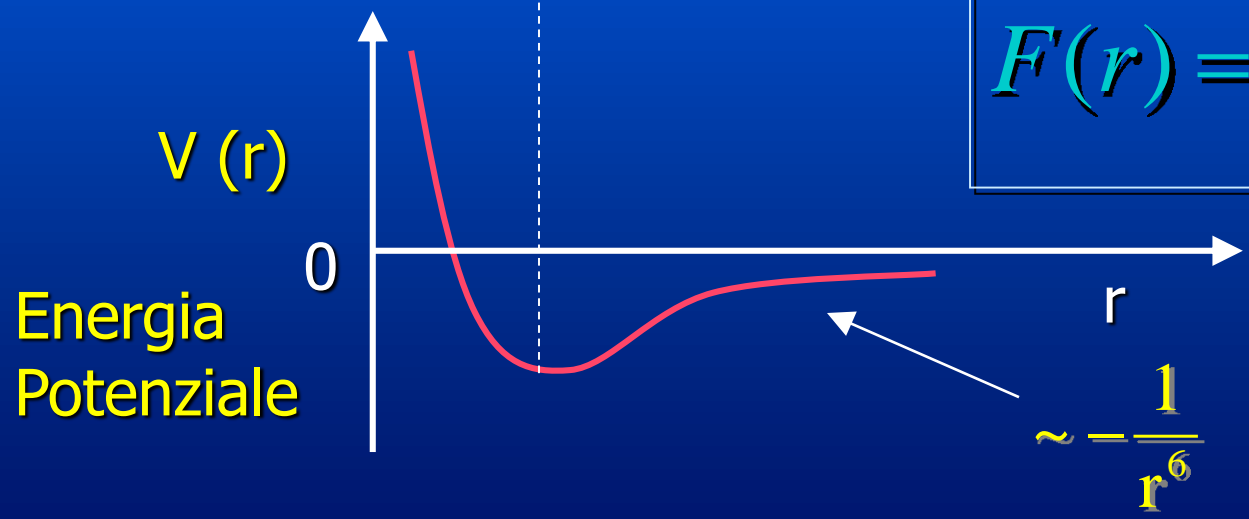
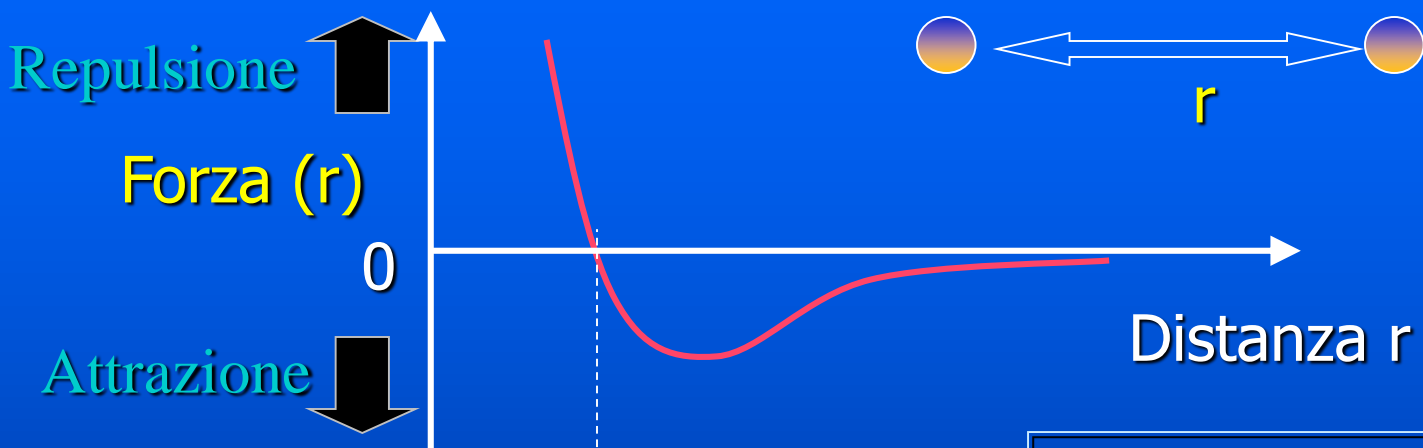
# I Gas Reali

---

- I gas reali non sempre si comportano idealmente, specialmente a basse temperature e alte pressioni
- I motivi di questa deviazione dall'idealità vanno ricercati in due fatti:
  - Gli atomi e le molecole hanno un volume finito, anche allo zero assoluto
  - Le molecole interagiscono fra loro
- Una manifestazione di ciò è il fenomeno del cambiamento di fase



# Interazione Molecolare

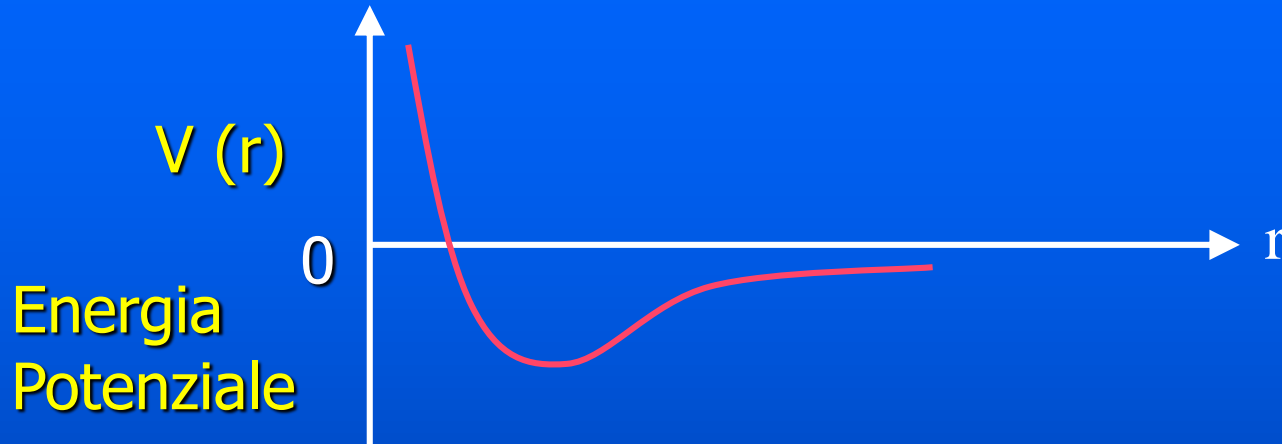


$$F(r) = -\frac{dV(r)}{dr}$$

$$\sim -\frac{1}{r^6}$$



# Interazione Molecolare



- Ad **alte Pressioni**, le molecole sono abbastanza vicine da risentire dell'interazione
- A **basse Temperature**, le molecole si muovono lentamente e possono risentire anche di deboli interazioni



# Fattore di Compressione

---

- Possiamo definire una grandezza che misuri la deviazione di un gas dalle condizioni ideali

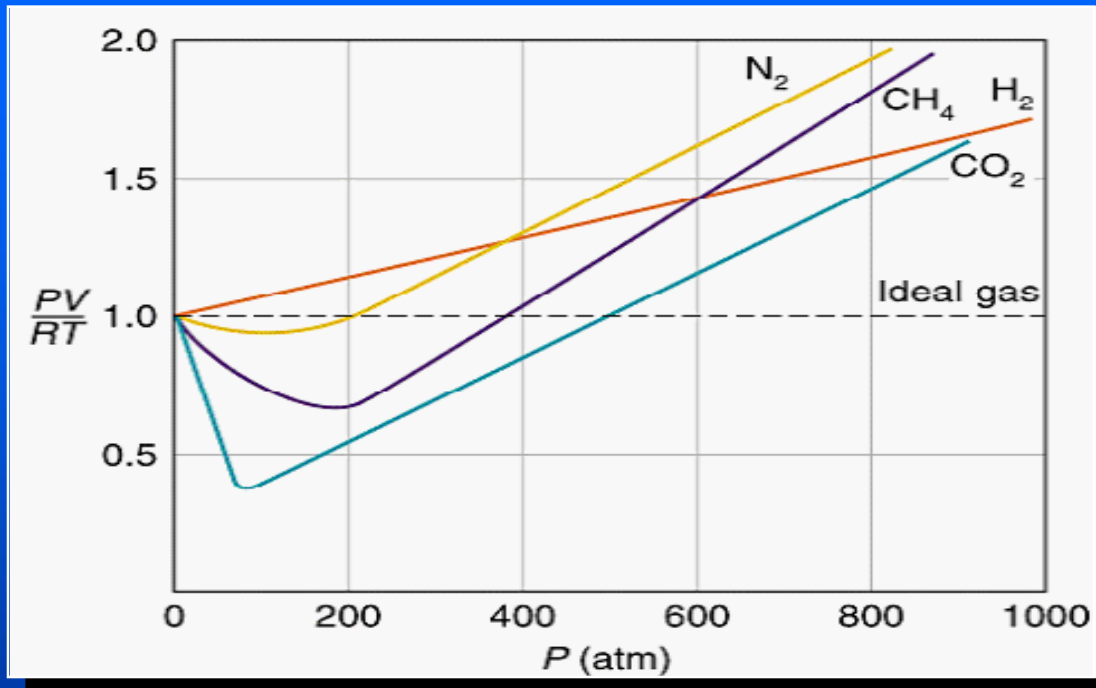
$$Z = \frac{PV}{nRT} = \frac{PV_m}{RT}$$

Fattore di compressione, o compressibilità

- Per un gas ideale,  $Z = 1$  per ogni stato termodinamico



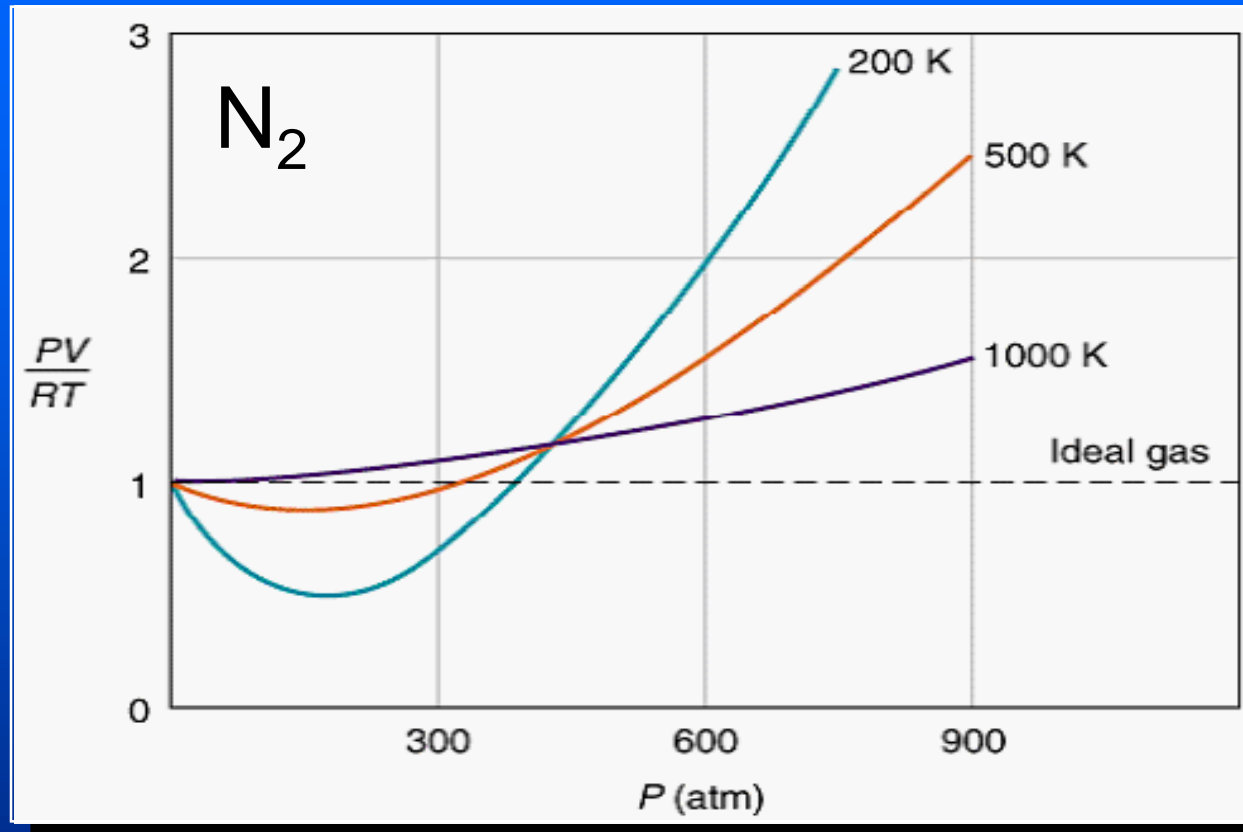
# Compressibilità



- Se  $p \rightarrow 0$ ,  $Z \rightarrow 1$  (gas ideale)
- A  $p$  intermedie,  $Z < 1$  (non sempre. Interazioni attrattive)
- Se  $p \rightarrow \infty$ ,  $Z > 1$  (potenziale repulsivo. Più difficile da comprimere)



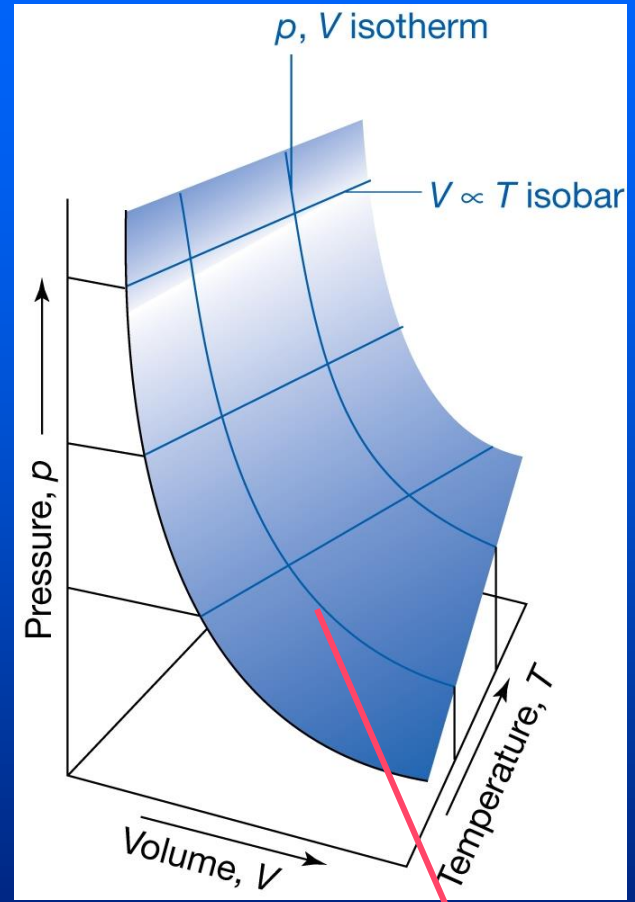
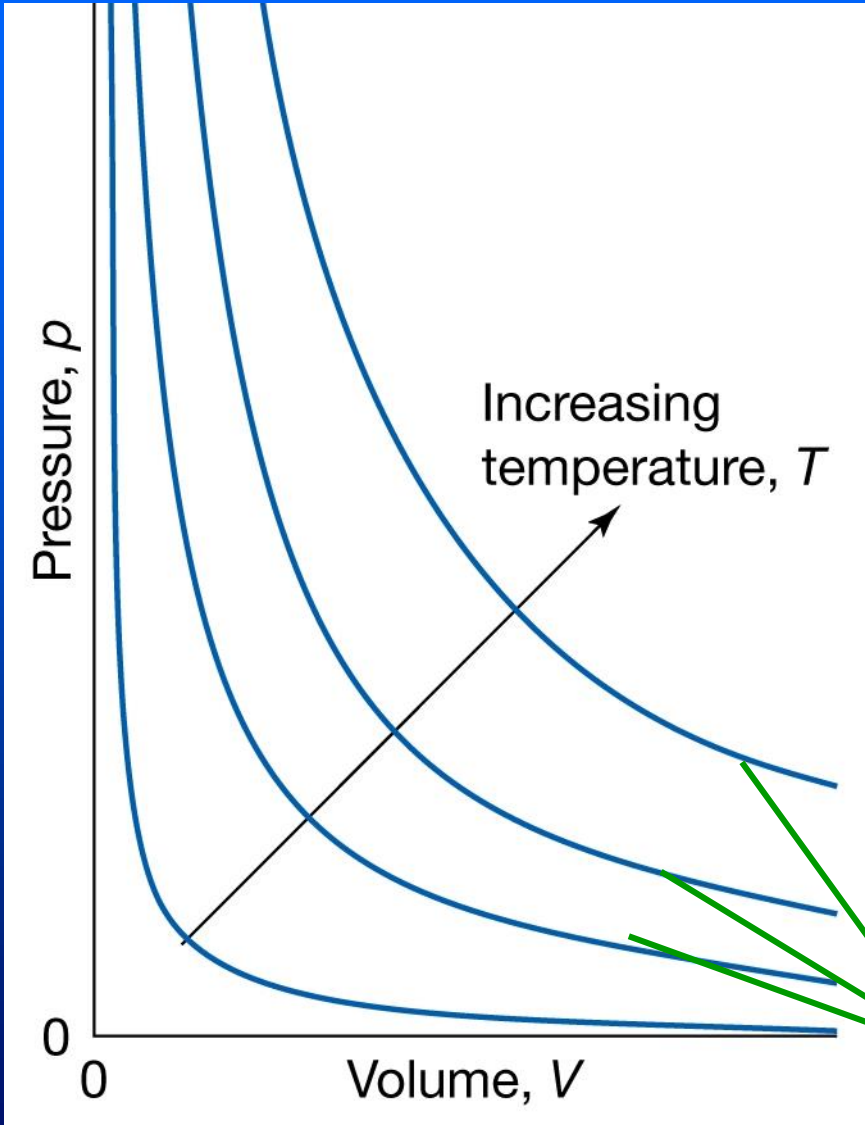
# Compressibilità



... A basse temperature la deviazione dall'idealità e' più marcata



# Isoterme Ideali



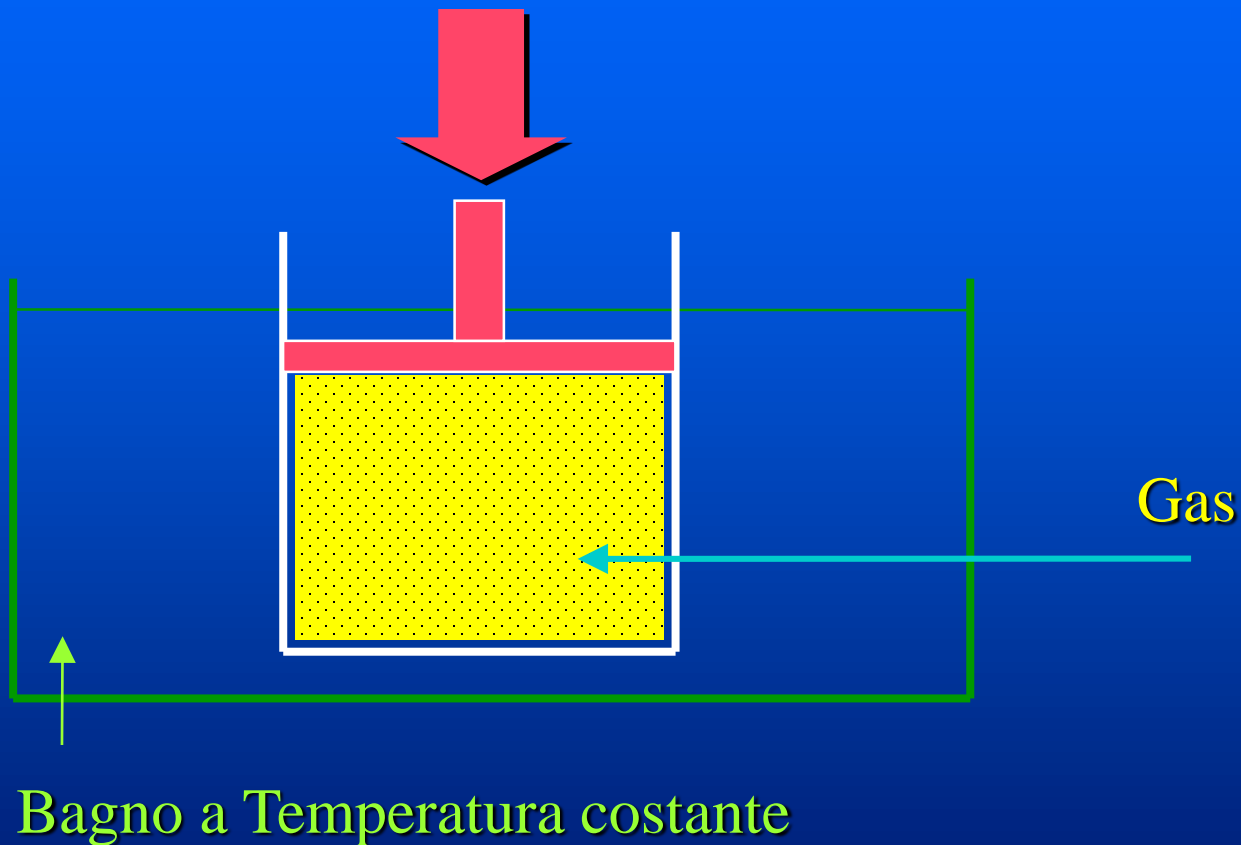
Curve di livello di una superficie





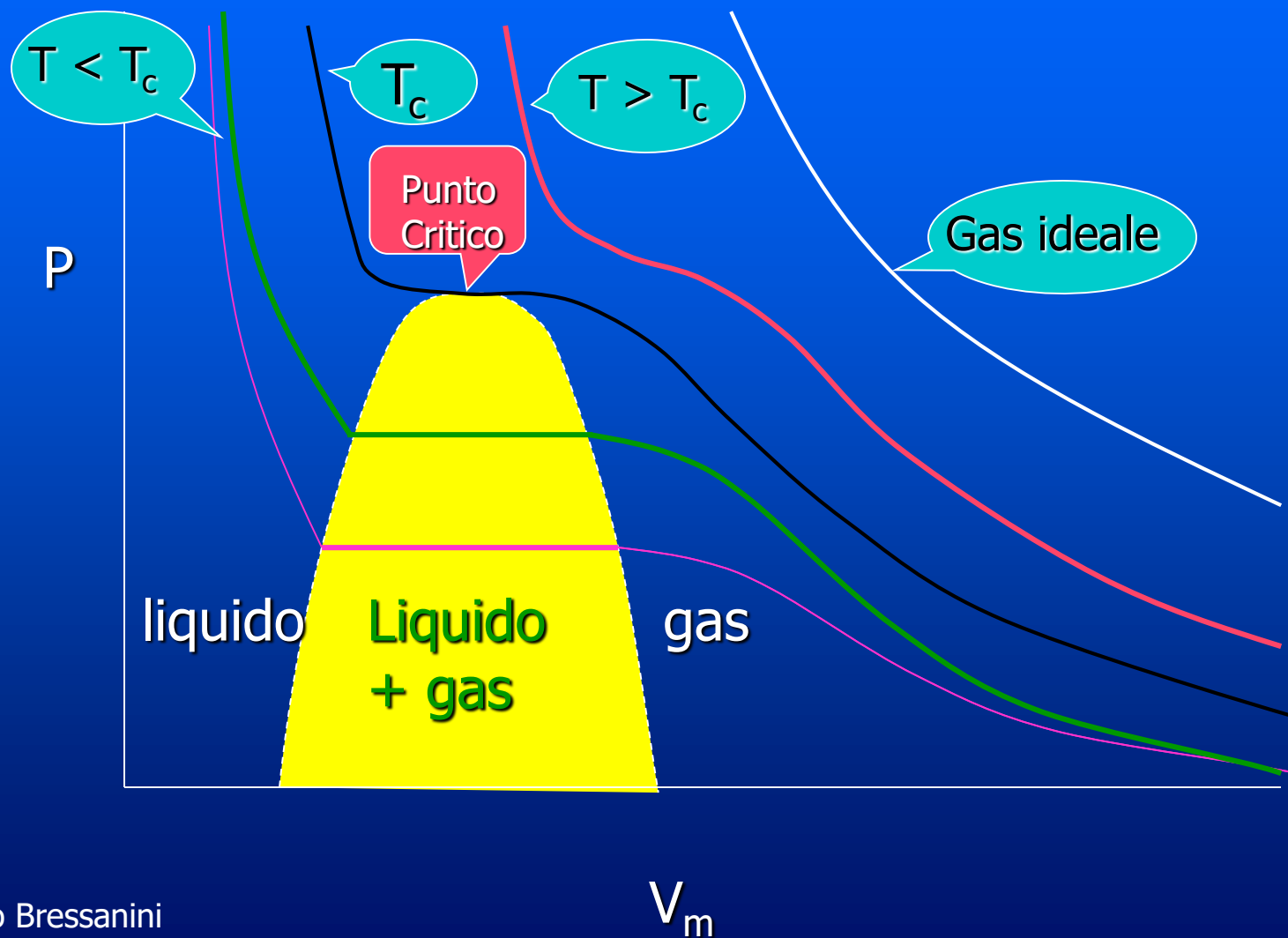
# Isoterme di un Gas Reale

---



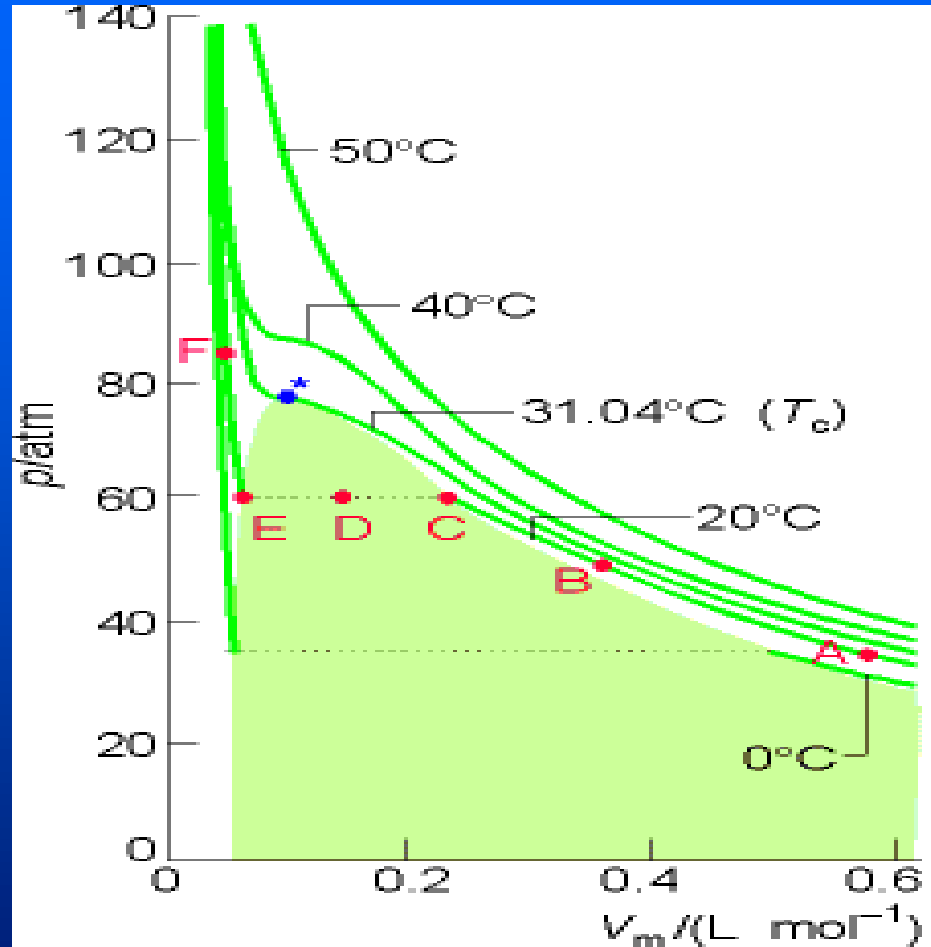


# Isoterme Sperimentali





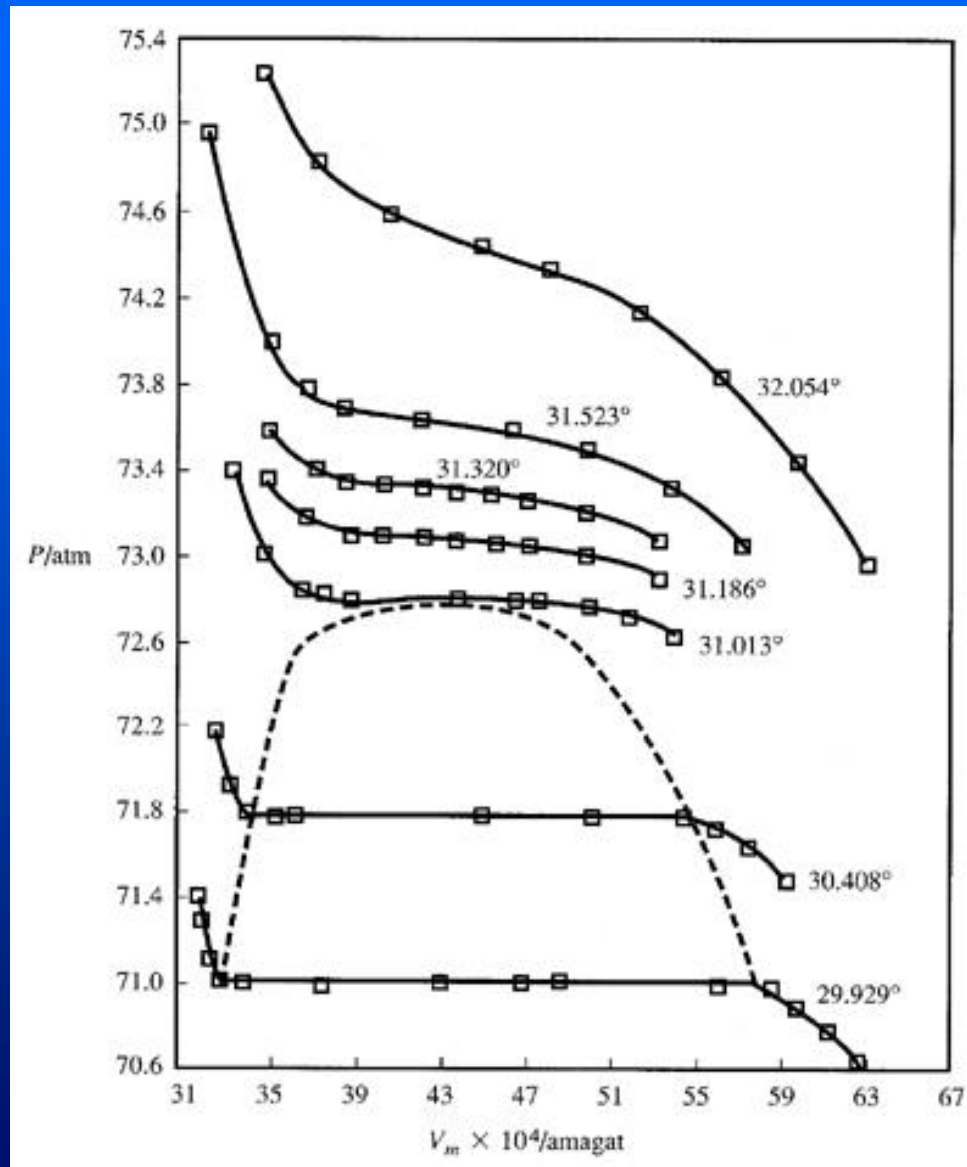
# Isoterme Sperimentali



## Isoterme Sperimentali della CO<sub>2</sub>

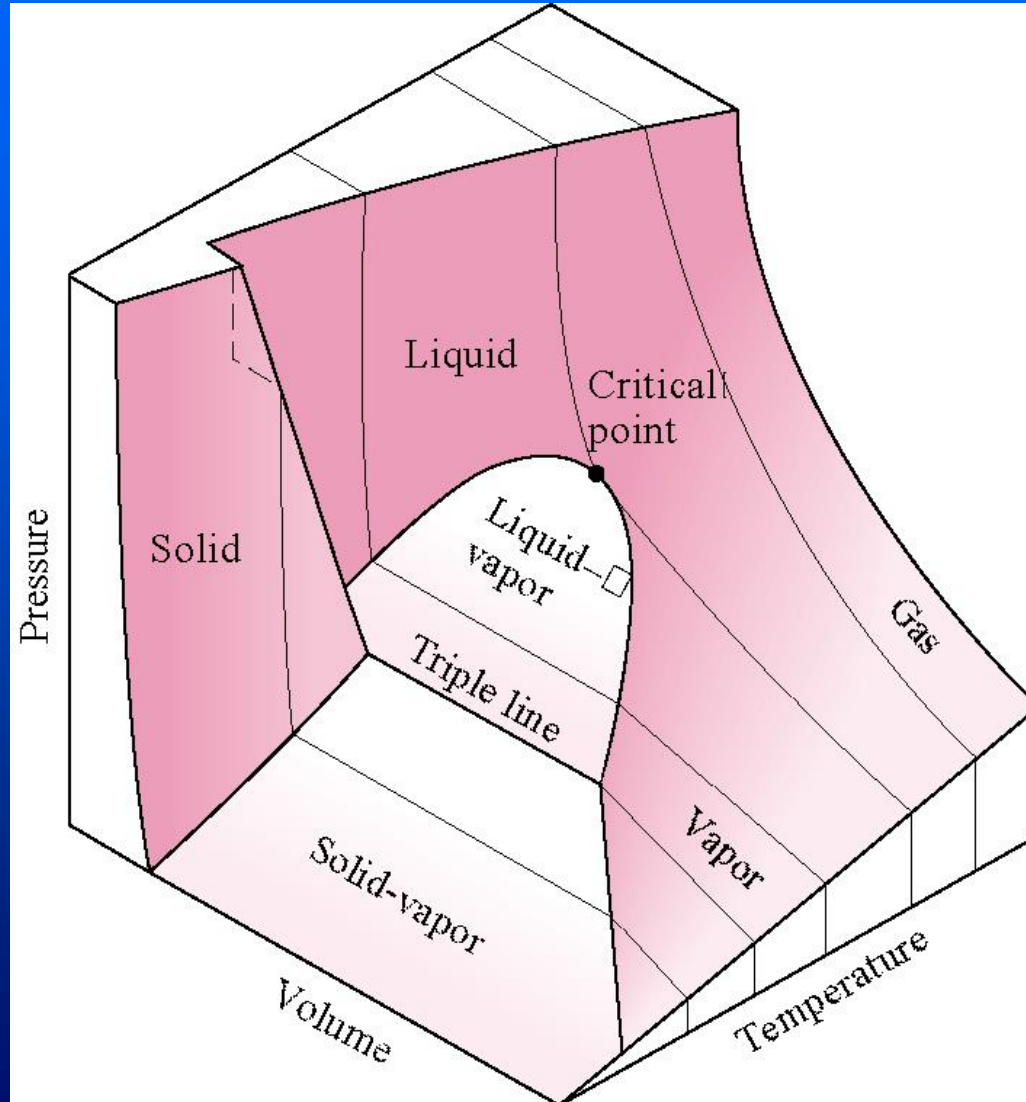


# Isoterme Sperimentali (CO<sub>2</sub>)



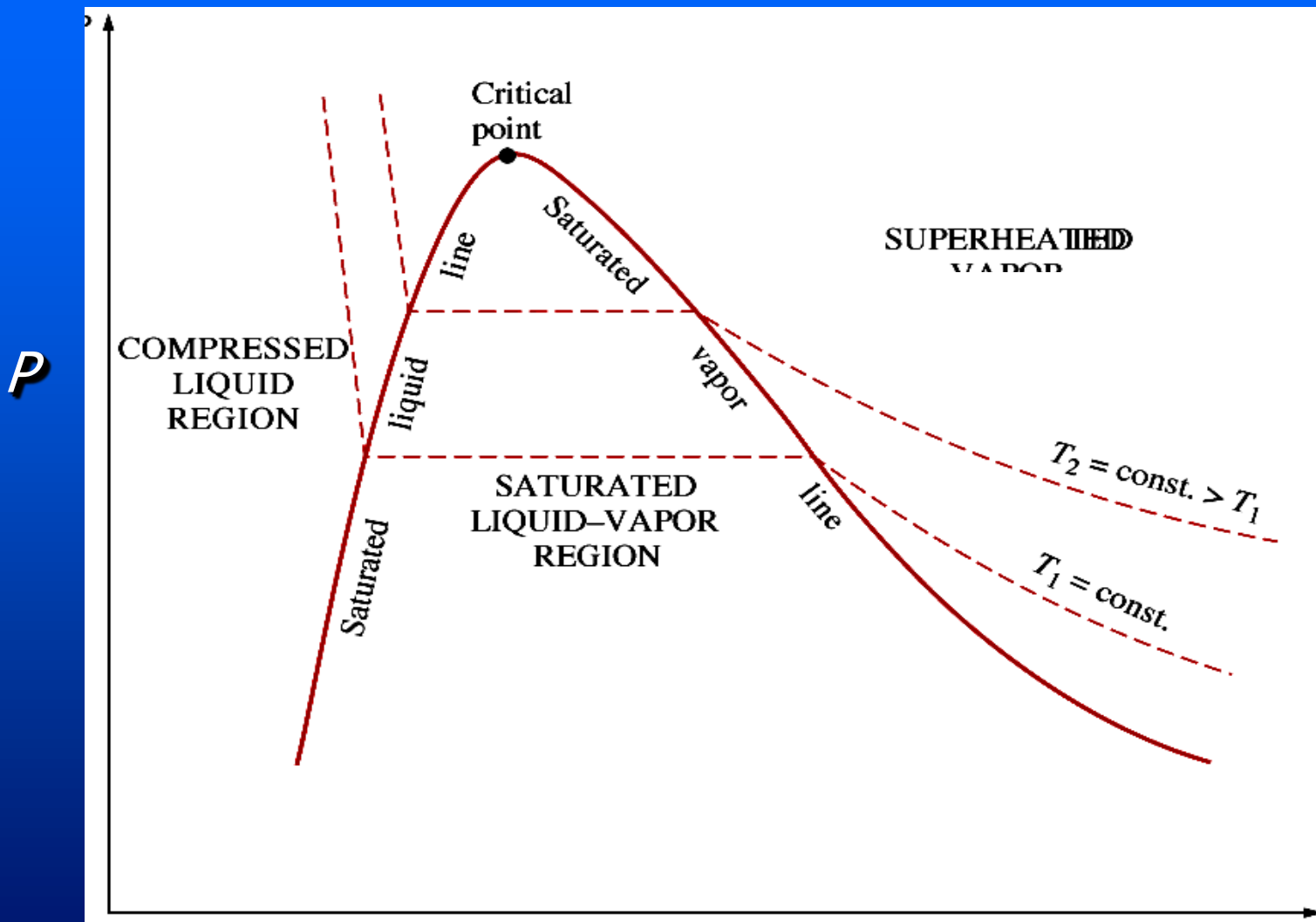


# Equazione di Stato Sperimentale



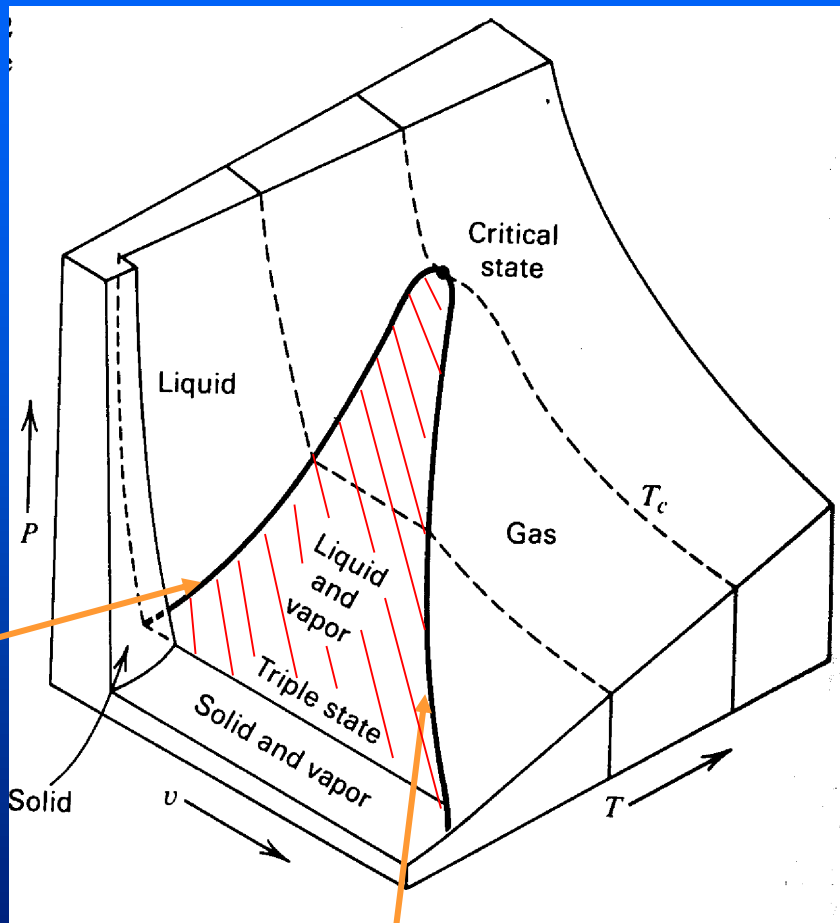


# Diagramma P-V





# Equilibrio Liquido-Vapore



Liquido saturo

Vapore saturo



# Valori Critici

---

- L'isoterma critica, per  $T = T_c$  ha un ruolo speciale: per  $T > T_c$  non è possibile liquefare il sistema, indipendentemente dalla pressione
- I valori di pressione e volume, corrispondenti alla temperatura critica, vengono indicati con  $p_c$  e  $V_c$
- $T_c$ ,  $p_c$  e  $V_c$  si chiamano **parametri critici**

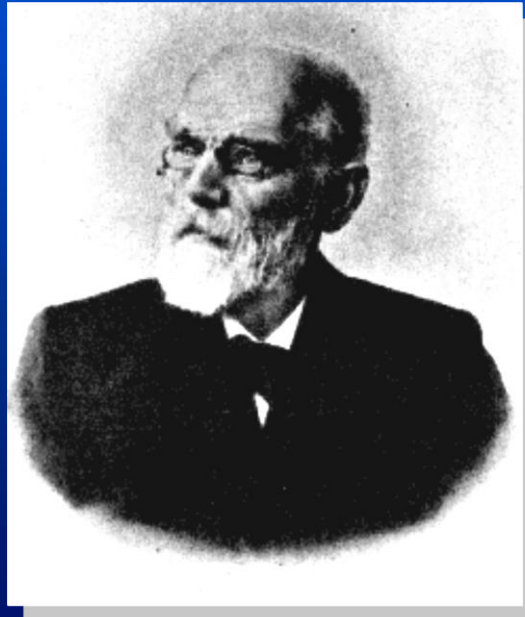




# Equazione di Van der Waals

---

- È utile avere una equazione di stato approssimata che mi descriva i gas reali
- Varie equazioni, più o meno empiriche, sono state sviluppate.
- La più nota è stata ideata da Van der Waals, nella sua tesi di Laurea



J. van der Waals,  
1837-1923,  
Premio Nobel 1910.



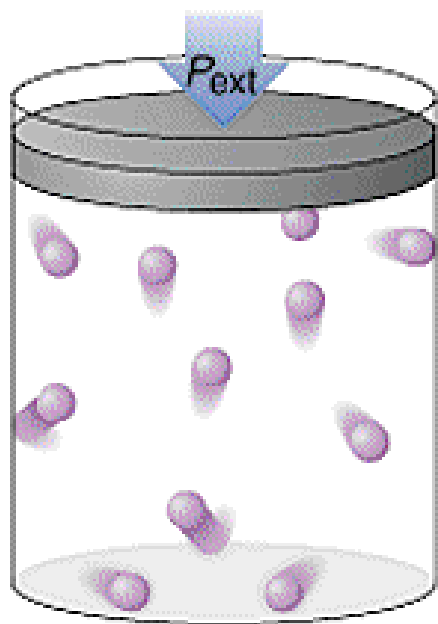
# Equazione di Van der Waals

---

- Partiamo dall'equazione dei gas ideali  $pV = nRT$
- Le molecole a corta distanza si respingono, quindi il volume accessibile al gas non è  $V$  ma  $(V-nb)$
- La pressione dipende dalla frequenza di collisione con il recipiente, e dalla forza con cui avvengono gli urti. Ambedue questi fattori vengono attenuati dalla presenza di forze attrattive, proporzionalmente al numero di molecole, per un fattore pari a  $a(n/V)^2$

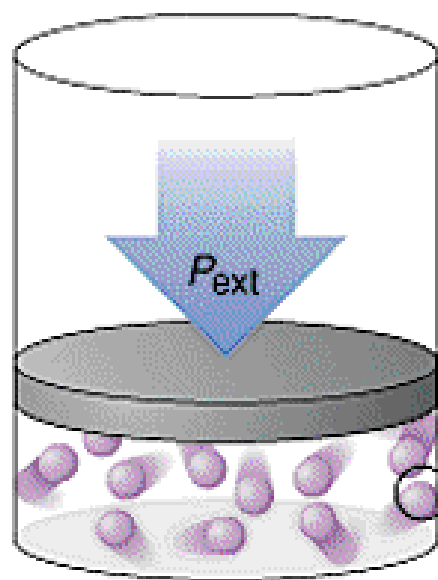


# Attrazione Molecolare

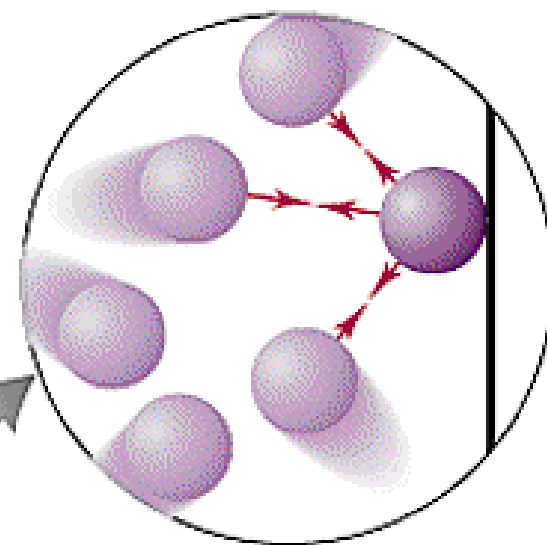


Ordinary  $P_{ext}$ :  
molecules too far  
apart to interact

$P_{ext}$   
increases  
→



Moderately high  $P_{ext}$ :  
molecules close  
enough to interact

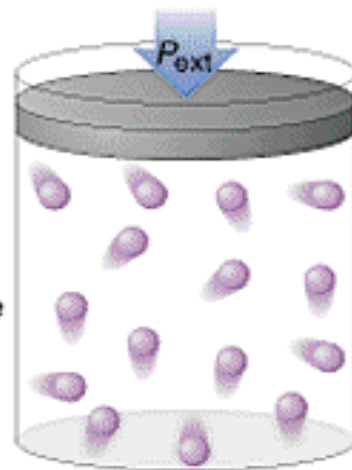


Attractions lower  
force of collision  
with wall



# Volume Molecolare

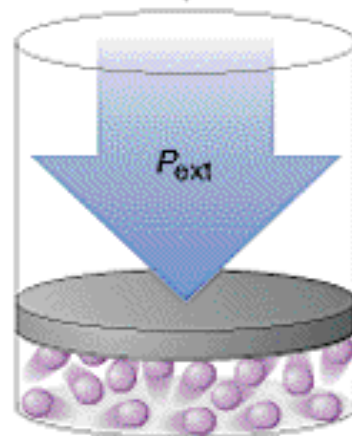
Ordinary  $P_{\text{ext}}$ :  
free volume  
= container volume



$P_{\text{ext}}$  increases



Very high  $P_{\text{ext}}$ :  
free volume <  
container volume





# Equazione di Van der Waals

---

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

- $a, b$  costanti dipendenti dal gas
  - $a$  misura delle forze attrattive
  - $b$  volume proprio delle molecole
- $a, b$  ricavate da un **fit** dei dati sperimentali



# Equazione di Van der Waals

---

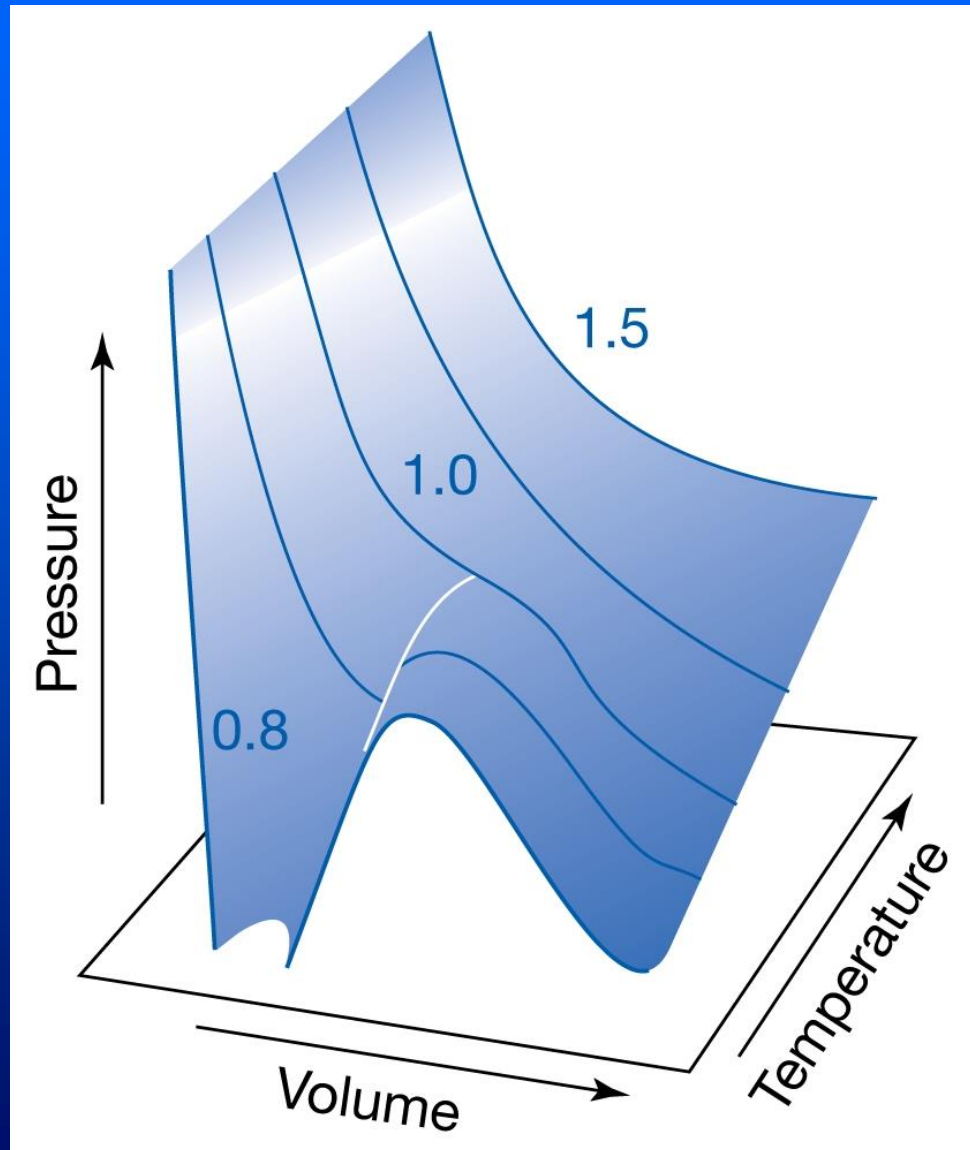
$$\left( p + a \left( \frac{n}{V} \right)^2 \right) (V - nb) = nRT$$

Attenzione a non dare troppo significato fisico alle costanti  $a$  e  $b$

Sebbene non possiamo aspettarci che questa semplice equazione descriva accuratamente tutti i gas reali, questa cattura alcune caratteristiche essenziali



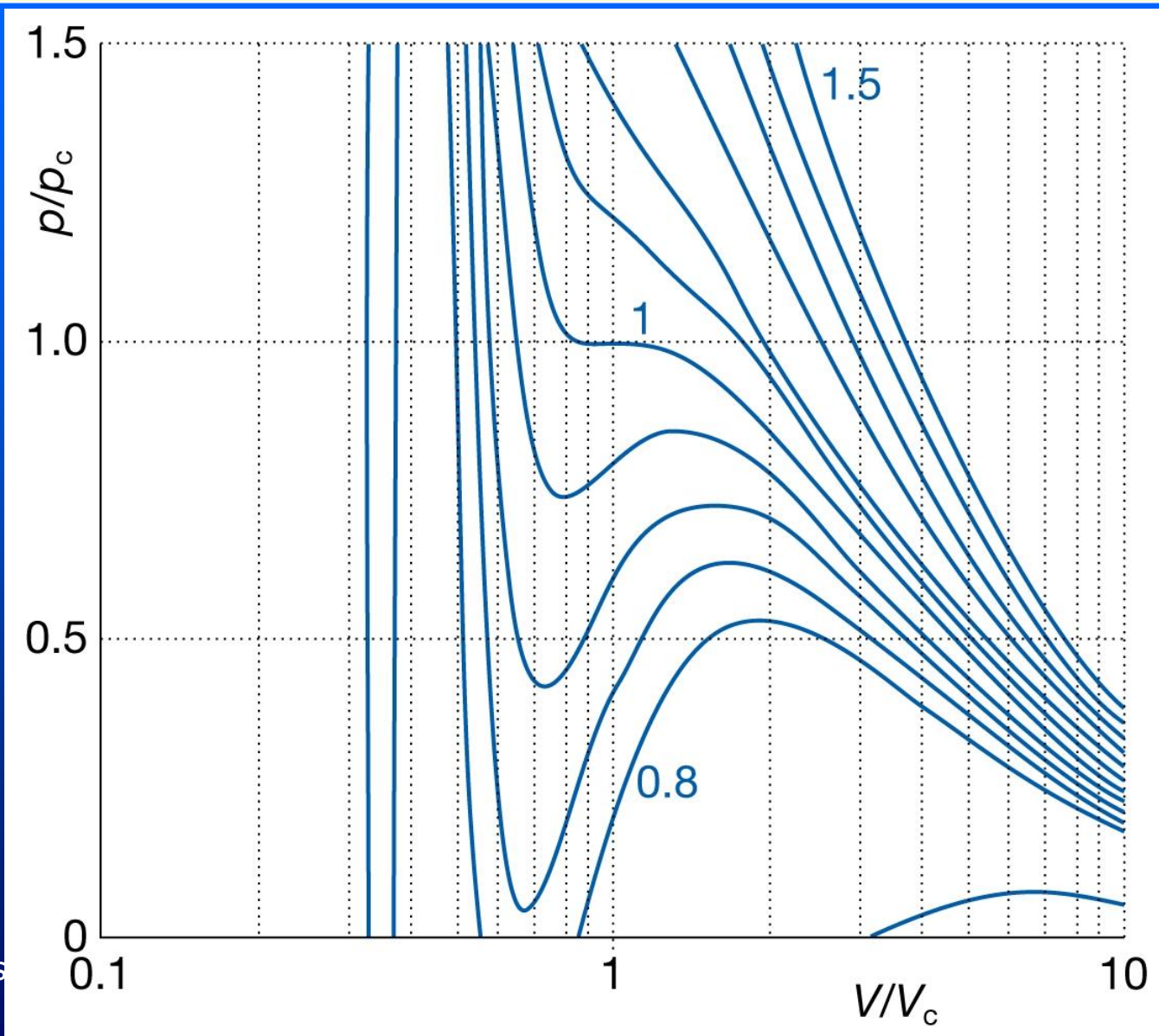
# Isoterme di Van der Waals



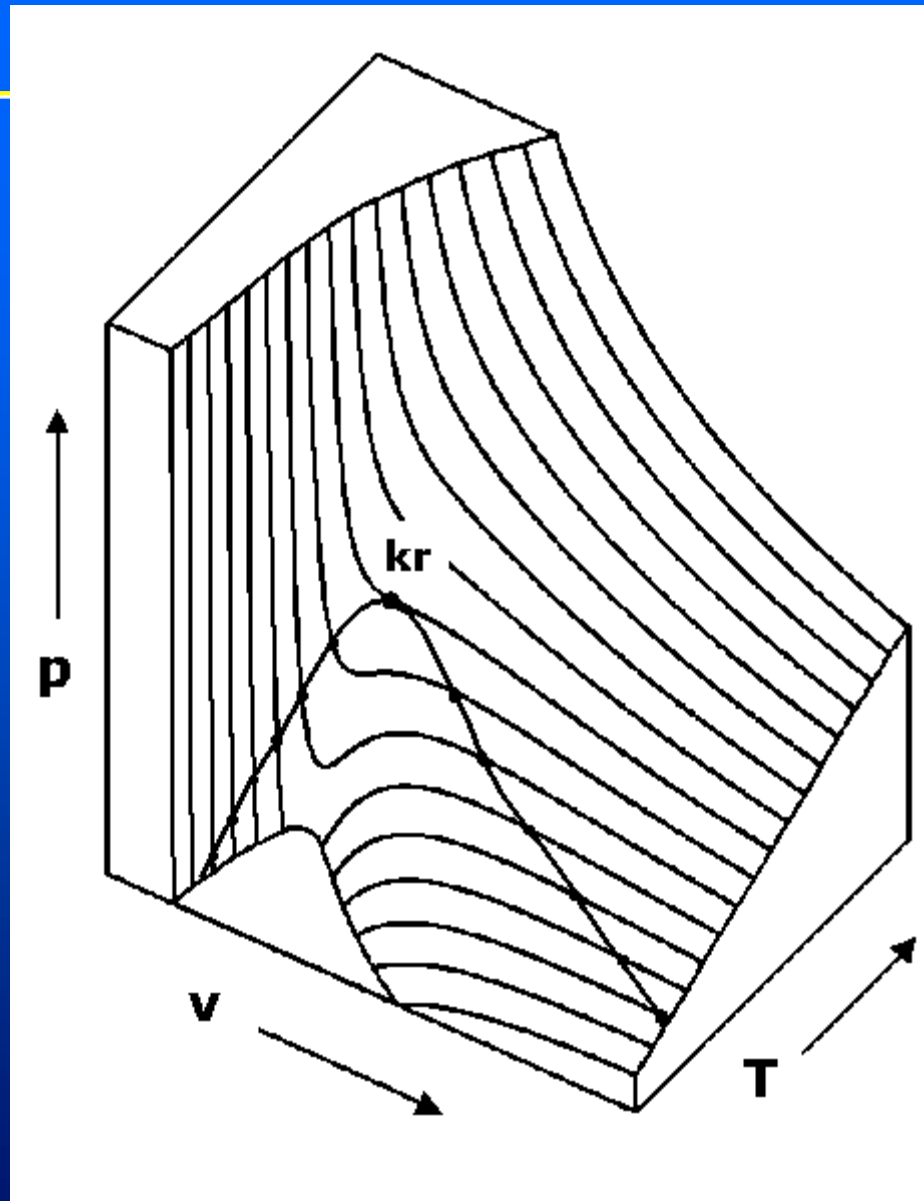




# Isoterme di Van der Waals









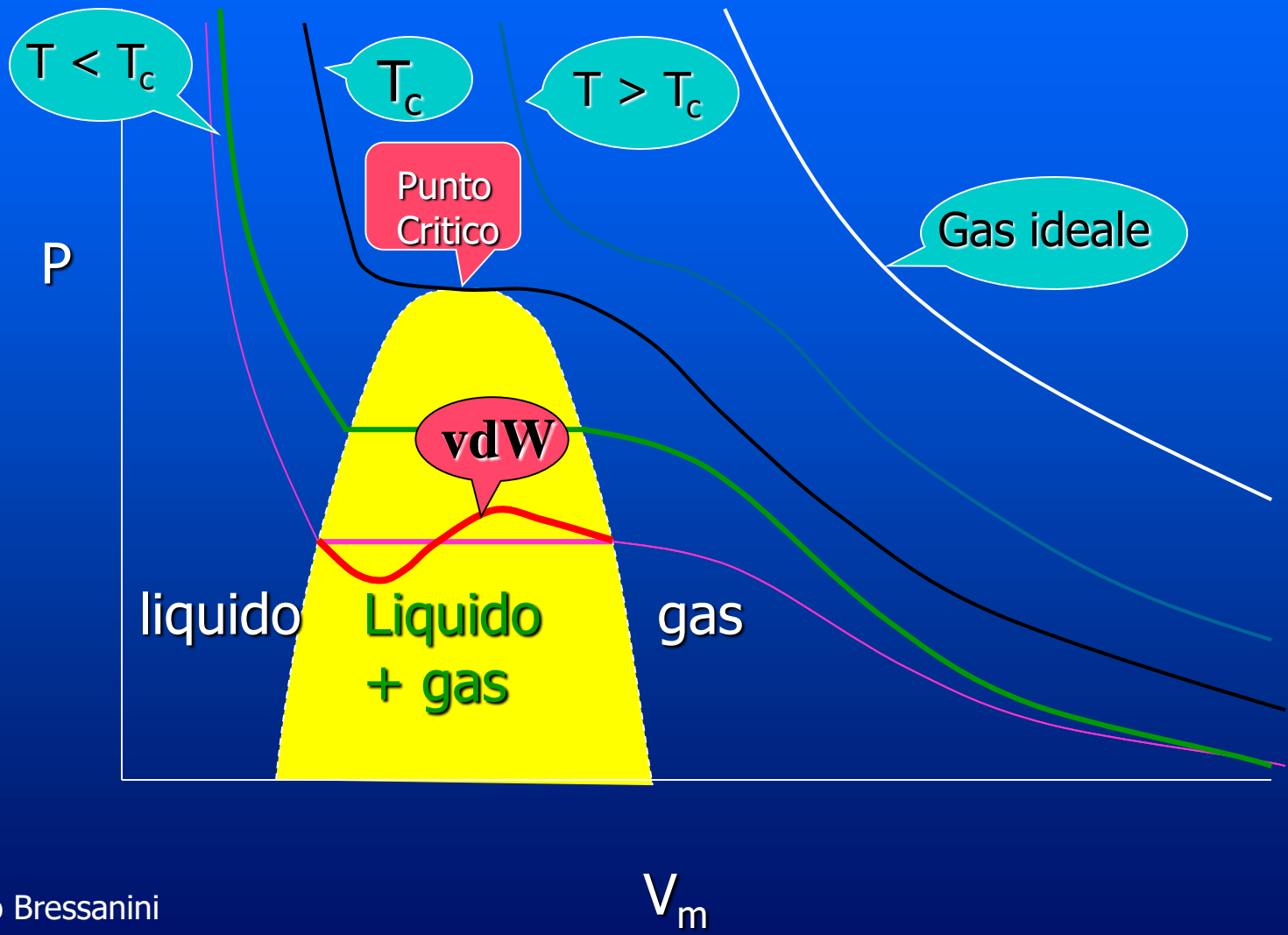
# Isoterme di Van der Waals

---

- Per temperature elevate, le isoterme sono simili a quelle per i gas ideali. L'equazione diventa  $pV = nRT$
- Per basse  $T$ , le curve sono “simili” a quelle sperimentali
- Compare l'Isoterma critica
- Per  $T < T_c$  l'isoterma “oscilla”, cercando di riprodurre la formazione del liquido che, sperimentalmente, si presenta con un segmento orizzontale (costruzione di Maxwell)



# Isoterme di Van der Waals





# Parametri Critici di Van der Waals

- Calcoliamo il valore dei parametri critici.
- Pendenza e curvatura dell'isoterma, per pressione e volume critici, sono nulle

$$\left\{ \begin{array}{l} \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = 0 \\ \left( \frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right)_T = 0 \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3} = 0 \\ \left( \frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right)_T = \frac{2RT}{(V-b)^3} - \frac{6a}{V^4} = 0 \end{array} \right.$$



# Parametri Critici di Van der Waals

---

- Valori dei parametri critici

$$V_c = 3b; \quad p_c = \frac{a}{27b^2}$$

$$T_c = \frac{8a}{27Rb}; \quad Z_c = \frac{p_c V_c}{RT_c} = \frac{3}{8} = 0.375$$



# Principio degli Stati Corrispondenti

---

- Una tecnica generale nella scienza per confrontare oggetti “**simili**” è quella di trovare una proprietà “**intrinseca**” fondamentale, e riferire le varie proprietà a quella, usata come “**unità di misura**”
- Ogni gas possiede dei parametri critici unici.
- Possiamo sperare che, usando questi parametri come unità di misura, il comportamento dei vari gas reali possa essere unificato
- Van der Waals provò per primo questo approccio



# Variabili Ridotte

---

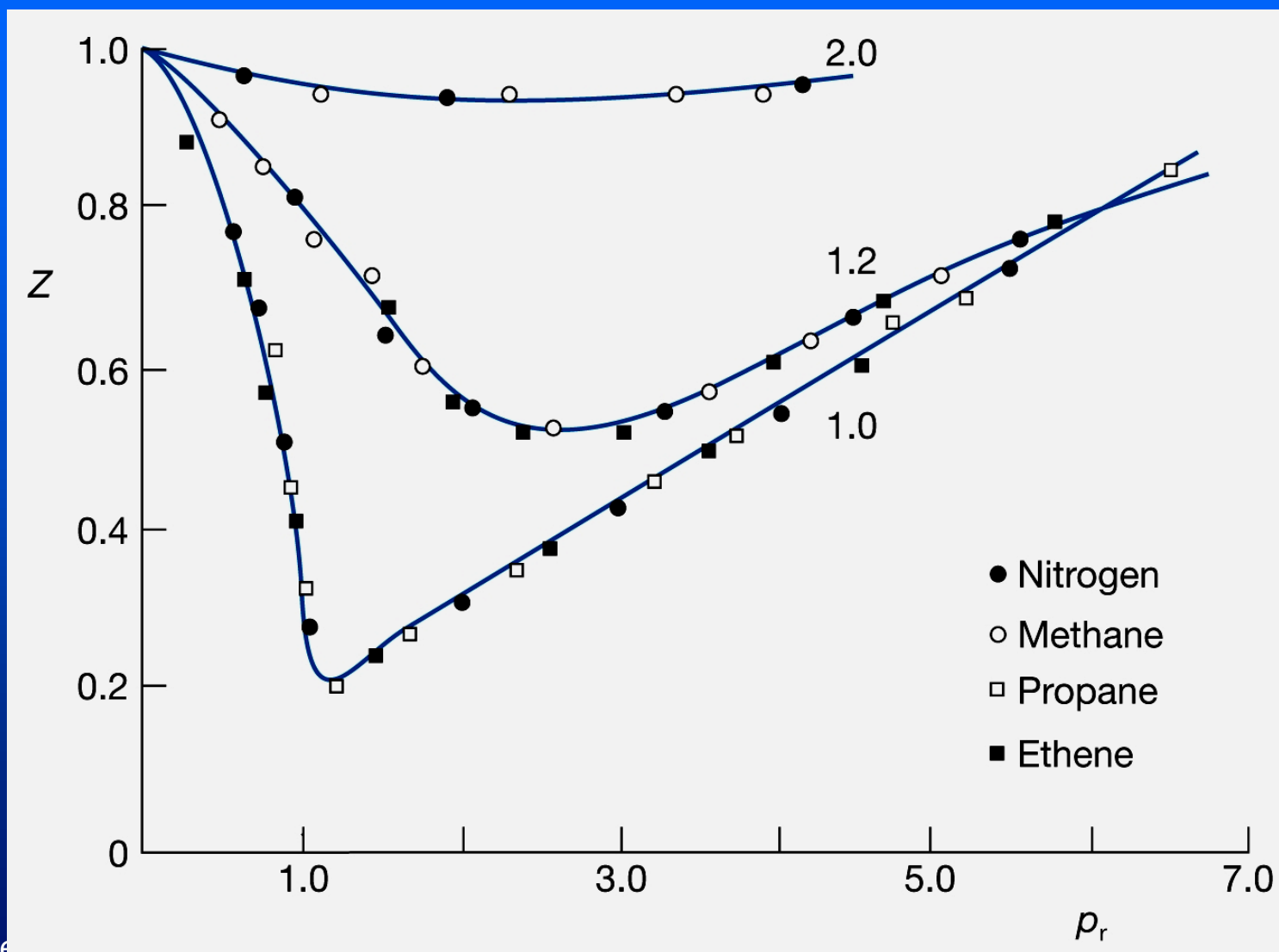
- Introduciamo le cosiddette **variabili ridotte**

$$V_r = \frac{V}{V_c} \quad p_r = \frac{p}{p_c} \quad T_r = \frac{T}{T_c}$$

- Van der Waals osservò che, sperimentalmente, molte sostanze obbediscono alla stessa equazione di stato, se scritta in termini di variabili ridotte.



# Principio degli Stati Corrispondenti







# Principio degli Stati Corrispondenti

Gas reali, allo stesso volume ridotto e alla stessa temperatura ridotta, esercitano la stessa pressione ridotta

$$p_r = f(T_r, V_r)$$

L'equazione di Van der Waals, diventa:

$$p_r = \frac{8T_r}{3V_r - 1} - \frac{3}{V_r^2}$$

I Parametri  $a$  e  $b$  sono scomparsi!!



# QUIZ



A cosa serve un frigorifero e come funziona?





# Come funziona un frigorifero

## REFRIGERATOR

A REFRIGERATOR makes **heat** move. It takes heat from its inside (which becomes cold) and transfers it to the outside. It does this by continually **evaporating** and condensing a fluid called a refrigerant that flows around a system of pipes. When the refrigerant evaporates, it takes in heat; when it condenses in pipes outside the refrigerator, it gives out the heat.

EXPANSION VALVE

EVAPORATOR

CONDENSER

COOLING FINNS

CASING

COMPRESSOR

SEE ALSO

