

A temperature e pressioni dell'ordine di quelle ambiente, quasi tutti i gas seguono ancora con sufficiente approssimazione l'equazione di stato e possono essere considerati quasi ideali. All'aumentare della pressione, però, l'equazione di stato per il gas ideale diventa assolutamente insufficiente per descrivere il comportamento di un gas reale, ed è quindi necessario procedere ad opportune modifiche di essa, per estenderne la validità al caso dei gas reali.

4-20 Equazione di van der Waals

J. van der Waals (1873) apportò opportune modifiche all'equazione di stato dei gas ideali, in relazione alle due differenze essenziali fra gas reali e gas ideale:

- 1) nei gas reali la somma dei volumi delle singole particelle non è trascurabile rispetto al volume occupato dal gas, come si ammette invece per il gas ideale;
- 2) nei gas reali fra le particelle gassose esistono interazioni (forze attrattive o forze repulsive) escluse invece per il gas ideale.

Correzione per la non trascurabilità del volume proprio delle molecole.

Se n moli di gas vengono poste in un recipiente di volume V , il volume in cui le molecole possono liberamente muoversi non è esattamente V ma è la differenza fra V e la parte di V materialmente occupata dalle molecole che costituiscono le n moli; se V' è molto maggiore del volume occupato dalle molecole (gas a bassa pressione) quest'ultimo può essere trascurato, altrimenti (gas ad alta pressione) no; se il volume materialmente occupato da una mole di gas (*covolume*) è b , il volume realmente disponibile per il movimento delle molecole contenute nelle n moli di gas è $V - nb$, ed è questo il volume che deve essere considerato in una equazione di stato valida per i gas reali⁽³³⁾.

Correzione per le interazioni fra le molecole.

Se due particelle gassose vengono progressivamente avvicinate, insorgono dapprima forze attrattive, poi, al diminuire della distanza, diventano sensibili

⁽³³⁾ Il *covolume* non è pari al volume geometrico totale delle molecole, ma, come si dimostra teoricamente e si conferma sperimentalmente, a circa 4 volte tale volume. Tale notevole differenza è essenzialmente dovuta alle azioni repulsive che aumentano man mano che le atmosfere elettroniche esterne delle molecole si avvicinano, e che impediscono così l'*impacchettamento* delle molecole stesse.

le forze repulsive che, successivamente, equilibrano e superano le forze attrattive. Ad esempio, se due atomi di argon si trovano ad una distanza superiore a 10 \AA , non esistono praticamente interazioni fra essi: da $\sim 10 \text{ \AA}$ a $\sim 5 \text{ \AA}$, si manifestano forze attrattive sempre più sensibili; al di sotto di 5 \AA diventano invece sensibili le forze repulsive, e a circa 4 \AA si ha equilibrio fra forze attrattive e repulsive; a distanza minore di 4 \AA prevalgono le forze repulsive che diventano poi progressivamente più intense al diminuire della distanza.

Le variazioni della distanza media fra le particelle di una certa massa gassosa sono ovviamente dipendenti dalle variazioni della pressione cui tale massa gassosa è sottoposta, e al crescere della pressione corrisponde il progressivo avvicinamento delle particelle.

Per fissare le idee, supposto di aumentare continuamente la pressione cui è sottoposta una certa massa di argon, e ammessa costante la temperatura, si segua qualitativamente l'andamento del valore del prodotto PV al crescere del valore della pressione:

- a) *Pressioni cui corrisponde una distanza media fra le particelle maggiore di $\sim 10 \text{ \AA}$* : il gas si comporta praticamente da gas ideale ed è, con buona approssimazione, $PV = nRT$;
- b) *Pressioni cui corrispondono distanze medie fra $\sim 10 \text{ \AA}$ e $\sim 5 \text{ \AA}$* : al crescere della pressione il volume diminuisce più del teorico perché le forze attrattive tendono ad avvicinare ulteriormente gli atomi A_r fra loro, ed il valore del prodotto PV risulta minore di quello prevedibile per il gas ideale.
- c) *Pressioni cui corrispondono distanze medie inferiori a 5 \AA* : cominciano a diventare sensibili le forze repulsive che all'aumentare della pressione, cioè al diminuire della distanza media fra le molecole, prima compensano e poi superano le forze attrattive; ciò fa sì che all'aumento della pressione corrisponda una diminuzione di volume tanto minore della teoria quanto più il volume occupato dal gas si avvicina al valore del covolume.

Quanto detto nei punti a), b), c) rende conto dell'andamento delle curve di fig. 6, relative a gas reali.

Aggiungiamo che la diminuzione della temperatura, cioè della energia cinetica media delle molecole, favorisce ovviamente ogni tipo di interazione e accentua quindi i fenomeni ora descritti dovuti all'aumento della pressione; ciò è chiaramente mostrato in fig. 7. Da questa figura risulta che aumentando la

temperatura il minimo della curva compressibilità/pressione del gas reale diventa meno pronunciato; esiste una temperatura in cui esso coincide praticamente con la linea $PV/RT = 1$ del gas ideale, e a questa temperatura per un certo campo di pressione il gas reale si comporterà da ideale; tale temperatura viene indicata come *temperatura di Boyle*. Al di sopra di questa temperatura è $PV/RT > 1$, ed il gas è meno compressibile del gas ideale; al di sotto di essa è $PV/RT < 1$ e, per un certo campo di pressione, si verifica il comportamento inverso.

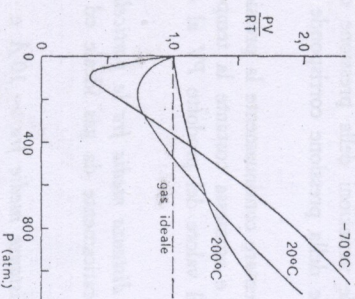


Fig. 7 — Comportamento del metano al variare della pressione, alle temperature di -70°C , 20°C , 200°C .

Vediamo ora la correzione che occorre apportare alla equazione di stato del gas perfetto per tener conto dell'esistenza delle interazioni esistenti fra le molecole dei gas reali.

Si consideri un volume V di gas reale, nel quale (a certe condizioni di temperatura e di pressione) sono contenute N molecole, e si voglia valutare l'entità delle forze di interazione che intercorrono fra le molecole di gas contenute nell'unità di volume. L'entità delle forze di interazione, per una singola molecola, è proporzionale al numero di molecole contenute nell'unità di volume, cioè a N/V , e quindi per tutte le molecole contenute in detta unità di volume, che sono N/V , l'entità globale delle predette forze è proporzionale, a meno di una costante, al prodotto $\frac{N}{V} \frac{N}{V}$, cioè a $\frac{N^2}{V^2}$ ⁽³⁴⁾.

⁽³⁴⁾ Si è visto che le forze del tipo van der Waals sono a *corto raggio* [2-12] e variano circa con $1/r^6$, ove r è la distanza media fra le particelle. Il termine $1/r^6$ è equivalente al termine $1/V$, perché ambedue i termini esprimono una dipendenza inversa dal quadrato di un volume.

Se fra le molecole di un gas reale esistono forze attrattive, le molecole che urtano contro le pareti del recipiente e che determinano la pressione del gas risultano rallentate, e la pressione esercitata dal gas reale (P_r) è minore di quella (P) che esso avrebbe esercitato nelle stesse condizioni sperimentali se fosse stato ideale (assenza di interazioni).

Indicando con n il numero di moli corrispondente alle N molecole di gas reale contenute nel volume (V_r) da esso occupato e considerando che $P - P_r$ è proporzionale all'entità delle forze attrattive, cioè a n^2/V_r^2 , potremo scrivere (indicando con a una costante di proporzionalità)

$$P = P_r + a \frac{n^2}{V_r^2} \quad (26')$$

Considerando poi che nell'equazione di stato dei gas ideali V rappresenta il volume realmente a disposizione delle molecole del gas, e che nei gas reali tale volume è dato dal volume occupato dal gas reale (V_r) diminuito del *covolume* (b), scriveremo

$$V = V_r - nb \quad (26'')$$

Pertanto, in base alle (26') (26'') l'equazione di stato del gas ideale $PV = nRT$, risulta così modificata nel caso di un gas reale:

$$\left(P_r + a \frac{n^2}{V_r^2} \right) (V_r - nb) = nRT \quad (27)$$

Riferita ad una mole di gas reale, e tralasciando gli indici, la (27) diventa

$$\left(P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT \quad (27')$$

ove P , V , rappresentano pressione e volume misurati del gas reale considerato.

Le (27'), (27'') esprimono l'equazione di stato per i gas reali, nota come *equazione di van der Waals*.

La (27') può anche scriversi

$$PV = RT - \frac{a}{V} + \frac{ab}{V^2} + Pb \quad (28)$$

e la (28) mostra che l'equazione di van der Waals aggiunge al prodotto RT dell'equazione dei gas perfetti ($PV = RT$) tre termini correttivi, uno negativo

e due positivi; l'entità della correzione dovuta a questi termini diventa trascurabile andando verso le basse pressioni (valore di P piccolo, valore di V grande: gas perfetto) ⁽³⁵⁾, e acquista invece valore sempre maggiore andando verso le alte pressioni.

Passando dall'equazione di stato $PV = RT$ alla equazione di van der Waals $\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V-b) = RT$, si è passati da un'equazione unica, valida per ogni

gas che può essere considerato ideale, ad un'equazione valida ancora nella sua forma generale (27) per tutti i gas reali, ma che in realtà, per la presenza delle costanti a e b , rappresenta tante equazioni quanti sono i gas a cui viene applicata ⁽³⁶⁾. In tab. I vengono riportati i valori delle costanti a , b , della equazione di van der Waals per alcune fra le più comuni specie gassose.

Tabella I — Valori delle costanti a e b della equazione di van der Waals per alcune specie gassose.

Specie chimica	a	b	Specie chimica	a	b
He	0,034	0,024	HCl	3,7	0,041
H ₂	0,25	0,027	N ₂ O	3,8	0,044
NO	1,34	0,028	NH ₃	4,0	0,036
Ar	1,35	0,032	CH ₄	4,4	0,056
N ₂	1,40	0,039	H ₂ S	4,4	0,043
O ₂	1,39	0,032	HBr	4,5	0,044
CO	1,49	0,040	NO ₂	5,3	0,044
CH ₄	2,25	0,043	Cl ₂	5,5	0,049
CO ₂	3,60	0,043	SO ₂	6,7	0,056

a è dato in $\text{atm} \cdot \text{litr}^2 \cdot \text{moli}^{-2}$ (perché $\frac{P^2 a}{V^2}$ deve avere le dimensioni di una pressione (atm)).

b è dato in $\text{litr} \cdot \text{moli}^{-1}$ (perché nb deve avere le dimensioni di un volume (litri)).

⁽³⁵⁾ Ciò significa che l'equazione di stato del gas perfetto può essere considerata come caso limite della equazione di van der Waals.

⁽³⁶⁾ Va ancora tenuto presente che i gas reali non seguono l'equazione di van der Waals con la stessa esattezza con cui i gas quasi ideali, seguono l'equazione di stato, e ciò per molte ragioni fra cui la più importante è che le costanti a e b non sono completamente indipendenti dalla temperatura, come invece si è tacitamente ammesso nella derivazione dell'equazione di van der Waals.