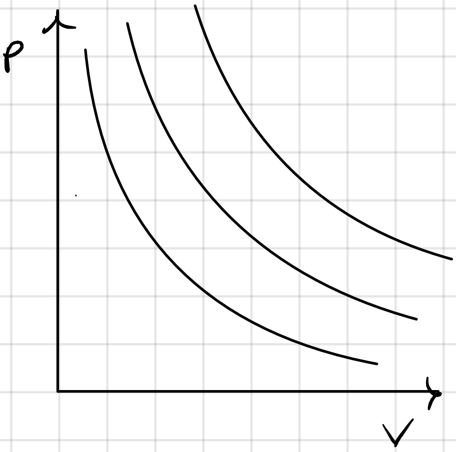
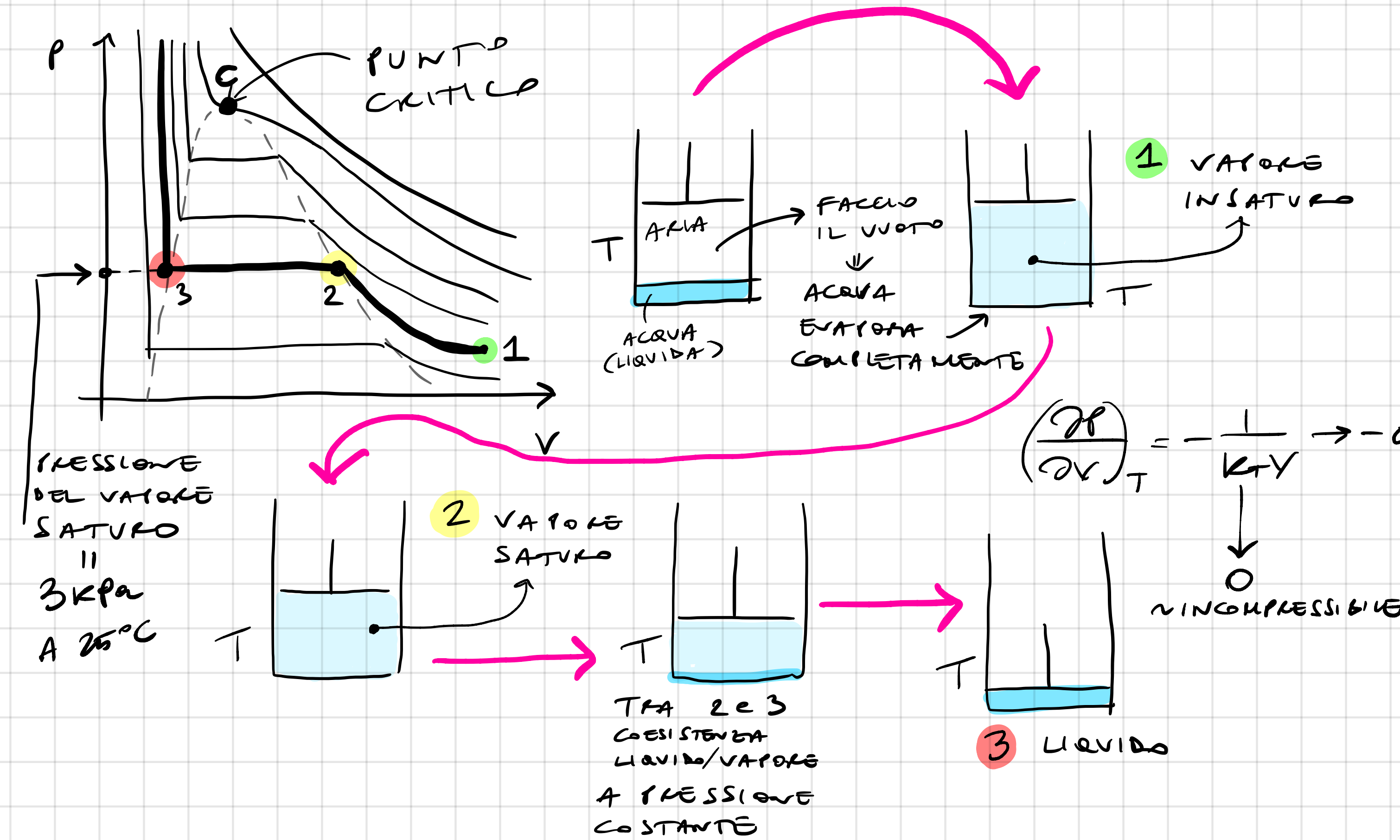
LEZIONE 10/1/2022 (A)



ISOTERME DI UN GAS IDEALE

$$P = \frac{nRT}{V} \quad \forall\, T, V$$

CONSIDERIAMO ORA L'ISOTERMA DI UN GAS REALE COME AD ESEMPIO VAPORE ACQUEO A TEMPERATURA AMBIENTE T = 300 K



$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{1}{k_T V} \to -\infty$$

$\downarrow$

0

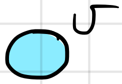
INCOMPRESSIBILE

	T_c (K)	P_c (atm)	V_c/n (cm³/mol)
ACQUA	647	218	56
ARIA	133	37	95
CO_2	304	73	94

GAS DI VAN DER WAALS

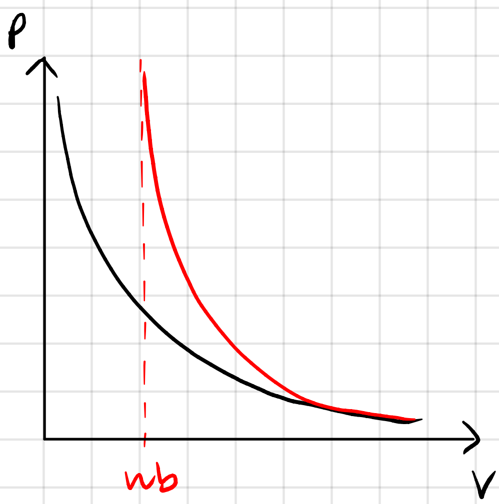
$PV = nRT$ GAS PERFETTO

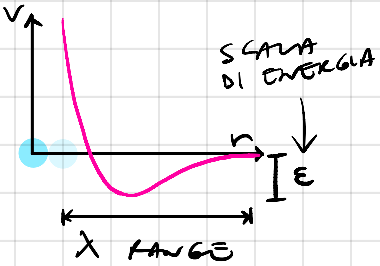
$\lim_{P\to\infty} V = \lim_{P\to\infty} \frac{nRT}{P} = 0 \Rightarrow$ PUÒ ESSERE COMPRESSO IN UN VOLUME PICCOLO A PIACERE: GAS DI PARTICELLE PUNTIFORMI

GAS REALE  ATOMI / MOLECOLE "INCOMPRESSIBILI" DI VOLUME FINITO $\sim v_0$

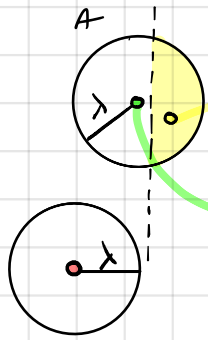
LA PRESSIONE DEVE DIVERGERE QUANDO $V \to N v_0 = nb$ $\quad b = \overbrace{N_A v_0}^{\text{VOLUME MINIMO OCCUPATO DA UNA MOLE DI GAS}}$ $[V]$

$$P = \frac{nRT}{V} \rightarrow P = \frac{nRT}{V - nb}$$





ATTRAZIONE MOLECOLARE

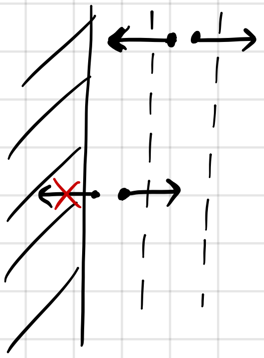


LE PORZIONI A E B DI GAS SI ATTRAGGONO CON UNA FORZA

SCALA DELLE FORZE INTERMOLECOLARI

$$\sim \underbrace{\left(\frac{nN_A}{V}\right) S \lambda}_{\#\text{ PARTICELLE INTERAGENTI SULLA SUPERFICIE } S} \times \underbrace{\frac{nN_A}{V}\lambda^3}_{\text{NUM. PART NEL RANGE DI INTERAZIONE}} \times \frac{\varepsilon}{\lambda} \approx \underbrace{\left(\frac{n}{V}\right)^2 a}_{\text{"PRESSIONE"}} S$$

$$a \sim N_A^2 \lambda^3 \varepsilon$$



QUESTA FORZA, CHE VALE $\left(\frac{n}{V}\right)^2 a$ PER UNITÀ DI SUPERFICIE, NON È BILANCIATA PER GLI STRATI ESTERNI DEL GAS

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

← EQ. STATO VAN DER WAALS (VdW)

O ANCHE

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

DERIVAZIONE ALTERNATIVA DEL TERMINE $-a\frac{n^2}{V^2}$

PER UN GENERICO SISTEMA TERMODINAMICO

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$$

X GAS IDEALE AVEVAMO VISTO $T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = P$

DA CUI $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \Rightarrow U = U(T)$

PER UN GAS REALE DI MOLECOLE INTERAGENTI ATTRAVERSO UN POTENZIALE ATTRATTIVO CON RANGE λ E SCALA DI ENERGIA ε

CI ASPETTIAMO UN CONTRIBUTO DI ENERGIA POTENZIALE A U CHE DIMINUISCE AL DIMINUIRE DEL VOLUME (+ ATTRAZIONE)

$\mathcal{V}$ = ENERGIA POTENZIALE DI UN GAS DI N MOLECOLE INTERAGENTI ATTRAVERSO UN POTENZIALE ATTRATIVO DI RANGE λ E SCALA DI ENERGIA ε

POTENZIALE ATTRATIVO

$$\mathcal{V} \sim -N \underbrace{\left(\frac{N}{V}\right)\lambda^3}_{\text{\# MOLECOLE IN UN VOLUME DI INTERAZIONE}} \varepsilon$$

$$U = K + \mathcal{V}$$

K = ENERGIA CINETICA = K(T)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial \mathcal{V}}{\partial V}\right)_T \sim \left(\frac{N^2}{V^2}\right)\lambda^3 \varepsilon = a\left(\frac{n}{V}\right)^2$$

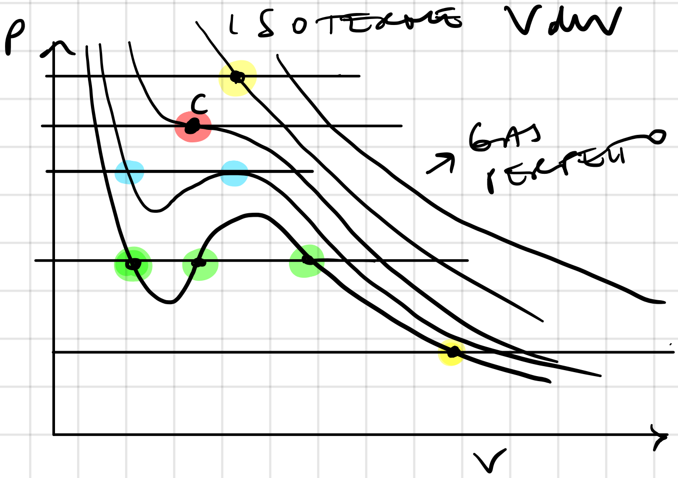
$$a \sim N_A^2 \lambda^3 \varepsilon \quad \left[\frac{E\,V}{mol^2}\right]$$

CHE E' ANALOGO AL TERMINE CHE OTTENIAMO DA

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \longrightarrow P = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$$

PER TENERE CONTO DEL POTENZIALE ATTRATTIVO DOBBIAMO AGGIUNGERE IL CONTRIBUTO

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



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

$$PV^2(V-nb) - nRTV^2 + an^2(V-nb) = 0$$

FISSATI P E T POSSO RISOLVERE PER V E (AVENDO COEFF. REALI) LE SOLUZIONI REALI SARANNO

1 o 3 → DISTINTE
→ 1 + 2 COINCIDENTI
→ 3 COINCIDENTI

A T_c, P_c HO 3 SOLUZIONI COINCIDENTI PER V

$$P_c V^3 - V^2(P_c nb + nRT_c) + V\,an^2 - abn^3 =$$

$$= P_c(V-V_c)^3 = P_cV^3 - 3P_cV_cV^2 + 3P_cV_c^2V - P_cV_c^3$$

$$\left.\begin{array}{l} P_cV_c^3 = abn^3 \\ 3P_cV_c^2 = an^2 \end{array}\right\} \Rightarrow \frac{V_c}{3} = bn \rightarrow V_c = 3bn$$

$$P_c = \frac{a\cancel{b}\cancel{n^3}}{27\,b^{\cancel{3}2}\cancel{n^3}} = \frac{a}{27b^2} \qquad \left[\frac{E\cancel{V}}{V^{\cancel{2}}}\right] = [P]$$

$$P_c nb + nRT_c = 3P_cV_c$$

$$T_c = \frac{3P_cV_c}{nR} - \frac{P_cb}{R} = \frac{\cancel{3}\,a\,3\cancel{b}\cancel{n}}{\cancel{27}_{3}\,b^{\cancel{2}}\cancel{n}R} - \frac{a\cancel{b}}{27b^{\cancel{2}}R} = \frac{8}{27}\,\frac{a}{bR} \qquad \left[\frac{\cancel{E}\cancel{V}T}{\cancel{V}\cancel{E}}\right]$$