

Proprietà dell'equazione di Dieterici

di Antonello Urso

Introduzione

Il semplice modello base offerto dalla teoria cinetica molecolare (ovvero schematizzando le molecole come corpuscoli dotati di una certa massa e velocità) è soddisfacente in quanto consente di ricavare la legge di stato dei gas ideali utile nel caso di pressioni molto basse: $PV = nRT$.

Sotto condizioni più generali invece i vari gas mostrano deviazioni non trascurabili. Sorge allora spontanea la domanda sulla possibilità di poter comprendere la natura di queste deviazioni usando per un gas un modello più elaborato; è pertanto molto interessante indagare su quali ritocchi siano necessari al modello precedente. Nella sua celebre equazione

$$(P + a/V^2)(V - b) = nRT$$

Van der Waals per primo aggiunse due termini in più: un termine "b" legato al volume occupato dalle molecole, e un termine "a" che rappresenta le forze di attrazione che si manifestano tra le molecole.

Con questi accorgimenti l'equazione di Van der Waals presenta un certo miglioramento tuttavia è per molti aspetti ancora insoddisfacente tanto che subito dopo la sua apparizione ne nacquero molte varianti.

Una tra quelle più famose su cui ci soffermeremo è l'equazione di stato dei gas reali nella forma data da Conrad Heinrich Dieterici.

Teoria

Studieremo in questo articolo alcune interessanti proprietà dell'equazione termodinamica di Dieterici applicabile ad una mole di un generico gas:

$$P(V, T) = \frac{RT}{V - b} \exp[-a(T)/RTV] \quad (1)$$

dove viene supposto, per maggiore generalità, che il coefficiente di attrazione intermolecolare "a" dipendente dalla temperatura.

Ricaveremo mediante la (1) la relazione tra tensione di vapore saturo e temperatura.

Una relazione empirica che rappresenta bene tale relazione è l'equazione di Guggenheim (nella fig.1 in rosso), che scriveremo seguendo il principio degli stati corrispondenti (s.c.) per cui i tre valori critici nella rappresentazione PVT saranno uguali ad 1, cioè: $P_c = V_c = T_c = 1$:

$$p \cong \exp(5.4 - 5.4/t) \quad (1a)$$

oppure la seguente semplice equazione empirica (nella fig.1 in blu) ricavata dal sottoscritto:

$$p \cong t^6 \quad (1b)$$

l'intervallo di temperature da considerare è: $0 < t \leq 1$.

Supponendo ora che sia¹: $a(T) = a_0 \frac{T_c}{T}$; scriviamo la (1) in s.c.:

$$p(v, t) = \frac{t}{2v - 1} \exp(2 - 2/t^2 v) \quad (2)$$

Se tracciamo la retta $v=1$ nel diagramma pv , essa intersecherà per una data temperatura la funzione di Dieterici nel punto che determina la tensione di vapore saturo (equilibrio liquido-vapore); cioè: $p_{lv}(t) = p(1, t)$, usando la (2):

$$p_{lv}(t) = t \exp(2 - 2/t^2) \quad (2a)$$

(fig. 1 in nero)

Vedi la fig.1 per il confronto tra le formule (1a), (1b), (2a); è anche possibile ricavare la curva di Andrews sfruttando la stessa retta $v=1$: Vedi la fig.2.

¹ Per H₂O abbiamo invece: $a(T) = a_0 (T_c/T)^{3/2}$



Figura 1 - Tensioni di vapore saturo empiriche

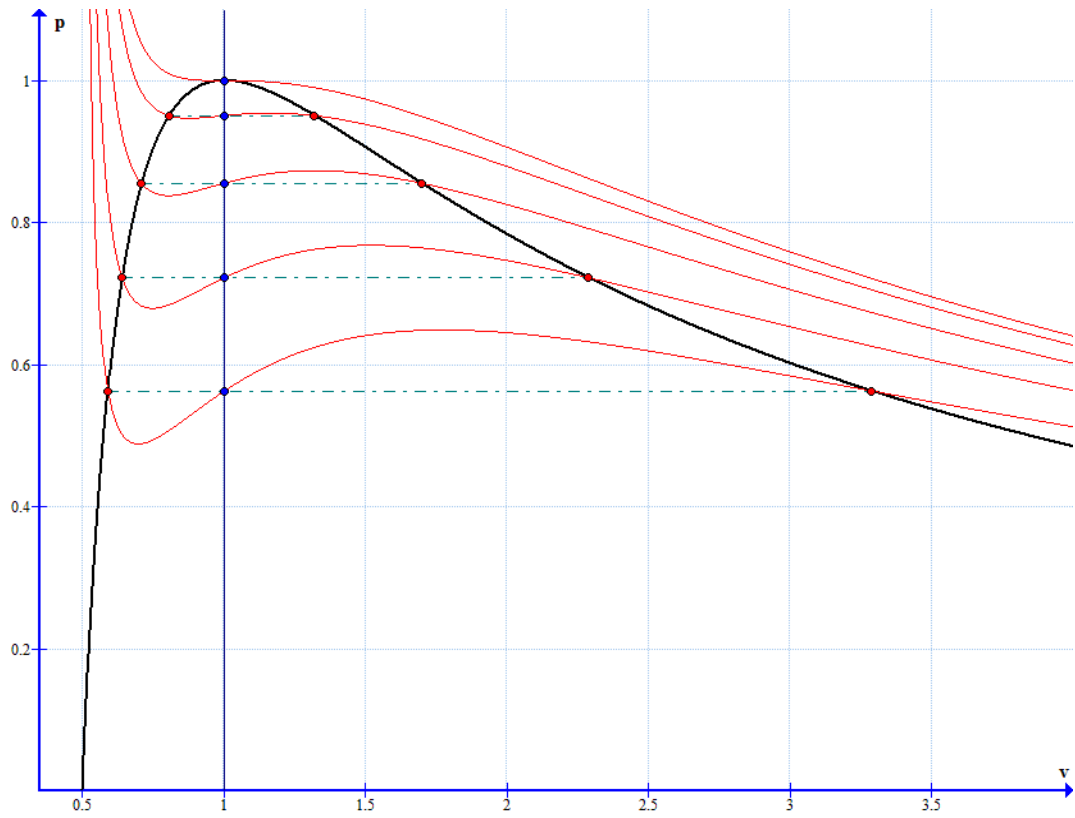


Figura 2 - Curva di Andrews

Proprietà per $t > 1$

Mostriamo adesso altre proprietà dell'equazione termodinamica di Dieterici per temperature superiori alla temperatura critica:

$$P(V, T) = \frac{RT}{V-b} \exp[-a(T)/RTV]$$

indicando con

$$a(T) = a_0 f(T/T_c);$$

$$a(T_c) = a_0; f(1) = 1;$$

e riscrivendo tutto in (s.c.) abbiamo:

$$p(v, t) = \frac{t}{2v-1} \exp[2 - 2f(t)/tv] \quad (3)$$

Dall'analisi di vari gas risulta un comportamento medio della funzione $f(t)$ di questo tipo:

$$f(t) = \begin{cases} 1/t & \text{per: } 1 \geq t > 0 \\ 1/\sqrt[3]{t} & \text{per: } t > 1 \end{cases} \quad (3a)$$

Quindi per: $t > 1$ la (3) diventa:

$$p(v, t) = \frac{t}{2v-1} \exp[2 - 2/t^{4/3}v] \quad (4)$$

Ricaviamo adesso la temperatura massima di inversione t_i usando la formula di Joule - Kelvin:

$$\mu_{jk} = \frac{1}{c_p} \left[t \left(\frac{\partial v}{\partial t} \right)_p - v \right] \quad (5)$$

Alla temperatura di inversione: $\mu_{jk} = 0$ quindi:

$$t \left(\frac{\partial v}{\partial t} \right)_p - v = 0 \quad (5a)$$

usando adesso la (4) nella (5a) dopo alcuni calcoli otteniamo (per: $v \rightarrow \infty$):

$t_i = 5.34$; per: $z_c \cong 0.27$; dove z_c è il rapporto di compressione: $z_c = P_c V_c / RT_c$ che può variare lievemente secondo il tipo di gas preso in esame.

Per la maggior parte dei gas ricaviamo dalle tavole: $t_i = 4.8$; per: $z_c \cong 0.29$.

Possiamo dimostrare teoricamente questo risultato supponendo che vi sia una lieve dipendenza dal volume del coefficiente di attrazione intermolecolare:

$$a(T, V) = a(T) \frac{V}{V + kb} \quad (6)$$

Dove il coefficiente k può essere positivo o negativo. Facendo i calcoli otteniamo per i parametri critici:

$$V_c = (2+k)b; \quad P_c = \frac{a_0}{4e^2 b^2 (1+k)^2};$$

$$RT_c = \frac{a_0}{4b(1+k)}; \quad z_c = \frac{2+k}{e^2(1+k)} \quad (7)$$

Per la temperatura massima di inversione otteniamo:

$$t_i = \left(\frac{28}{3e^2 z_c - 3} \right)^{3/4} \quad (8)$$

con $k = -0.125$ si ha $z_c = 0.29$; $t_i = 4.83$ (teorico).

Invece se prendiamo il caso dell'acqua per $k = 0.386$ si ha $z_c = 0.233$; $t_i = 6.8$ (teorico); dalle tavole: $t_i(H_2O) = 6.75$.

Per H_2 ed H_c abbiamo invece con buona approssimazione: $f(t) = 1$; per: $t > 1$ e quindi²:

$$t_i = \frac{8}{e^2 z_c - 1} \cong \begin{cases} 7 & (H_c; z_c = 0.29) \\ 6.2 & (H_2; z_c = 0.31) \end{cases} \quad (9)$$

Per verificare la compatibilità sperimentale dei nostri coefficienti di attrazione intermolecolare teorici (sempre per $t > 1$) ricaviamo l'equazione della curva di inversione (ottenibile dai punti di stazionarietà delle curve isoentalpiche); infatti differenziando e uguagliando a zero la funzione dei gas reali: $p = p(v, t)$ possiamo facilmente ricavare: $(\partial v / \partial t)_p$, e sostituendo tale risultato nella (5a) otteniamo:

$$t \left(\frac{\partial p}{\partial t} \right)_v + v \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_t = 0 \quad (10)$$

La (10) insieme alla funzione $p = p(v, t)$ fornisce un'equazione teorica della curva di inversione nel diagramma pt nell'intervallo di temperature: $]1; t_i]$ confrontabile con la curva sperimentale.

Possiamo vedere alcuni esempi nella fig. 3, dove in blu viene indicata la curva di inversione sperimentale, mentre in nero quella teorica per: N_2 , H_2 , H_c ; nell'ascissa sono posizionate le temperature e nell'ordinata le pressioni.

² Nell'intervallo $0 < t \leq 1$ abbiamo invece per H_2

: $f(t) = 1/\sqrt{t}$, e per H_c : $f(t) = 1$

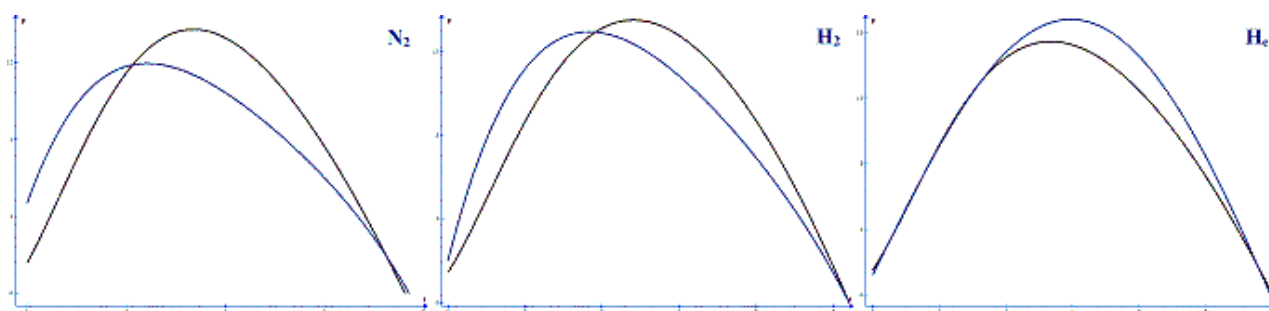


Figura 3 - Confronto tra curve di inversione sperimentali e teoriche.

Tenendo conto che per tali curve l'incertezza sperimentale sulla pressione varia dal 5% al 25% i risultati ottenuti si possono considerare sperimentalmente compatibili.

Conclusioni

Sebbene l'equazione di Dieterici con il termine di attrazione “ a ” costante fornisca un miglioramento almeno qualitativo rispetto a quella di Van der Waals tuttavia considerare tale termine dipendente dalla temperatura permette di descrivere con maggior efficacia le proprietà della quasi totalità dei gas monoatomici e biatomici; H_2 ed He si discostano lievemente dal comportamento medio perché i loro elettroni di valenza occupano a riposo lo stato più basso $1S$ rendendo gli effetti quantistici diversamente schematizzabili in un modello classico o semiclassico di urti e attrazioni intermolecolari. Per le molecole composte da più di due atomi potrebbero presentarsi deviazioni più o meno esplicite, a causa della loro più articolata struttura geometrica.

Bibliografia essenziale

Mark W. Zemansky “Calore e Termodinamica” – Zanichelli, Bologna

M. M. Abott, H. C. Van Ness “Termodinamica” – ETAS LIBRI

Aggiornamenti:

<http://sites.google.com/site/pianetagalileo/>