

Johannes Diderik Van der Waals (1837-1923)

VAN DER WAALS

un sottile filo rosso unisce le proprietà degli oggetti quotidiani

di Emanuele Ortoleva*

Come si può arrivare a conoscere, dalla realtà di cui si ha esperienza diretta, una realtà sottostante apparentemente non raggiungibile? Solo un accurato esame di tutti i fattori permette di arrivare a una certezza sull'invisibile. Ce ne dà un esempio la storia di Van der Waals ripercorsa cento anni dopo l'attribuzione del premio Nobel. In questo contributo viene evidenziato il cammino che ha portato lo scienziato alla modifica dell'equazione dei gas perfetti e all'introduzione delle forze intermolecolari, che da lui prendono il nome, e che tanta importanza hanno avuto anche in seguito nello studio delle proprietà della materia.

Un'improvvisa sete notturna ti obbliga ad alzarti e andare alla ricerca di un bicchier d'acqua fresca. Il frigorifero ronza sommessamente, unico suono nel silenzio antelucano. Al fioco chiarore dell'interno, la bottiglia di plastica con il suo contenuto gelato è un invito irresistibile mentre lo sguardo cade assonnato sul calendario: cent'anni fa un olandese chiamato Van der Waals prendeva il premio Nobel per la fisica con la seguente motivazione: «Per il suo lavoro sull'equazione di stato per i gas e i liquidi». Cosa c'entra costui con il frigorifero? Dopotutto nel frigorifero quello che produce quel ronzio è un compressore quindi i gas avranno pur qualcosa a che farci; ma la plastica? Non è certo un gas, bella flessibile, resistente, se si fa cadere la bottiglia non si rompe.

Ah ecco! Nel frigorifero il gas viene compresso e si trasforma in liquido per poi espandersi e «produrre il freddo».

Anche la plastica è fatta di molecole, ma stanno ferme una accanto all'altra, non si espandono e non producono freddo.

Van der Waals chi era costui?

Johannes Diderik Van der Waals nacque a Leida nel 1837, figlio di un carpentiere, finì i suoi studi a quindici anni diventando poi apprendista maestro

*Professore Associato di Chimica Fisica presso l'Università degli Studi di Milano.

elementare; in seguito, prese a seguire dei corsi di matematica e fisica per migliorare la sua qualifica di maestro.

A venticinque anni cominciò a frequentare lezioni di matematica, astronomia e fisica all'Università di Leida, pur non potendo iscriversi regolarmente perché gli mancava un titolo di studio che desse accesso all'università.

Nel 1862 in Olanda venne istituito un nuovo tipo di scuola la *Hoogere Burgerschool* (letteralmente: scuola superiore per borghesi), alternativa al liceo, che prevedeva un solido curriculum di cinque anni in matematica e scienze.

Nel 1864, dopo due anni di intensissimo studio, per ottenere la necessaria abilitazione, cominciò a insegnare in una tale scuola.

Quando la legislazione permise una deroga al requisito di avere un'istruzione classica per accedere alle lauree scientifiche, Van der Waals cominciò a frequentare a pieno titolo l'Università di Leida ottenendo, nel 1873, il dottorato in fisica con una tesi intitolata: *Sulla continuità dello stato gassoso e dello stato liquido*.

Nonostante fosse scritta in olandese, la tesi ebbe subito un grande successo, specialmente dopo che, nel 1874, James Clerk Maxwell¹ ne fece una recensione molto favorevole sulla rivista *Nature*.

Nel 1877 fu nominato professore di fisica all'Università di Amsterdam e lì continuò a insegnare fino al 1908. Morì nel 1923.

¹ James Clerk Maxwell (1831-1879). Noto soprattutto per le sue equazioni che riunificano l'elettrostatica, il magnetismo e la teoria ondulatoria della luce. A lui si deve anche un modello statistico della teoria cinetica dei gas.

I gas: dalla loro scoperta alla loro legge

Nel terzo quarto del XIX secolo, dopo gli studi di Robert Boyle (1627-1691) e di Joseph Louis Gay-Lussac (1778-1850), era ormai acquisito che la pressione e il volume di una mole di gas erano legati alla temperatura assoluta attraverso la legge, più tardi chiamata del gas perfetto:

$$PV = RT$$

dove R è la costante dei gas ($R = 8,314 \text{ J/(mol K)}$).

Era questa la conclusione di un itinerario durato un paio di secoli.

Nel XVII secolo le proprietà dell'aria erano state oggetto di molti studi, tendenti a dimostrare che la sua natura non è diversa da quella di qualsiasi altra materia: Evangelista Torricelli (1607-1647) dimostrò (1644) che l'aria aveva un peso; l'esperimento degli emisferi di Magdeburgo (metà del Seicento) compiuto da Ottone von Guericke (1602-1686), inventore della macchina pneumatica (pompa da vuoto), dimostrò che era possibile togliere l'aria da un volume.

Jan Baptiste van Helmont aveva notato che certi gas, che lui chiama «vapori», raffreddati condensano in un liquido e postulò l'esistenza di gas distinti dall'aria (si deve a lui l'introduzione del termine «gas»).

Attorno al 1662 Boyle, facendo esperimenti sull'elasticità dell'aria, giunge-

Jan Baptiste van Helmont (1577-1644) scopritore dell'esistenza di gas diversi dall'aria. Introduce il termine gas



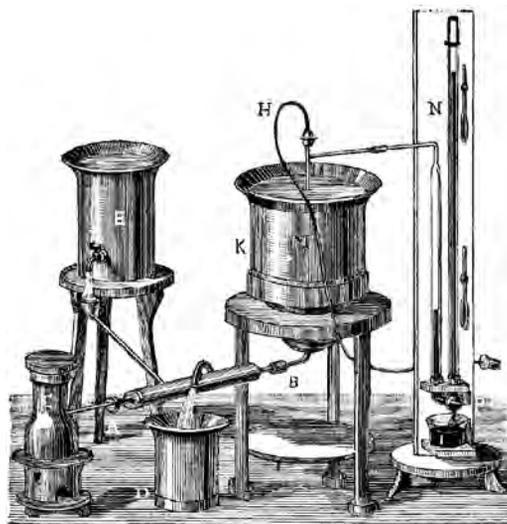
va a proporre una dipendenza iperbolica tra pressione e volume a temperatura costante:

$$PV = \text{costante.}$$

Più di un secolo dopo, agli inizi dell'Ottocento, Gay-Lussac, non a caso nel periodo in cui era grande l'interesse a comprendere il funzionamento della macchina a vapore, esaminò la dipendenza del volume dalla temperatura, a pressione costante, concludendo che essa è lineare secondo un fattore uguale per tutti i gas.

Che la legge del gas perfetto valesse solo per pressioni molto basse e temperature elevate era diventato evidente, soprattutto dopo le misure molto accurate svolte da Henry Victor Regnault (1810-1878) tra il 1840 e il 1870: oggi si dice che essa è la legge limite al tendere a zero della pressione.

Il passaggio di fase, da liquido a vapore e viceversa, era anch'esso noto. Oltre all'evidente caso dell'acqua, il cui studio era essenziale al miglioramento delle macchine a vapore, si sapeva che ammoniaca e anidride carbonica e altri gas potevano essere liquefatti per compressione, a temperatura ambiente, mentre altri come l'aria, l'ossigeno e l'azoto, per quanto elevata fosse la pressione applicata, non condensavano, e per questo erano detti gas permanenti. Nel 1823 Michael Faraday (1791-1867) aveva liquefatto diversi gas e Charles Caignard de la Tour (1777-1869) aveva constatato che, in alcuni casi, al di sopra di una certa temperatura il vapore non coesiste con il liquido corrispondente.



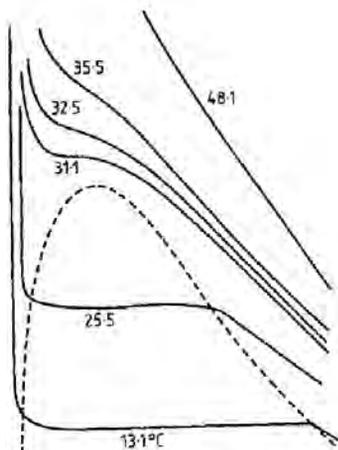
Apparato di Regnault per le misure sui gas a temperatura maggiore di 100 °C (da Alexis Clerc, *Physique populaire*, Parigi 1881)

La scoperta del punto critico

Premessa fondamentale, per il lavoro di Van der Waals, sono state le misure di Thomas Andrews (1813-1885) che fece uno studio dettagliato delle iso-terme *P-V* dell'anidride carbonica in un ampio intervallo di temperature. Nel 1869, in una comunicazione alla *Royal Society*, dal titolo *Sulla continuità dello stato liquido e gassoso della materia*, che non a caso sarà ripresa da Van der Waals, egli dimostrò come al crescere della temperatura la fase liquida si espande, mentre quella vapore diventa sempre più densa a causa dell'aumento di pressione, alla fine viene raggiunta una temperatura alla quale le due fasi diventano identiche. Andrews chiamò questa situazione «punto critico», al di sopra di questa temperatura il sistema è sempre monofasico e non è possibile avere formazione di liquido. La temperatura critica dell'anidride carbonica è circa 31°C; i cosiddetti gas permanenti non

Isoterme P - V per l'anidride carbonica misurate da Andrews

La pressione è riportata sull'asse verticale e il volume su quello orizzontale, i numeri indicano la temperatura a cui è stata misurata la curva. I tratti piatti, lungo i quali la pressione è circa costante, corrispondono alla coesistenza di fase liquida e di fase vapore: la linea tratteggiata racchiude la zona bifasica. Notare, per le basse temperature il tratto quasi verticale dovuto alla bassissima compressibilità del liquido.



erano, allora, diversi dagli altri: avevano solo una temperatura critica molto bassa e quindi a temperatura ambiente erano «supercritici».

A questo punto la situazione era questa: si sapeva, soprattutto dai lavori di Regnault, che la legge dei gas, che riassume quelle di Boyle e Gay-Lussac, in molti casi, non era rispettata e inoltre valeva solo per i gas, non essendo in grado di prevedere una fase liquida; le curve P - V sperimentali di Andrews erano, ovviamente, corrette e a temperatura molto sopra il punto critico tendevano all'an-

damento iperbolico previsto dalla legge di Boyle, ma non si aveva una spiegazione completa del fenomeno né tanto meno una relazione matematica tra P , V e T che riproducesse le curve sperimentali.

L'equazione di Van der Waals

Van der Waals partì da due presupposti: il primo, che le molecole, considerate come sfere impenetrabili, hanno un volume proprio: anche se si mandasse all'infinito la pressione il volume non si annullerebbe del tutto; il secondo, che le molecole si attraggono tra di loro per cui la pressione non è la sola forza ma bisogna tener conto anche di forze di coesione.

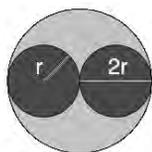
Su queste basi modificò la legge dei gas nel seguente modo:

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

dove P e V sono la pressione e il volume misurati, b è il «volume escluso», chiamato anche «covolume», il volume occupato dalle sfere quando sono in contatto, e a è il coefficiente che tiene conto dell'attrazione intermolecolare. È evidente che per volumi sufficientemente grandi, e quindi a pressioni basse, l'espressione si riduce alla legge dei gas perfetti.

A T costante, l'equazione è un polinomio di terzo grado in V e quindi può avere un minimo e un massimo, all'aumentare di T questi due si avvicinano fino a coincidere in un punto di flesso, che corrisponde alla temperatura critica (isoterma critica); al di sopra di essa le isoterme non hanno più né massimi né minimi.

Mentre, per temperature uguali o superiori alla temperatura critica, le curve sono in accordo con le misure di Andrews, per temperature inferiori le isoterme sperimentali, anziché un massimo e un minimo, presentano un tratto piatto corrispondente alle condizioni in cui liquido e vapore



Il volume escluso da una sfera di raggio r è 8 volte il volume della sfera; il covolume b è 8 volte il volume della molecola

coesistono. Nell'immagine a lato questa è rappresentata dal tratto a puntini ed è racchiudibile dalla campana che rappresenta la zona bifasica nel diagramma di Andrews (vedi immagine a pagina 10 in alto a sinistra).

Fu Maxwell nel 1875 a rianalizzare l'equazione, in base al criterio di stabilità termodinamica, e mostrare che quest'ultima era rispettata tracciando una retta orizzontale (indicata con **L** nell'immagine) tale che, intersecando la curva, individuasse con essa due aree uguali. In questo modo si aveva un criterio rigoroso per accordare l'equazione con i dati sperimentali.

Le condizioni di stabilità meccanica impongono che la pressione diminuisca all'aumentare del volume per cui i tratti discendenti (a puntini) hanno ancora

senso fisico, e rappresentano situazioni termodinamicamente metastabili, anch'esse sperimentalmente già note di vapore soprassaturo e di liquido surriscaldato; il tratto ascendente, invece, non ha significato fisico ma, d'altra parte, rappresenta condizioni di P e V che non sono accessibili sperimentalmente.

I coefficienti a e b dovevano essere ricavati dai dati sperimentali; questo faceva sì che si avesse un'equazione di stato diversa per ogni sostanza: ne era necessaria una gran quantità per ricavare parametri accurati. Nella preparazione della sua tesi egli cercò di confrontare le previsioni della sua equazione con la massima quantità possibile di dati sperimentali, ma la limitata accuratezza delle misure disponibili e la loro disomogeneità non permisero un'estesa verifica, a parte i dati per l'anidride carbonica che, per quei tempi, erano di un'eccezionale qualità.

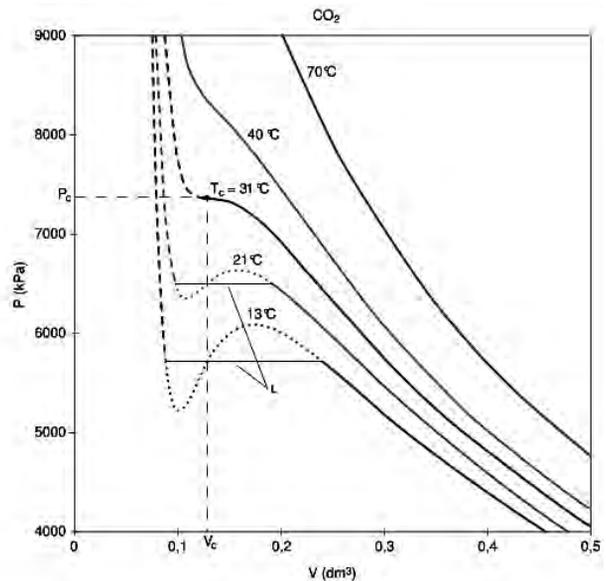
Nel 1880 Van der Waals formulò il principio degli stati corrispondenti. Se si osserva che il punto critico, individuato da P_c , V_c e T_c , corrisponde al flesso dell'isoterma, imponendo le condizioni matematiche del punto di flesso, si ha:

$$P_c = a/(27b^2); \quad V_c = 3b; \quad R T_c = 8a/(27b^2);$$

inoltre la compressibilità, Z , al punto critico è $Z_c = P_c V_c / (R T_c) = 3/8$ (per un gas perfetto $Z = 1$ in tutte le condizioni di T e P).

Definendo le variabili ridotte: $P^* = P/P_c$, $V^* = V/V_c$ e $T^* = T/T_c$ l'equazione prende la forma

$$(P^* + 3/V^{*2})(3V^* - 1) = 8T^*$$



Isoterme P - V per l'anidride carbonica calcolate secondo l'equazione di stato di Van der Waals

T_c è la temperatura critica, P_c è la pressione critica e V_c il volume critico: il punto corrispondente è il punto di flesso. Il tratto continuo indica la zona del vapore, i trattini la zona del liquido e i puntini la zona bifasica.

Così facendo tutti i fluidi, ormai non ha più senso distinguere i gas dai liquidi, quando si trovano in «stati corrispondenti», vale a dire allo stesso volume ridotto, V^* , e temperatura ridotta, T^* , hanno la stessa pressione ridotta, P^* . In questo modo basta conoscere il punto critico di un fluido per predire il suo comportamento. Viceversa, come Van der Waals sottolineò, è possibile prevedere i valori di P_c , V_c e T_c partendo da misure in un intervallo lontano ed estrapolando.

Solo le previsioni a priori del punto critico hanno reso ragionevole cercare di liquefare gas considerati non condensabili. Il punto critico dell'idrogeno fu stimato da Siegmund von Wroblewski (1845-1888) dieci anni prima che si riuscisse a liquefarlo.

Nella conferenza tenuta in occasione della consegna del premio Nobel egli riconosce di essersi ispirato al trattato di Clausius (1822-1888) del 1857, in cui un gas viene descritto come insieme di punti materiali in moto con una velocità che cresce all'aumentare della temperatura, e inoltre alla derivazione della distribuzione statistica delle velocità sviluppata da Maxwell. Si rende anche conto che l'attrazione tra le molecole data dal parametro a diminuisce molto rapidamente con la distanza e, con un certo disappunto, che il volume escluso, b , non è veramente costante, ma diminuisce a grandi densità: atomi e molecole non sono del tutto incomprimibili.

La legge degli stati corrispondenti ha una validità approssimata, il valore di $Z_c = 3/8 = 0.375$ è sovrastimato, per esempio si ha $Z_c = 0.23$, per l'acqua, e $Z_c = 0.29$, per i gas nobili; lo stesso Van der Waals sottolineò anche questa discrepanza nella suddetta conferenza.

Tuttavia non si poteva, per il momento, avere di meglio, occorrerà aspettare quasi un secolo per avere il significativo miglioramento proposto da Redlich e Kwong nel 1949:

$$[P + a/(T^{1/2}V(V-b))] (V - b) = RT.$$

Successivamente si sono avuti ulteriori miglioramenti dell'equazione di stato, ma la dipendenza cubica prevista da Van der Waals è stata sempre conservata.

L'equilibrio di fase delle miscele binarie

Passò poi allo studio dell'equilibrio di fase delle miscele binarie. Facendo tesoro della teoria degli equilibri eterogenei e del concetto di stabilità termodinamica, elaborati da Josiah Willard Gibbs², tra il 1873 e il 1878, arrivò a dare una descrizione della miscela di due fluidi al variare della composizione. Pochi a quei tempi si rendevano conto delle potenzialità della termodinamica di Gibbs, Van der Waals invece le percepì subito e avendo già in mano la relazione corretta tra P , V e T , cioè l'equazione di

² Josiah Willard Gibbs (1839-1903) contribuì grandemente allo sviluppo teorico della termodinamica classica e statistica.

stato, arrivò al seguente risultato:

$$(P + a(x)/V^2)(V - a(x)) = RT$$

dove x è la composizione frazionaria in moli (frazione molare) e noti i parametri a_1, b_1 e a_2, b_2 per i componenti 1 e 2:

$$a(x) = (1-x)^2 a_1 + 2x(1-x) a_{12} + x^2 a_2$$

$$b(x) = (1-x)^2 b_1 + 2x(1-x) b_{12} + x^2 b_2$$

a_{12} esprime l'attrazione tra due molecole di specie diversa e b_{12} spesso viene preso come valor medio: $b_{12} = (b_1 + b_2)/2$.

Gibbs aveva introdotto il concetto di gradi di libertà, ovvero il numero di variabili indipendenti che possono essere variate senza che il sistema diventi termodinamicamente instabile:

$$\text{gradi libertà} = \text{componenti} - \text{fasi} + 2$$

Un fluido puro, in situazione monofasica, ha due gradi di libertà: si possono variare indipendentemente due grandezze, per esempio T e P . Se sono presenti due fasi si ha un solo grado di libertà: variando T, P è determinata di conseguenza e viceversa; al punto critico la condizione di flesso nell'isoterma rende nullo il numero di gradi di libertà (punto invariante).

Le cose si complicano quando non si ha più un fluido puro; già con una miscela di due componenti è possibile avere fino a tre fasi coesistenti: un vapore e due liquidi immiscibili. L'equazione tuttavia è in grado di riprodurre tutte queste situazioni.

I dati disponibili erano, anche in questo caso, troppo incerti per verificare e mettere a punto la teoria e solo nel 1890 si ebbero a disposizione misure affidabili per le miscele, provenivano dal laboratorio di Heike Kamerlingh Onnes (1853-1926) all'Università di Leida.

Il lavoro di Van der Waals stimolò la ricerca di altri scienziati olandesi. Si formò un gruppo di ricercatori che, anche se non organizzati in un'unica equipe, lavorò a lungo, sia teoricamente che sperimentalmente sulle proprietà dei fluidi e diventò nota come scuola olandese. Basta ricordare di nuovo Kamerlingh Onnes, Diderik Johannes Korteweg (1848-1941) e Johannes Jacobus Van Laar (1860-1938) che, particolarmente versato in matematica, sviluppò la matematica dell'equilibrio liquido-vapore di miscele e costruì un'equazione del comportamento delle miscele liquide non ideali usata ancora adesso.³

La possibilità di prevedere la composizione delle fasi liquida e vapore, in funzione della temperatura e della pressione, ha permesso di dominare teoricamente il processo di separazione per distillazione che, infatti, sfrutta



Heike Kamerlingh Onnes (a sinistra) e Van der Waals davanti all'apparato per la liquefazione dell'elio

³ Un miscela ideale è quella in cui il calore di mescolamento è nullo. Come per il gas perfetto si tratta di una condizione limite.

LA LIQUEFAZIONE DEI GAS E LA CORSA ALLO ZERO ASSOLUTO

Già nel 1702 Guillaume Amontons (1663-1705) aveva predetto l'esistenza di una temperatura minima come conseguenza della legge di Boyle.

Bisogna aspettare Walter Nernst (1864-1941) perché questa venga definita in modo rigoroso come limite teorico della temperatura: lo zero assoluto (-273,16 °C).

Il primo (1780) gas a essere liquefatto è stata l'anidride solforosa (SO₂). Louis Clouet (1730-1790) e Gaspard Monge (1746-1818), quest'ultimo più noto come matematico, fecero passare sotto pressione attraverso una serpentina immersa in ghiaccio e sale della SO₂ ottenendola liquida.

Nel 1787 due olandesi riuscirono a liquefare l'ammoniaca (forse Martinus van Marum (1790-1837) e Adriaan Paets van Troostwijk (1752-1837) potrebbero essere considerati i progenitori della scuola olandese).

Faraday descrisse, nel 1823, la liquefazione di anidride solforosa, acido solfidrico, anidride carbonica, protossido d'azoto, ammoniaca e acido cloridrico e, ventidue anni dopo, nonostante fosse riuscito a raggiungere la temperatura di ben -110 °C, tentò invano di liquefare metano, ossigeno, azoto, ossido di carbonio e idrogeno.

La delucidazione del concetto di temperatura critica e l'equazione degli stati corrispondenti scatenò la corsa verso le basse temperature che, anche se sfruttando fenomeni fisici diversi, non è finita ancora adesso.

Nel 1877 Louis Cailletet (1832-1913) annunciò all'Accademia delle Scienze di Parigi di essere arrivato a un'iniziale liquefazione dell'ossigeno e nella stessa seduta fu letto un telegramma di Raoul Pictet che, a Ginevra, era arrivato allo stesso risultato, ma solo nel 1883 Wroblewski e Karel Olszeski (1846-1915), a Cracovia, riuscirono a raccogliere dell'ossigeno liquido usando come refrigerante etilene liquido in ebollizione (-136 °C). Successivamente essi riuscirono a liquefare azoto, ossido di carbonio e metano. La



È sempre più frequente incontrare per le strade un'autocisterna per il trasporto di gas criogenici. L'azoto liquido è ormai una sostanza di uso comune: negli ospedali per raffreddare i magneti della risonanza magnetica (nelle apparecchiature più recenti si usa un liquefattore di elio a circuito chiuso) e per alcuni interventi chirurgici; in tutti i casi in cui è necessario creare l'alto vuoto, le tecniche di alto vuoto e bassissime temperature sono strettamente correlate e una necessità dell'altra.



Liquefattore automatico di elio per utilizzo di laboratorio. È un prodotto industriale, trasportabile su un carrellino, arriva a produrre 18 litri al giorno di liquido. Il gas, dato il costo dell'elio, dopo l'evaporazione viene riciclato e nuovamente liquefatto.

minima temperatura raggiunta fu -225 °C e si poté addirittura solidificare l'azoto.

Le tecniche per raggiungere basse temperature diventavano sempre più efficaci: il successo nella liquefazione di un gas diventava subito uno strumento per liquefarne un altro a T_c ancora più bassa.

Resisteva solo l'idrogeno, ma nel 1895 William Ramsay (1852-1916) aveva isolato l'elio che si aggiunse immediatamente alla corsa. James Dewar (1842-1923) ottenne l'idrogeno liquido nel 1898, solo l'elio, di cui si prevedeva una bassissima condensabilità resisteva e molti pensavano che fosse l'unico gas veramente permanente.

A partire dal 1882 Kamerlingh Onnes aveva sviluppato un laboratorio, come già detto, organizzatissimo che nel tempo diventò un esempio a livello mondiale nello studio della criogenia.

Attraverso un complesso sistema di raffreddamento, a più stadi, che nello stadio finale utilizzava un bagno di idrogeno liquido in

ebollizione, a bassa pressione, ottenendo una temperatura di 14 °K (-259 °C), nel 1908, riuscì a ottenere dell'elio liquido.

Anch'egli, nel 1913, meritò un premio Nobel per la fisica: «Per le sue ricerche sulle proprietà della materia alle bassissime temperature che hanno condotto, tra l'altro, alla produzione dell'elio liquido». La temperatura critica dell'elio è -267,9 °C e quella di ebollizione, a pressione atmosferica, è -268,9 °C, solo circa 4 °C sopra lo zero assoluto: si apriva la fisica delle bassissime temperature e, infatti, Kamerlingh Onnes nel 1911 scoprì la superconduttività.



I magneti del LHC (large hadron collider) del CERN sono raffreddati a elio liquido, per mantenere le condizioni di superconduzione. 100 tonnellate di elio liquido vengono distribuite lungo i 27 chilometri dell'anello: è il più grande impianto criogenico a elio liquido al mondo.

ta la differenza di composizione delle due fasi.

Questo è essenziale nella progettazione degli impianti chimici e non a caso i miglioramenti all'equazione di Van der Waals si sono avuti con lo sviluppo dell'industria petrolifera.



Torri di distillazione in uno stabilimento petrolchimico

La loro progettazione e il loro esercizio richiede un'accurata descrizione matematica dell'equilibrio liquido vapore in modo da ottenere le composizioni desiderate. Inoltre un accurato controllo di temperatura e pressione è indispensabile per ridurre i consumi di materia prima e energia. La benzina è una miscela di idrocarburi diversi, le cui proporzioni ne determinano la qualità.

La quantomeccanica nella bottiglia

La storia della liquefazione dei gas è finita. Si era riusciti a liquefare anche il più inerte dei gas nobili, ma restava da spiegare la natura di quelle forze che Van der Waals aveva brillantemente introdotto per sviluppare la sua equazione, ormai un successo indiscusso, ma di cui non si conosceva la natura.

A questo punto torniamo alla bottiglia di plastica.

Nella seconda metà del XIX secolo si aveva una qualche, sia pur vaga, idea sulle forze che portavano al legame chimico ma nessuno aveva mai pensato a forze tra molecola e molecola.

Solo negli anni Trenta del Novecento, dopo che con lo sviluppo della meccanica quantistica si arrivò a spiegare la struttura dell'atomo e la natura del legame chimico, si incominciò a capire l'origine di quelle forze che ormai erano chiamate forze di Van der Waals.

Queste forze, sempre attrattive, si stabiliscono anche tra molecole neutre e hanno una dipendenza dalla distanza proporzionale a $1/R^6$, di conseguenza importanti solo a distanza molto piccola; al contrario, per particelle con una carica netta, cioè ioniche, le forze sono attrattive o repulsive e dipen-

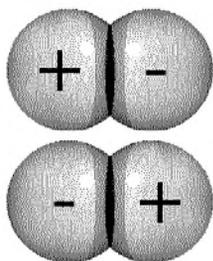
dono da $1/R$ per cui sono efficaci anche a grande distanza.

Se una molecola non ha un centro di simmetria le cariche sono distribuite in modo asimmetrico: di conseguenza c'è sempre una parte in cui predomina la carica negativa e una in cui predomina quella positiva.

La quantità che misura questa situazione è detta momento di dipolo elettrico (μ): le molecole che hanno dipolo diverso da zero sono dette polari.

Due molecole polari, **A** e **B**, quando sono abbastanza vicine tra loro, tendono a orientarsi in maniera opposta e ad attrarsi con un'energia che, in media, dipende da $1/R^6$.

$$V = -\frac{2}{3(4\pi\epsilon_0)^2 k_B T} \frac{\mu_A^2 \mu_B^2}{R^6}$$



Interazione tra i dipoli
di due molecole biatomiche

Poiché la distribuzione di carica negativa, data dagli elettroni, è mobile, una molecola polare può indurre un'asimmetria nella distribuzione di carica in una molecola non polare, producendovi un dipolo, e quindi si stabilisce una forza attrattiva dipolo-dipolo analoga a quella tra molecole polari.

Per molecole polari, le forze attrattive che Van der Waals aveva riassunto nel parametro a sembrano completamente spiegate. Ma le molecole con un

centro di simmetria, come l'idrogeno, l'ossigeno, l'azoto e il metano, non hanno momento di dipolo eppure è possibile liquefarle, il che vuol dire che esistono lo stesso delle forze coesive. Il fenomeno può essere spiegato solo dalla meccanica quantistica.

Fritz London (1900-1954)⁴ nel 1930 osservò che in un atomo il baricentro della distribuzione di carica negativa, prodotta dagli elettroni, e il nucleo, positivo, coincidono solo in media ma che fluttuazioni quantistiche nella distribuzione degli elettroni producono un momento di dipolo istantaneo. È questo che, come i dipoli permanenti, può indurre un momento di dipolo nelle particelle vicine, e generare le forze coesive, permettendo la liquefazione persino dell'elio.

Queste forze, che sono dette di London, o forze dispersive, sono sempre presenti sia tra molecole non polari che tra quelle polari, e, anche nel caso di quest'ultime, danno un forte contributo alla coesione.

Esse sono sempre più intense all'aumentare delle dimensioni, o meglio della superficie delle molecole; infatti all'aumentare del numero di elettroni la loro distribuzione può essere polarizzata più facilmente e genera un momento di dipolo più grande.

Un'indicazione di questo fenomeno può essere ricavata confrontando il punto di ebollizione degli alogeni (più alto è il punto di ebollizione, più grande è la forza di coesione).

⁴ Fritz London insieme a Walter Heitler (1904-1981) aveva dato nel 1927, solo un anno dopo lo sviluppo dell'equazione di Schrödinger, una spiegazione quantistica del legame chimico covalente in H_2 .

Molecola	Numero totale di elettroni	Raggio atomico (pm)	Punto di ebollizione (°C)	Stato fisico a 25°C	
Fluoro	F ₂	18	57	-188	gas
Cloro	Cl ₂	34	97	-35	gas
Bromo	Br ₂	70	112	-7	liquido
Iodio	I ₂	106	132	133	solido
Elio	He	2	31	-269	gas

Le forze di coesione, quindi, sono sempre presenti e determinano gran parte delle proprietà della materia che si manifestano nell'esperienza quotidiana. Le materie plastiche sono formate da lunghe molecole lineari, le forze tra una e l'altra sono molto intense e, date le loro dimensioni, lo sono soprattutto quelle di London: le catene affiancate esercitano tra loro una forte induzione, secondo il meccanismo visto sopra.

Questo è particolarmente vero per le plastiche poliolefiniche come il polietilene e il polipropilene, il famoso *Moplen*⁵, di cui, all'epoca della sua scoperta, si decantava la resistenza: in questo caso le molecole hanno momento di dipolo esiguo e la resistenza del materiale è data principalmente dalle forze di London.

Ovviamente la cosa vale anche per le sostanze naturali: le forze di Van der Waals determinano l'attrazione tra le catene delle proteine o dei polisaccaridi, per esempio, nel legno le forze di coesione sono essenziali per far aderire tra loro le fibre di lignina: la fatica che si fa per segare un pezzo di legno è contro forze di Van der Waals.

Anche la tensione superficiale di un liquido è generata dalle forze intermolecolari: anche una banale goccia d'acqua si regge su queste forze.

La stessa cosa si ha per la viscosità: le lunghe catene di acidi grassi che formano gli oli alimentari esercitano tra loro una forte coesione, e per questo l'olio è molto più viscoso dell'acqua (il discorso vale anche per l'olio del motore).

Un cristallo molecolare, cioè non ionico, per esempio un cristallo di zucchero (ma anche quello di iodio citato nella tabella) o il ghiaccio secco (CO₂ solida), è tenuto insieme da sole forze di Van der Waals.

La tecnica dei collanti ha raggiunto un tale livello che ormai essi sono un sistema di fissaggio che sostituisce in molti casi quello meccanico o la saldatura; ebbene, anche il meccanismo di azione di un collante ha fondamento nelle forze di coesione.

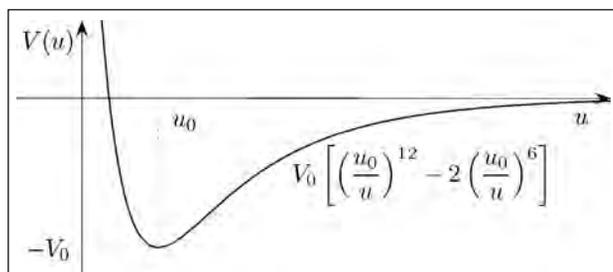
Insomma quando lavoriamo o rompiamo un materiale, non metallico e non ionico, lavoriamo contro le forze di Van der Waals, quasi mai contro le forze di legame chimico che richiederebbero energie molto più alte.

⁵ *Moplen* è il marchio registrato dalla allora Montecatini del polipropilene isotattico ottenuto tramite reazione di polimerizzazione a partire dal propilene. La sintesi è basata su catalizzatori messi a punto da Giulio Natta, del Politecnico di Milano, che gli valsero il premio Nobel per la chimica nel 1963.

Potenziale di Lennard-Jones (1929) per le interazioni intermolecolari

Il termine attrattivo segue la legge della sesta potenza delle interazioni di dipolo.

Il termine alla 12esima riproduce la parte repulsiva e mette in evidenza la variabilità del parametro *b* nell'equazione di Van der Waals.



Per rendersi conto dell'entità delle interazioni, nella tabella sono riportati dei valori, indicativi, di energia, in cui le forze di Van der Waals vengono confrontate con le energie dei legami chimici.

	Energia tipica kJ/mole	
Legame covalente	70 - 1000	
Legame metallico	75 - 1000	
Legame ionico	100 - 2000	
Dipolo-Dipolo	2 - 25	Forze di Van der Waals
Forze di London	0.1 - 40	

	Energia di coesione nel solido kJ/mol	Temperatura di fusione °C
Neon	2.5	-249
Argon	8.5	-189
Krypton	12	-156
Xeno	16	-112
H ₂	1	-259
O ₂	8.6	-219
Cl ₂	31	-101

Come si vede le forze intermolecolari sono molto piccole ma, dato il grande numero di interazioni che si hanno in un campione, la loro somma diventa rilevante.

FORZE INTERMOLECOLARI: DUE ESEMPI

Due esempi abbastanza singolari sottolineano l'ubiquità di questo tipo di forze.

Il gecko è una lucertola della famiglia dei *Geconidi*, di varie dimensioni da piccola a media. È molto comune in tutte le zone a clima temperato. È nota la sua straordinaria capacità di arrampicarsi su superfici estremamente lisce, addirittura sui vetri; la spiegazione, comunemente accettata, è che le forze di coesione tra le zampe dell'animale e la superficie sono abbastanza intense da reggerne il peso: la coesione prevale sulla gravità.



Geco su una superficie di vetro

Recentemente sono stati osservati degli asteroidi molto piccoli, di qualche centinaio di metri (non si può dire di diametro perché hanno forme molto irregolari, per esempio Itokawa ha forma di patata). Bene, si è scoperto che, contrariamente a quanto si prevedeva, questi asteroidi sono coperti di polvere e in certi casi sembrano formati solo da detriti e polvere. Dato che corpi così piccoli generano una gravità dell'ordine di milionesimi di quella terrestre e che la loro velocità di rotazione è molto alta, non si capisce come la polvere non venga dispersa dalla forza centrifuga, che la gravità non è in grado di compensare. Recentemente è stata proposta una spiegazione che tiene conto delle forze di Van der Waals.

Ultimo esempio, ma affatto marginale, è che questo genere di interazioni si stabiliscono anche tra parti diverse di lunghe molecole e sono responsabili, per esempio, del *folding* (ripiegamento) delle proteine, determinante per la loro attività biologica: il morbo della mucca pazza è dovuto a una proteina, normalmente presente nel corpo, che assume un *fold* errato proprio per interazioni con altre molecole.



L'asteroide Itokawa oggetto della missione del satellite Hayabusa (2005)

Conclusione

Ormai il frigorifero è chiuso e continua con il suo tranquillo rumore, la bottiglia è praticamente vuota, occorre tirare qualche conclusione per i lettori di queste elucubrazioni notturne.

Non sono noti esperimenti importanti condotti da Van der Waals per elaborare la sua equazione ma si può osservare che, come già accaduto a Keplero e ad Avogadro, a volte il successo nella spiegazione di un fenomeno viene da qualcuno che, pur senza aver fatto esperimenti *ad hoc*, è in grado di analizzare criticamente le misure prese da altri arrivando a portare a unità una massa di dati che, altrimenti, sarebbe rimasta muta o quasi: sono questi felici momenti nella storia ma non sarebbero possibili senza il paziente accumulo di osservazioni degli altri.

La sua equazione di stato ebbe l'ulteriore merito di dare un importante contributo al riconoscimento della natura corpuscolare della materia in un momento, gli ultimi decenni dell'Ottocento, in cui la teoria atomica era severamente attaccata, soprattutto a causa delle posizioni prese da scienziati del calibro di Ostwald e Mach⁶ che rigettavano l'ipotesi atomica perché non ritenuta indispensabile a spiegare i fenomeni.

La tendenza era, ormai, quella di considerare le molecole come un puro artificio per bilanciare le equazioni chimiche, senza attribuire loro un'effettiva realtà.

L'entusiastico sostegno di Maxwell fu sicuramente dovuto all'impostazione atomistica, in senso forte, di un lavoro che portava un sostegno alla sua descrizione dei gas come particelle in movimento. Significativo è il titolo di un articolo di Maxwell: *On the dynamic evidence of the molecular constitution of bodies*, Nature, 1875.

Nella citata conferenza in occasione della consegna del Nobel, Van der Waals afferma, nella conclusione: «Deve essere perfettamente chiaro che in tutti i miei studi io ero perfettamente convinto della reale esistenza delle molecole che non ho mai considerato come oggetti immaginari, né come puri centri di forze. Le ho considerate come veri corpi, nel senso in cui parliamo di corpi nel linguaggio di tutti i giorni.

C'è un aggregato di corpi e spazio vuoto. Non conosciamo la natura di una molecola. Sarebbe prematuro cercare una risposta a questa domanda, ma riconoscere questa ignoranza non diminuisce la convinzione della sua reale esistenza.

Quando cominciai i miei studi avevo la sensazione di essere quasi il solo a sostenere questo punto di vista.



James Clerk Maxwell
(1831-1879)

⁶ Ernst Waldfried Josef Wenzel Mach (1838-1916) noto per studi sulla luce e l'aerodinamica, diede anche contributi, riconosciuti da Einstein, alla revisione della meccanica. Fu un filosofo della scienza di impronta assolutamente positivista, essendosi occupato anche di fisiologia della percezione, portato a una impostazione empiristica: eliminare tutto quanto non può essere riportato alla diretta esperienza empirica. Può essere considerato un precursore del neopositivismo elaborato dal circolo di Vienna.

Friedrich Wilhelm Ostwald (1853-1932), premio Nobel per la chimica nel 1909 per gli studi sulla catalisi, l'equilibrio chimico e la velocità di reazione. Tenne anche conferenze e scrisse libri in cui assumeva l'energia come concetto unificante dei fenomeni sia fisici che biologici sviluppando un pensiero filosofico fortemente improntato al positivismo.