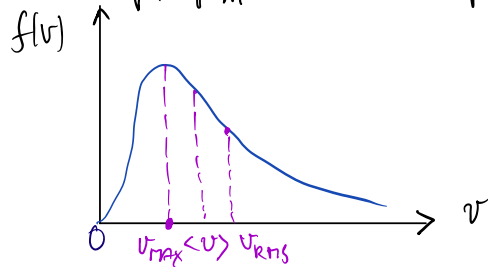
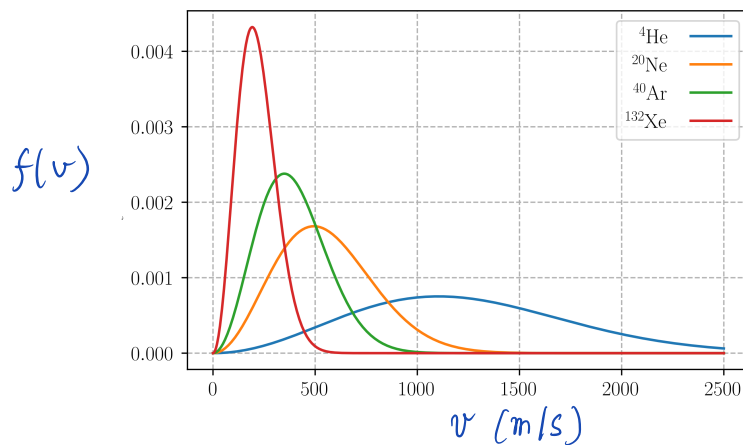


Velocità caratteristiche della distribuzione di Maxwell-Boltzmann

$$\langle v \rangle = \int_0^{\infty} v f(v) dv = \sqrt{\frac{8}{\pi}} \sqrt{\frac{k_B T}{m}} ; v_{Max} = \sqrt{2} \sqrt{\frac{k_B T}{m}} ; v_{RMS} = \sqrt{3} \sqrt{\frac{k_B T}{m}}$$



Andamento della curva di Maxwell-Boltzmann al variare della massa



Si ottiene un'espressione per la densità di probabilità in funzione dell'energia (cinetica) del gas a partire dalla

$$f(v) dv = g(E) dE$$

$$E = \frac{1}{2} m v^2 \Rightarrow v = \sqrt{\frac{2E}{m}} \Rightarrow \frac{dv}{dE} = \frac{1}{\sqrt{2mE}}$$

$$g(E) = f(v) \frac{dv}{dE} = f\left(\sqrt{\frac{2E}{m}}\right) \frac{dv}{dE} = 4\pi \cdot \frac{2E}{m} \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} e^{-\frac{E}{k_B T}} \cdot \frac{1}{\sqrt{2mE}} \Rightarrow$$

$$g(E) = 2 \sqrt{\frac{E}{\pi k_B^3 T^3}} e^{-E/k_B T}$$

Si osserva che è funzione solo dell'energia (e della temperatura) ma non della massa: è una caratteristica "universale" del gas ideale.

IL COMPORTAMENTO dei GAS REALI

Come anticipato, il comportamento di un gas reale (non rarefatto) si discosta decisamente da quanto previsto dall'equazione di stato del gas ideale, soprattutto per quanto riguarda il fenomeno delle transizioni di fase (passaggi di stato in questo contesto).

Fisicamente ciò è da attribuirsi alle forze di interazione fra le molecole (particelle) del gas. La prima conseguenza è che l'energia interna (totale) del sistema ha un contributo potenziale che si somma a quello cinetico.

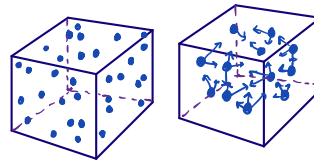
Oltre a questo fatto, è necessario considerare che le molecole (atomi non sono puntiformi, ovvero hanno un volume proprio che si sottrae a quello geometrico a disposizione del gas.

Il volume ideale V viene dunque ridotto della quantità bn , cioè del volume occupato da una mole di molecole (il «covolume» b) per il numero di moli di gas: $V \rightarrow V - bn$

L'interazione fra le molecole modifica la frequenza degli urti con le pareti del contenitore del gas e dunque la pressione realmente esercitata; di questo si può tenere conto modificando

l'equazione di stato ideale in termini di una riduzione della pressione realmente misurata di una quantità proporzionale a $\left(\frac{n}{V}\right)^2$: questo

perché ogni molecola è in interazione in media con $\left(\frac{n}{V}\right)$ molecole per unità di volume e per mole e di queste molecole $\left(\frac{n}{V}\right)$ ce n'è in media ancora $\left(\frac{n}{V}\right)$ per unità di volume. Quindi la pressione ideale aumenta di questa quantità e l'equazione di stato si trasforma così:



$$P_{ia} = P \rightarrow P - a\left(\frac{n}{V}\right)^2$$

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

Questa espressione rappresenta il modello di gas reale secondo Van der Waals.

Usualmente i parametri a e b sono relativamente piccoli. Per l'azoto molecolare (N_2), per esempio,

$$a = 1.408 \frac{\text{l}^2 \cdot \text{bar}}{\text{mol}^2} \quad b = 0.039 \frac{\text{l}}{\text{mol}}$$

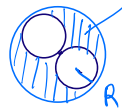
* dell'I e II coefficiente di Van der Waals

Si può anche ragionare modificando la scrittura dell'equazione di stato

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

da cui
$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v-b) = RT$$

È possibile stimare il covolume a partire da un modello a sfere rigide:



Volume escluso $\sim \frac{4\pi(2R)^3}{3} \sim 30R^3 \sim 3 \times 10^{-29} \text{ m}^3$
 $b \cong \frac{N_A}{2} \text{ Volume Escluso} \sim 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mole}$

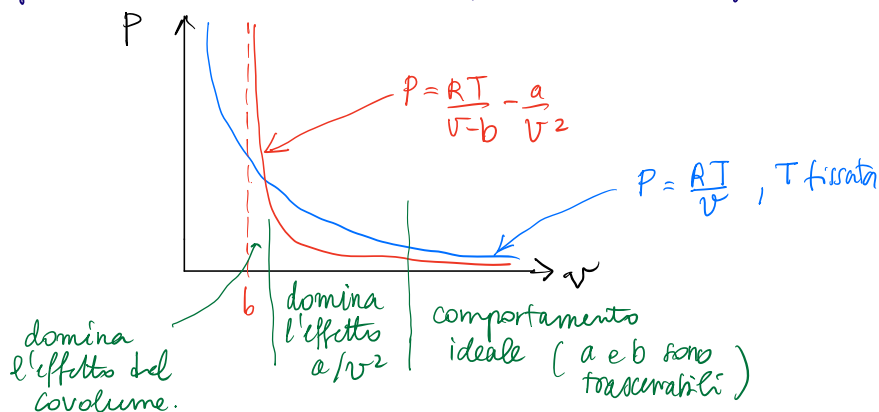
da confrontare a TPS con il volume molare ($\sim 2 \times 10^{-2} \text{ m}^3/\text{mole}$).

Il I coefficiente di Van der Waals a per l'aria è $\sim 0.4 \frac{\text{J} \cdot \text{m}^3}{\text{mole}^2}$ che dà luogo a una correzione di pressione a TPS data da

$$P_{\text{diminuzione}} = \frac{a}{v^2} = \frac{0.4}{(2 \times 10^{-2})^2} \frac{\text{N}}{\text{m}^2} = 1 \text{ kPa}$$

da confrontare con $P_{\text{atm}} \cong 100 \text{ kPa}$

- Si confrontano le isoterme ideali e quelle di Van der Waals prima per temperature elevate al punto da considerare l'energia di interazione molto piccola rispetto quella cinetica



Si confrontano isoterme a varie temperature: il comportamento del gas di Van der Waals approssima l'andamento ideale a temperature elevate (e bassa densità - grande volume).

