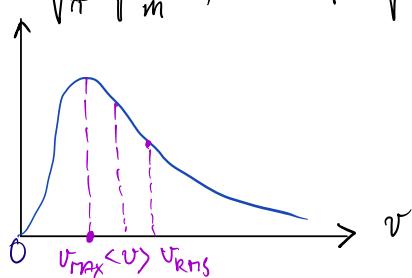
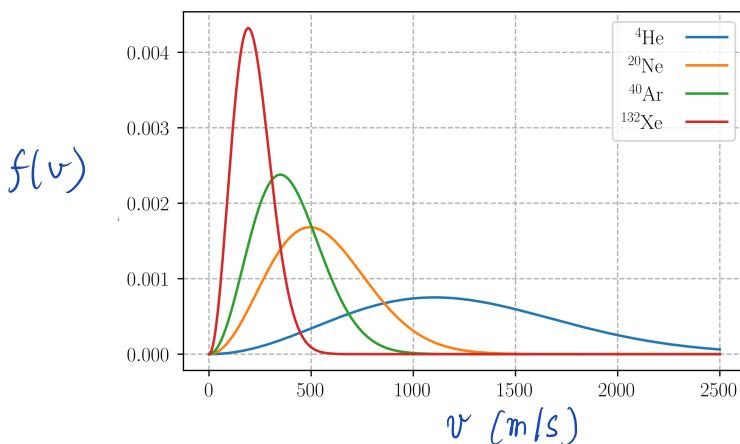


Velocità caratteristiche della distribuzione di Maxwell-Boltzmann

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



Andamento della curva di Maxwell-Boltzmann al variare delle massa



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

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

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

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

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

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

## Il COMPORTAMENTO dei GAS REALI

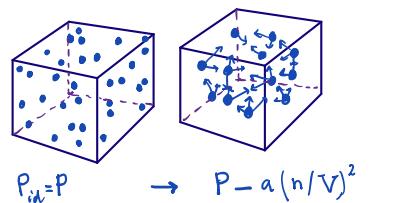
Come anticipato, il comportamento di un gas reale (non rarefatto) si discosta decisamente da quanto previsto dall'equazione di stato del gas ideale, lo trattato per quanto riguarda il fenomeno delle transizioni di fase (pannelli di stato in questo contesto).

Fisicamente ciò è da attribuire 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 aggiunge a quello cinetico.

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

Il volume ideale  $V_{id}$  viene dunque ridotto della quantità  $b n$ , 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 delle pressioni 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  $\frac{1}{V}$  ce n'è in media ancora  $(n/V)$  per unità di volume. Quindi la pressione ideale aumenta di questa quantità e l'equazione di stato si trasforma così:

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

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

Usualmente i parametri  $a$  e  $b$  sono relativamente piccoli. Per l'atomo molecolare (aria), per esempio,

$$a = 1,408 \frac{l^2 \cdot \text{bar}}{\text{mol}^2} \quad b = 0,039 \frac{l}{\text{mol}}$$

\* detti I e II coefficienti di Van der Waals

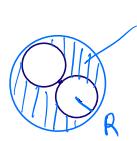
Si può anche ragionare modificando la scrittura dell'equazione di stato

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

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:



$$\text{Volume escluso} \sim \frac{4\pi(2R)^3}{3} \sim 30R^3 \sim 3 \times 10^{-28} \text{ m}^3$$

$$b \approx \frac{N_A \text{ Volume escluso}}{2} \sim 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mole}$$

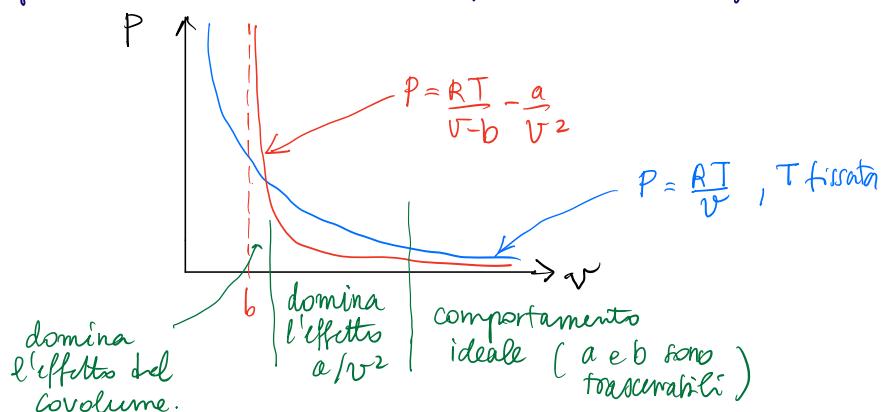
da confrontare a TPS con il volume molare ( $\sim 2 \times 10^{-2} \text{ m}^3/\text{mole}$ ).

Il 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  $P_{\text{atm}} \approx 100 \text{ kPa}$

- 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 approxima l'andamento ideale a temperature elevate (e bassa densità - grande volume).

