

TEMPERATURA E TEORIA CINETICA DEI GAS

La TERMODINAMICA e' la branca delle finze che si occupa dei processi in cui avviene trasferimento di energie tra un sistema e l'ambiente circostante, e dei parametri che caratterizzano tali processi.

Temperatura e principio zero della termodinamica

Empiricamente, il termine "temperatura" e' associato a sensazioni finche di caldo e freddo. Cerchiamo di formalizzare questo concetto i maniere piu' rigorose.

E' eneziale introdurre anzitutto il concetto di EQUILIBRIO TERMICO. Intuitivamente, si puo' pensare che, ad esempio, se mescoliamo una certe quantita' di acque calde con un'altra quantita' di acque fredde in uno stesso recipiente, ovvero alle fine una quantita' complessiva di acque e una "temperatura di equilibrio" compresa tra le due diverse temperature di partenza.

Consideriamo due corpi dentro un contenitore isolato dall'ambiente esterno. Se i due corpi possono scambiarsi energie (calore, radiazione elettromagnetiche per esempio) si dicono in CONTATTO TERMICO. Dopo un intervallo di tempo sufficientemente lungo, lo scambio energetico tra i due corpi cesse, e i due corpi si dicono in EQUILIBRIO TERMICO.

Consideriamo quindi due corpi A e B di volume finito, non in contatto termico tra loro; un terzo oggetto C ha minore la variazione di un proprio parametro specifico X quando viene messo in contatto con un altro corpo, e tale variazione continua finché c'è scambio di energie tra C e il corpo con cui è in contatto.

Le grandezze X e' detta CARATTERISTICA TERMOMETRICA, e le sue minime consente di definire una grandezza $\vartheta(X)$, detta FUNZIONE TERMOMETRICA, che dipende dalle proprietà delle grandezze X.

Un dispositivo di questo genere e' detto TERMOMETRO.

Dunque, press un termometro C, mettiamolo in contatto con il corpo A e registreremo la lettura dello strumento quando queste si stabilizzino. Ripetiamo la stessa operazione, poi, mettendo in contatto il termometro C con il corpo B. Se le due misure danno risultati uguali, i due corpi A e B si dicono in EQUILIBRIO TERMICO tra loro: mettendoli in contatto tra loro non ci sarebbe trasferimento di energie tra i due.

[Principio zero della termodinamica: se due corpi A e B sono ripetutamente in equilibrio termico con un terzo corpo C, allora A e B sono in equilibrio termico tra loro.]

[Quando due corpi sono in equilibrio termico tra loro, si dice che si trovano ALLA STESSA TEMPERATURA.]

Termometri e scale di temperature

Elenchiemo brevemente alcune caratteristiche termometriche utilizzate dai termometri: volume di un liquido, lunghezza di un solido, pressione di un gas mantenuto a volume costante, resistenza elettrica di un conduttore, colore di un oggetto.

Un tipo di termometro assai comune e' il TERMOMETRO A LIQUIDO, con un opportuno liquido tenuto dentro un capillare trasparente (vetro) a sezione uniforme: in questo caso la temperatura misurata e' legata alle lunghezze delle colonne di liquido. E' essenziale perciò eseguire una TARATURA del termometro, cioe' associare alcuni valori delle caratteristiche termometriche a stati di equilibrio di un dato sistema che non sono facilmente definibili e riproducibili (PUNTI FISSI).

Il PUNTO FISSO CAMPIONE, deciso nel 1954 dalle Conferenze dei Peri e Misure, e' il cosiddetto PUNTO TRIPLO DELL'ACQUA, che e' un particolarissimo stato in cui ghiaccio, acque e vapore d'acque sette sono in equilibrio. Al punto triplo dell'acqua e' stata attribuita la temperatura di 273,16 K. Con queste scelte, la temperatura di fusione del ghiaccio a pressione atmosferica ordinaria e' 273,15 K, e il punto di ebollizione dell'acqua a pressione atmosferica ordinaria e' 373,15 K (l'unità di temperatura K si legge Kelvin, in onore di William Thomson, Lord Kelvin, uno dei piu' grandi fisici dell'800).

In generale, ipotizziamo che la funzione termometrica $\theta(X)$ sia lineare: $\theta(X) = \alpha X$, con α costante.

Qualunque sia il termometro utilizzato, quando questo viene messo in contatto con lo stelo del punto triplo dell'acqua deve risultare, per definizione:

$$\theta(X_{pt}) = \alpha X_{pt} = 273,16 \text{ K}, \text{ per cui per quel termometro risulta } \alpha = \frac{273,16 \text{ K}}{X_{pt}}$$

Dunque, le scale di lettura della temperatura (cioè la funzione termometrica) di quel termometro sarà

$$\boxed{\theta(X) = (273,16 \text{ K}) \frac{X}{X_{pt}}}$$

Storicamente, una delle prime scale termometriche introdotte fu la SCALA CELSIUS. Come punti fix furono individuati il punto di fusione del ghiaccio e pressione atmosferica ordinaria, la cui temperatura Celsius fu fissata a 0°C (che si legge "zero gradi Celsius" o "zero gradi centigradi"), e il punto di ebollizione dell'acqua a pressione atmosferica ordinaria, la cui temperatura Celsius fu fissata a 100°C . Pertanto, 1°C è definito come $\frac{1}{100}$ dell'intervallo di temperatura fra il punto di fusione del ghiaccio e il punto di ebollizione dell'acqua a pressione atmosferica ordinaria.

In generale, le risposte di un termometro per temperature lontane da quelle dei punti fissi dipende dalle sostanze termometriche utilizzate.

C'è una eccezione notevole, costituita dal TERMOMETRO A GAS A VOLUME COSTANTE (vedi figura qui sotto). Le procedure di misura e' le seguenti:

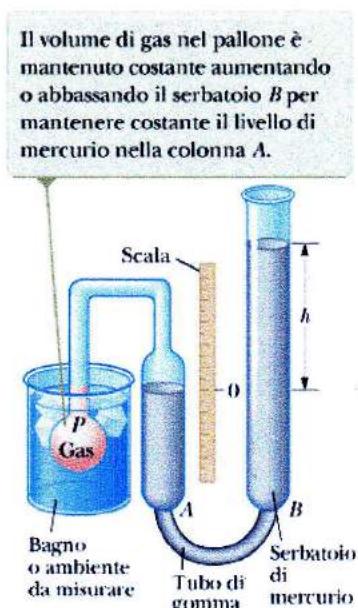
- 1) si mette il bulbo dell'ampolla contenente il gas in contatto termico con il campione;
- 2) si muove verticalmente la provetta B finché il livello del mercurio nelle provette A si trova al livello di riferimento;
- 3) infine, si misura il livello del mercurio nelle provette B.

Se h è il dislivello del mercurio nelle provette B rispetto al mercurio nelle provette A, per la legge di Stevino la pressione del gas nell'ampolla è uguale a

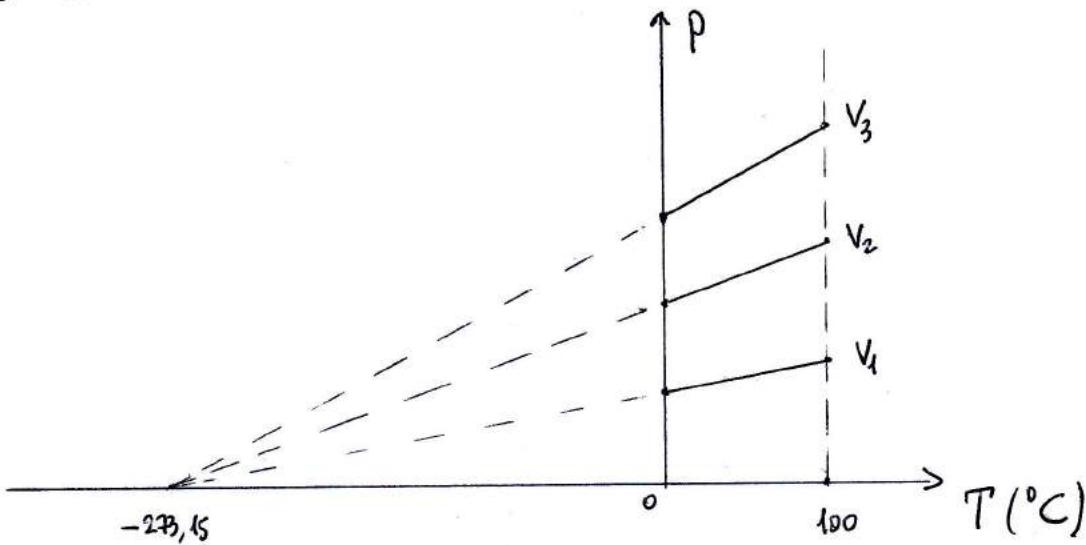
$$P_{\text{gas}} = P_0 + \rho_{\text{Hg}} g h$$

dove P_0 è la pressione atmosferica e ρ_{Hg} è la densità del mercurio ($13,579 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$).

In queste condizioni si effettuano misure di pressione ai punti fissi dell'acqua, e si trovano due punti sul piano contenitore ($T(^{\circ}\text{C}), p$): $(0^{\circ}\text{C}, P_0)$ $(100^{\circ}\text{C}, P_{100})$



Trecciendo una retta passante per questi due punti ed estrapolandole nel pieno contenitore, otteniamo una RETTA DI TARATURA del termometro e gas per quello specifico volume di gas considerato. Se ripetiamo le misure con diversi volumi finiti di gas otteniamo diverse rette di taratura, come mostrato nello schema:



Il risultato sorprendente che si ottiene e' che, indipendentemente dal volume finito per il gas e indipendentemente dal gas usato, l'estrapolazione verso sinistra delle rette di taratura interseca l'asse delle temperature al valore $T^* = -273,15^\circ\text{C}$

Poiché a queste temperature corrisponde un valore nullo di pressione per il gas, che e' il minimo valore consentito per la pressione, le temperature T^* rappresenta il minimo valore che le temperature puo' assumere in natura, e questo valore e' chiamato ZERO ASSOLUTO. A temperature prossime allo zero assoluto avvengono fenomeni molto particolari, ad esempio la supercondutività.

Lo zero assoluto e' posto uguale a 0 K nelle scale assolute delle temperature, che pone uguale a 273,15 K le temperature del punto triplo dell'acqua come visto in precedenza. Sulla base di queste scelte, una variazione di temperatura di 1 K equivale a una variazione di temperatura di 1 °C.

Dunque, la relazione tra temperatura assoluta e temperatura Celsius e' la seguente:

$$T_c = T - 273,15$$

T_c : temperatura Celsius
 T : temperatura assoluta

Nel mondo anglosassone e' tuttora di uso comune le scale di temperatura Fahrenheit (Daniel Gabriel Fahrenheit, 1724), in cui la temperatura di fusione del ghiaccio e' posta uguale a 32 °F, e la temperatura di ebollizione dell'acqua e' posta uguale a 212 °F. Temperature Celsius e temperature Fahrenheit sono legate dalla relazione seguente:

$$T_F = \frac{9}{5} T_c + 32^\circ F, \text{ e viceversa:}$$

$$T_c = \frac{5}{9} (T_F - 32^\circ F)$$

Dilatazione termica di solidi e liquidi

Sperimentalmente si osserva che una sostanza solida o liquida, in genere, aumenta di volume al crescere delle temperature (DILATAZIONE TERMICA). Questo fenomeno è legato alla variazione delle distanze mediche interatomiche o intermolecolare al variare delle temperature. In un solido, queste distanze crese al crescere delle temperature.

Anche sperimentalmente, si osserva che quando la temperatura di un oggetto varia di una quantità ΔT , se la lunghezza iniziale dell'oggetto lungo una certa direzione è L_i alla temperatura T_i , la variazione della lunghezza dell'oggetto (lungo quella direzione) è data da
$$\boxed{\Delta L = \alpha L_i \Delta T}$$
, cioè $L_f - L_i = \alpha L_i (T_f - T_i)$

α è il COEFFICIENTE DI DILATAZIONE LINEARE del materiale, e tipicamente si misura in $(^{\circ}\text{C})^{-1}$.

Per una lamina quadrata, quindi, una variazione di temperatura ΔT provoca una variazione della superficie della lamina:

$$\begin{aligned} \Delta A &= L_f^2 - L_i^2 = (L_i + \Delta L)^2 - L_i^2 \approx 2L_i \Delta L = 2\alpha L_i^2 \Delta T = \\ &= 2\alpha A_i \Delta T \quad (\text{trascurando il termine con } (\Delta L)^2) \end{aligned}$$

Se introduciamo un COEFFICIENTE DI DILATAZIONE SUPERFICIALE β definito nella relazione
$$\boxed{\Delta A = \beta A_i \Delta T}$$
, concludiamo che per lamina con lo stesso coefficiente di dilatazione termica lineare α nelle due direzioni risulta
$$\boxed{\beta = 2\alpha}$$

Questo vale anche per lamina di forme non quadrate.

In maniera simile, se consideriamo un campione di materiale di forma cubica di lato L_i , con stesso coefficiente di dilatazione lineare nelle tre direzioni, una variazione di temperatura ΔT provoca una variazione del volume del campione:

$$\Delta V = L_f^3 - L_i^3 = (L_i + \Delta L)^3 - L_i^3 \approx 3L_i^2 \Delta L = 3\alpha L_i^3 \Delta T = 3\alpha V_i \Delta T$$

(tengono i termini con $(\Delta L)^2$ e $(\Delta L)^3$)

Se introduciamo un COEFFICIENTE DI DILATAZIONE VOLUMICA γ definito nella relazione $\boxed{\Delta V = \gamma V_i \Delta T}$, concludiamo che per materiali con lo stesso coefficiente di dilatazione lineare α nelle tre direzioni si ha $\boxed{\gamma = 3\alpha}$

Questo è vero anche per campioni di forme non cubiche.

Il coefficiente α viene da circa $10^{-6} (\text{ }^\circ\text{C})^{-1}$ per le leghe Ni-Fe e circa $3 \times 10^{-5} (\text{ }^\circ\text{C})^{-1}$ per il piombo.

Ci sono alcune eccezioni a queste regole. Ad esempio, la calcite (CaCO_3) si dilata lungo una dimensione ma si contrae lungo un'altra dimensione. Per quanto riguarda i liquidi, in generale hanno coefficienti di dilatazione volumica circa 10 volte maggiori di quelli dei solidi, ma l'acqua invece si contrae quando la sua temperatura passa da $0\text{ }^\circ\text{C}$ a $4\text{ }^\circ\text{C}$: la densità dell'acqua quindi è massima a $4\text{ }^\circ\text{C}$, poi a 10^3 kg/m^3 .

Gas ideali o perfetti

Un gas e' un fluido avente le caratteristiche seguenti:

- non ha forma né volume proprio, per cui occupa tutto il volume disponibile, ad esempio quello del recipiente che lo contiene;
- e' facilmente comprimibile, con conseguenti variazioni anche notevoli di volume, densita' e pressione.

Considerate una certa quantita' di gas, le VARIABILI TERMODINAMICHE piu' appropriate per descrivere lo stato termodinamico del gas sono la pressione p , il volume V , la temperatura T .

Se il volume V del contenitore non e' molto grande, la pressione del gas e' praticamente la stessa in tutti i punti.

Vediamo ora, in condizioni di pressione sufficientemente bassa e temperatura sufficientemente alta (in modo da non avere condensazione), cioe' in condizioni di comportamento ideale del gas, quali relazioni esistano fra le variabili termodinamiche del gas. Sono tutte leggi sperimentali.

A) Legge di Boyle

Sia dato un gas in equilibrio termodinamico con pressione p dentro un volume V alla temperatura costante T :

al variare delle variabili p e V risulta

$$pV = \text{costante} \quad (\text{con } T \text{ fissa})$$

LEGGE DI
Boyle

B] Legge di Charles - Volta - Gay-Lussac (prima legge di Gay-Lussac)

[Per un gas mantenuto a pressione p costante, il volume varia linearmente con le temperature.]

Risulta, per la precisione:

$$V = V_0 (1 + \alpha T_c (\text{ }^\circ\text{C})) , \text{ con } \alpha = \frac{1}{273,15} (\text{ }^\circ\text{C})^{-1}$$

e V_0 e' il volume occupato del gas a $0 \text{ }^\circ\text{C}$

C] Legge di Volta - Gay-Lussac (seconda legge di Gay-Lussac)

[Per un gas mantenuto a volume V costante, la pressione varia linearmente con le temperature]

Risulta, per la precisione:

$$p = p_0 (1 + \alpha T_c (\text{ }^\circ\text{C})) , \text{ con } \alpha = \frac{1}{273,15} (\text{ }^\circ\text{C})^{-1}$$

e p_0 e' la pressione del gas a $0 \text{ }^\circ\text{C}$

D] Legge di Avogadro

[Volumi uguali di gas diversi, allo stesso temperatura e pressione, contengono lo stesso numero di molecole.]

Queste leggi valgono per un GAS PERFETTO o IDEALE, cioè per un insieme di atomi o molecole che si muovono in maniera casuale, che non interagiscono fra loro con forze a lunga distanza e che occupano una piccolissima frazione del volume del contenitore.

Si dice MOLE di una sostanza la quantità delle sostanze medesime che contiene $6,02214076 \times 10^{23}$ molecole. Questo numero, indicato con N_A , è noto come NUMERO DI AVOGADRO.

Dette M la MASSA MOLARE (cioè la massa di una mole) di sostanze, se m è la massa del campione di sostanze in esame è semplice calcolare il numero di molli presenti nel campione:

$$n = \frac{m}{M}$$

Il valore di M per ogni elemento chimico è uguale alla massa atomica dell'elemento (che si può leggere nelle tavole periodiche degli elementi) espressa in g/mol (grammi per mole).

Esempio: per le molecole di ossigeno, O_2 , poiché la massa atomica del singolo atomo di ossigeno è 16, risulta $M_{O_2} = 32 \text{ g/mol}$. La massa di una singola molecola di O_2 è quindi

$$m_{O_2} = \frac{M_{O_2}}{N_A} = 5,3137 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

Adesso, scriviamo la seconda legge di Gay-Lussac usando le temperature assolute:

$$P = P_0 \left[1 + \alpha (T - 273,15) \right] = P_0 \left[1 + \frac{1}{273,15} (T - 273,15) \right] =$$

$$= P_0 \left[1 + \frac{T}{273,15} - 1 \right] = P_0 \alpha T$$

Un calcolo analogo si puo' svolgere per le prime leggi di Gay-Lussac, che si puo' risumere con:

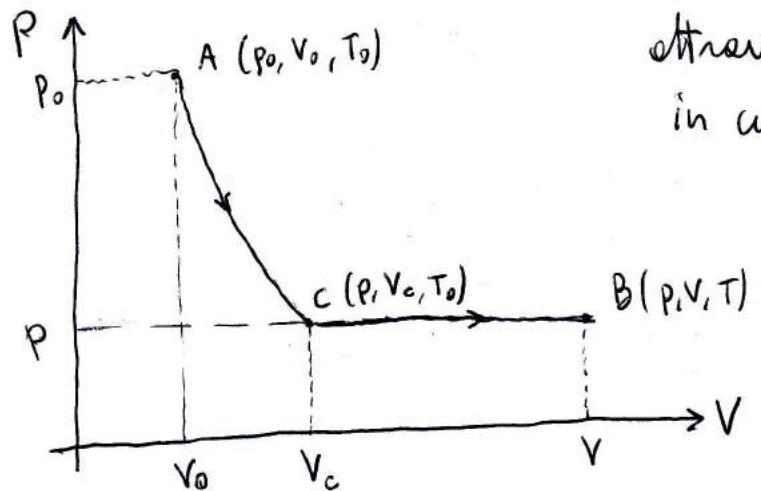
$$V = V_0 \propto T$$

A partire delle leggi dei gas ideali appena enunciate (leggi sperimentalistiche) cerchiamo un'unica legge che le include tutte.

Alla scopia, consideriamo lo stato iniziale A(p_0, V_0, T_0) e un generico stato finale B(p, V, T). Andiamo dallo stato

iniziale A allo finale B passando attraverso uno stato intermedio C in cui la temperatura e' T_0 e la pressione e' la stessa dello stato B.

$$T_0 = 273,15 \text{ K}$$



- 1) Da A e B la temperatura e' costante, per cui vale la relazione $p_c V_c = p_0 V_0$ (legge di Boyle); poiché $p_c = p$ per ipotesi ($p_c = p_B = p$), risulta

$$V_c = \frac{p_0 V_0}{p}$$

- 2) Da B e C vale la prima legge di Gay-Lussac (la pressione e' costante), per cui risulta

$$V = V_c \propto T \Rightarrow V = \frac{p_0 V_0}{p} \propto T$$

Queste ultime relazioni si può risuonare con:

$$\frac{pV}{T} = p_0 V_0 \alpha$$

Moltiplichiamo e dividiamo per T_0
il 2° membro:

$$\frac{pV}{T} = \frac{p_0 V_0}{T_0} \cdot \alpha T_0$$

; ma poiché $\alpha T_0 = 1$, otteniamo
infine:

$$\frac{pV}{T} = \frac{p_0 V_0}{T_0}$$

Dato che lo stato finale è uno stato arbitrariamente scelto,
quest'ultima uguaglianza ci dice che, per una finete
quantità di un dato gas vale la condizione

$$\boxed{\frac{pV}{T} = \text{costante}}$$

Sperimentalmente per una mole di gas ideale alle temperature
 $T_0 = 273,15 \text{ K}$ e alla pressione atmosferica $p_0 = 1,013 \times 10^5 \text{ Pa}$ si
osserva che il volume occupato dal gas (VOLUME MOLARE, in quanto
relativo a una sola mole di gas) è $V_{0m} = 22,4 \text{ litri} = 22,4 \times 10^{-3} \text{ m}^3$
Dunque, per una mole risultate

$$\frac{pV_m}{T} = \frac{p_0 V_{0m}}{T_0} = 8,31 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

COSTANTE UNIVERSALE
DEI GAS

Dunque, per una mole di gas ideale vale l'equazione

$$pV_m = RT$$

Moltiplicando i due membri per il numero di moli del gas

otteniamo

$$n p V_m = n R T,$$

ma dato che $n V_m = V$ (volume completamente occupato dal gas) otteniamo infine l'EQUAZIONE DI STATO DEI GAS PERFETTI o IDEALI:

$$pV = nRT \quad (1)$$

Ricordando che una mole di gas contiene N_A molecole, se al 2° membro moltiplichiamo e dividiamo per N_A poniamo riservare l'equazione di stato dei gas perfetti nel modo seguente:

$$pV = (n N_A) \cdot \left(\frac{R}{N_A}\right) T$$

Ma $n N_A$ è uguale al numero N di molecole del gas,

e $\frac{R}{N_A} = K_B$ è detta COSTANTE DI BOLTZMANN; risultate

$K_B = 1,38065 \times 10^{-23}$ J/K, per cui un'altra forma dell'equazione di stato dei gas perfetti è

$$pV = N K_B T$$

l'equazione (i) puo' essere riscritta così:

$$P = \frac{n}{V} RT$$

Moltiplichiamo i due membri per la massa molare M del gas:

$$\rho M = \frac{nM}{V} RT$$

Ma nM e' la massa complessiva delle quantita' di gas considerate, per cui $\frac{nM}{V}$ e' la densita' del gas ρ .

Allora, una terza forma dell'equazione di stato dei gas ideali e' la seguente:

$$\boxed{\rho M = \rho RT}$$

Esempio 1

Una bombolette spray contenente un gas propellente e' premiata doppia rispetto alla pressione atmosferica (202 kPa) e' avendo un volume di 125 cm^3 e' a una temperatura di 22°C . La bombolette viene gettata in un fallo. Quando la temperatura del gas nella bombolette raggiunge 195°C , qual e' la pressione nel suo interno? Si assume che le variazioni di volume delle bombolette siano trascurabili.

Seppiamo che in qualcuna trasformazione di una data quantità di un gas ideale, la grandezza PV/T resta costante.

Nel caso specifico si parte da uno stato iniziale con

$$p_i = 202 \text{ kPa} = 2,02 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$V_i = 125 \text{ cm}^3 = 125 \times 10^{-6} \text{ m}^3 = 1,25 \times 10^{-4} \text{ m}^3$$

$$T_i = 22^\circ\text{C} = 295,15 \text{ K}$$

per arrivare a uno stato finale con

p_f incognita

$$V_f = V_i = 1,25 \times 10^{-4} \text{ m}^3$$

$$T_f = 195^\circ\text{C} = 468,15 \text{ K}$$

Dunque, vale la relazione

$$\frac{P_f V_f}{T_f} = \frac{P_i V_i}{T_i}, \text{ da cui ricaviamo:}$$

$$P_f = \left(\frac{T_f}{T_i} \right) P_i = \left(\frac{468,15 \text{ K}}{295,15 \text{ K}} \right) \cdot (2,02 \times 10^5 \text{ Pa}) = 3,204 \times 10^5 \text{ Pa}$$

Teoria cinetica dei gas

Svilupperemo un modello microscopico semplificato per un gas in un recipiente, partendo dalle ipotesi seguenti:

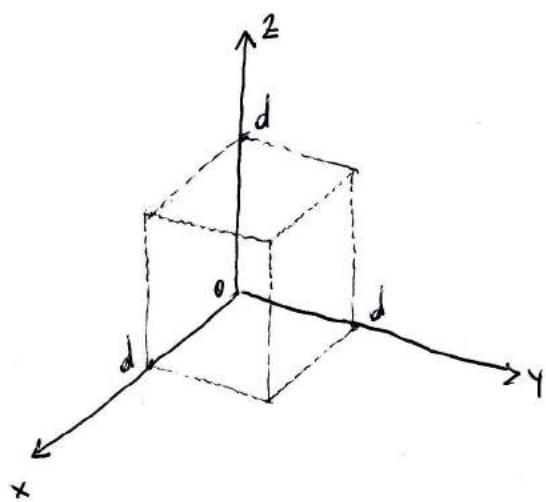
- 1) il gas è costituito da un numero di molecole molto elevato, e le distanze medie di separazione tra due molecole è molto maggiore delle dimensioni molecolari (detto in altri termini, le molecole del gas occupano un volume trascurabile);
- 2) le molecole del gas rispettano le leggi della dinamica, e si possono muovere in qualunque direzione senza limitazioni alle loro velocità;
- 3) le molecole interagiscono elasticamente fra loro interagendo tramite forze agenti a contatto raggio;
- 4) le molecole interagiscono elasticamente contro le pareti del recipiente;
- 5) tutte le molecole del gas studiato sono fra loro uguali.

Prima di procedere, menzioniamo che, oltre ai gas atomici, anche i gas molecolari a bassa pressione si comportano praticamente in modo ideale. Dunque, il modello che verrà presentato si presta a descrivere gas atomici e gas poliatomici o molecolari.

A) Interpretazione microscopica delle premesse di un gas

Consideriamo un gas perfetto costituito da N molecole dentro un contenitore cubico avente lati di lunghezza d .

Introduciamo un sistema di assi cartesiani ortogonali come nelle figure qui sotto:



Sia m_0 la massa di una molecola del gas.

A un dato istante, indichiamo con \vec{V}_i le velocità istantanee vettoriali delle molecole, e sia V_{xi} la componente di \vec{V}_i lungo

l'asse x . Dato che $M_{parete} \gg m_0$, in un urto elastico contro la parete la componente di \vec{V}_i perpendicolare alla parete cambia segno (ricordare che cosa accade in un urto elastico in questa situazione). Pertanto, quando una molecola urta una parete parallela al piano yz la sua quantità di moto

verrà:

$$\Delta p_{xi} = -2m_0 V_{xi}$$

Ma queste quantità è uguale all'impulso che la parete trasmette alla molecola durante l'intervento di tempo Δt_{urto} in cui avviene l'urto tra molecola e parete:

$$-2m_0 V_{xi} = \bar{F}_{xi} \Delta t_{urto}, \text{ dove } \bar{F}_{xi} \text{ è la forza media agente lungo la direzione } x \text{ sulla molecola durante l'urto.}$$

(19)

Poiché tra un urto e l'altro le componenti x delle velocità delle molecole non varia per le ipotesi fatte, l'intervalle di tempo tra due urti consecutivi contro la stessa parete è:

$$\Delta t = \frac{2d}{V_{xi}}$$

Se consideriamo come istante iniziale e come istante finale rispettivamente il istante di partenza e quello di ritorno sulle parete opposte a quelle su cui avviene l'urto elastico, e se introduciamo la FORZA MEDIA LUNGO L'ASSE x nell'intervalle di tempo Δt , possiamo scrivere

$$F_{mx,i} \cdot \Delta t = -2m_0 V_{xi}, \text{ da cui ottieniamo:}$$

$$F_{mp,x,i} = \frac{-2m_0 V_{xi}}{\Delta t} = -2m_0 V_{xi} \cdot \left(\frac{V_{xi}}{2d} \right) = -\frac{m_0 V_{xi}^2}{d}$$

Dunque, per le ferme leggi della dinamica la componente x delle forze medie esercitate dalle molecole sulle pareti è:

$$F_{mp,x,i} = -F_{mx,i} = \frac{m_0 V_{xi}^2}{d}$$

Dunque, le forze medie totali lungo l'asse x nell'intervalle di tempo Δt esercitate dal gas sulle pareti è:

$$F_{mp,x} = \sum_{i=1}^N F_{mp,x,i} = \sum_{i=1}^N \frac{m_0 V_{xi}^2}{d} = \frac{m_0}{d} \sum_{i=1}^N V_{xi}^2$$

Nel caso in cui il numero N di molecole sia molto elevato, conviene utilizzare quantità medicate su tutte le molecole.

Pertanto $\overline{V_x^2} = \frac{\sum_{i=1}^N V_{xi}^2}{N}$ (media aritmetica delle quantità V_{xi}^2)

Allora la componente x della forza media esercitata dal gas sulle pareti è:

$$\overline{F_{mp,x}} = \frac{N m_0}{d} \overline{V_x^2} \quad (\text{poiché } \sum_{i=1}^N V_{xi}^2 = N \overline{V_x^2})$$

A questo punto dobbiamo tuttavia tenere conto del fatto che le molecole si muovono nello spazio, per cui il (modulo)² delle velocità di una singola molecola è tale che

$$V_i^2 = |\vec{V}_i|^2 = V_{xi}^2 + V_{yi}^2 + V_{zi}^2, \text{ e quindi}$$

$$\overline{V^2} = \overline{V_x^2} + \overline{V_y^2} + \overline{V_z^2}$$

Nell'ipotesi in cui il moto molecolare sia isotropo (cioè senza direzioni preferenziali) risulta $\overline{V_x^2} = \overline{V_y^2} = \overline{V_z^2}$, per cui vale la relazione $\overline{V^2} = 3 \overline{V_x^2}$, e quindi

$$\overline{F_{mp,x}} = \frac{N m_0}{d} \left(\frac{1}{3} \overline{V^2} \right)$$

Poiché l'area delle pareti è d^2 , la pressione esercitata dal gas sulle pareti è:

$$P = \frac{\overline{F_{mp,x}}}{d^2} = \frac{1}{3} \frac{N}{d^3} (m_0 \overline{V^2}) = \frac{2}{3} \frac{N}{d^3} \left(\frac{1}{2} m_0 \overline{V^2} \right)$$

Ma d^3 e il volume V del cubo considerato, e $\frac{1}{2}m\bar{v^2}$ e' l'energia cinetica media di una molecola.

Pertanto otteniamo la relazione

$$P = \frac{2}{3} \frac{N}{V} \left(\frac{1}{2} m \bar{v^2} \right), \text{ e quindi } \boxed{PV = \frac{2}{3} \overline{K_{TOT}}},$$

avendo posto $N \cdot \left(\frac{1}{2} m \bar{v^2} \right) = \overline{K_{TOT}}$, energie cinetiche totali medie del gas

Dunque, abbiamo stabilito una connessione fra una quantita' microscopica (l'energia cinetica media delle molecole del gas) e una quantita' macroscopica (la pressione del gas).

B] Interpretazione microscopica delle temperature di un gas

A partire dall'equazione di stato dei gas perfetti nella forma

$pV = N k_B T$, usando l'equazione ottenuta in precedenze poniamo scrivere l'identita'

$$\frac{2}{3} \left(\frac{N}{V} \right) \left(\frac{1}{2} m \bar{v^2} \right) = \frac{N k_B T}{V}, \text{ e quindi}$$

$$T = \frac{2}{3 k_B} \cdot \left(\frac{1}{2} m \bar{v^2} \right)$$

Dunque, le temperature assolute di un gas perfetto e' direttamente proporzionale all'energia cinetica media molecolare di traslazione.

L'ultima relazione scritta puo' essere messa nelle forme seguenti:

$$\frac{1}{2} m_0 \bar{V^2} = \frac{3}{2} k_B T$$

Dunque, l'energia cinetica media molecolare di traslazione in un gas perfetto alla temperatura assoluta T e' uguale a $\frac{3}{2} k_B T$.

Poiché $\bar{V^2} = \bar{V_x^2} + \bar{V_y^2} + \bar{V_z^2}$, ed essendo $\bar{V_x^2} = \bar{V_y^2} = \bar{V_z^2}$ per le ipotesi fatte, ottieniamo anche le relazioni

$$\frac{1}{2} m_0 \bar{V_x^2} = \frac{1}{2} m_0 \bar{V_y^2} = \frac{1}{2} m_0 \bar{V_z^2} = \frac{1}{2} k_B T$$

Questo risultato si esprime nel modo seguente:

[ogni GRADO DI LIBERTA' traslatoriale contribuisce con un termine uguale a $\frac{1}{2} k_B T$ per molecole all'energia media del gas (TEOREMA DI EQUIPARTIZIONE DELL'ENERGIA).]

Dunque, l'energia totale del gas e'

$$E_{\text{TOT}} = N \left(\frac{1}{2} m_0 \bar{V^2} \right) = N \cdot \frac{3}{2} k_B T = \frac{3}{2} N k_B T$$

Moltiplichiamo e dividiamo il secondo membro per il numero di Avogadro N_A , e ricordiamo che $\frac{N}{N_A} = n$ (numero di mol)

e $N_A k_B = R$ (costante universale dei gas). Allora risulta

$$E_{\text{TOT}} = \frac{3}{2} N k_B T = \frac{3}{2} n R T$$

L'energia cinetica traslazionale totale media di un sistema
 di N molecole che rispettano le leggi dei gas perfetti è
 proporzionale alla temperatura assoluta del sistema.

E' un ulteriore legame tra una quantità microscopica e
 una quantità macroscopica, nel caso di un gas perfetto.

Nel caso di un gas perfetto monoatomico (esempio: Ar, Ne, Xe)
 gli atomi possiedono solo energia cinetica di traslazione, per cui
 E_{TOT} coincide con l'energia interna del gas:

$$E_{\text{int}} = \frac{3}{2} n R T \quad \text{per un gas monoatomico}$$

Le quantità

$$V_{\text{rms}} = \sqrt{V^2} = \sqrt{\frac{3 k_B T}{m_0}} = \sqrt{\frac{3 \cdot N_A k_B T}{N_A \cdot m_0}} = \sqrt{\frac{3 R T}{M}}$$

e' detta "radice quadratica media" delle velocità molecolare,
 o "velocità quadratica media". A una temperatura固定, le molecole meno massive hanno una velocità quadratica media maggiore delle molecole più massive, e ciò significa che, in media, le molecole più leggere si muovono più velocemente delle molecole più pesanti. Ad esempio, la molecola di H_2 ($M_{H_2} = 2 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}$) ha una velocità quadratica media quattro volte maggiore di quella delle molecole di O_2 ($M_{O_2} = 32 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}$).

Alle temperature $T = 300 \text{ K}$ risulta, per H_2 :

$$V_{\text{rgm}} = \sqrt{\frac{3RT}{M_{\text{H}_2}}} = 1,9343 \times 10^3 \text{ m/s}$$

Queste velocità è pari a circa 17,3% delle velocità di fuga delle Terre, ma è una velocità media, per cui in un intervallo di tempo molto lungo una grande quantità di molecole con velocità molto più elevate di queste possono sfuggire all'attrazione gravitazionale terrestre. Questo spiega il motivo per cui l'atmosfera terrestre non contiene idrogeno (quello che era presente in origine n'è ormai diffuso all'esterno).

Esempio 2

Un serbatoio utilizzato per riempire palloncini di elio ha volume $V = 0,3 \text{ m}^3$ e contiene $n = 2 \text{ mol}$ di gas elio alla temperatura $T = 20^\circ\text{C} = 293,15 \text{ K}$. Si assume che l'elio si comporti come un gas perfetto.

a) Qual è l'energia cinetica traslazionale totale delle molecole di gas?

b) Qual è l'energia cinetica media per ogni molecola?

a) L'elio è un gas monoatomico, per cui risulta

$$E_{\text{int}} = \frac{3}{2} n R T = 7,3122 \text{ J}$$

b) $\frac{1}{2} m_0 \bar{v}^2 = \frac{3}{2} k_B T = \frac{E_{\text{int}}}{n N_A} = 0,6071 \times 10^{-20} \text{ J}$

Distribuzione delle velocità molecolari

Nel 1860 James Clark Maxwell calcola il numero ΔN di molecole di un gas perfetto che in media, alla temperatura T , hanno il modulo delle velocità compreso in un intervallo ΔV attorno a un certo valore V . Questo è il risultato:

$$\Delta N = 4\pi N \left(\frac{m_0}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} V^2 e^{-\left(\frac{mv^2}{2k_B T}\right)} \quad \Delta V = F(v) \Delta v$$

La funzione $F(v)$ è detta FUNZIONE DI DISTRIBUZIONE o DENSITÀ DI PROBABILITÀ di Maxwell-Boltzmann.

Questa formula è eretta quando ΔV è molto piccolo, per cui le regole per determinare il numero di molecole di gas perfetto alla temperatura T aventi modulo delle velocità compreso tra v_1 e v_2 è la seguente:

$$N(v_1 \leq v \leq v_2) = 4\pi N \left(\frac{m_0}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \int_{v_1}^{v_2} V^2 e^{-\left(\frac{mv^2}{2k_B T}\right)} dv$$

Utilizzando la funzione di distribuzione $F(v)$ si possono calcolare le seguenti quantità per un gas perfetto a temperatura T :

$$V_{rqm} = \sqrt{\bar{v^2}} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m_0}} \simeq 1,73 \sqrt{\frac{k_B T}{m_0}} \quad (\text{velocità quadratiche medie})$$

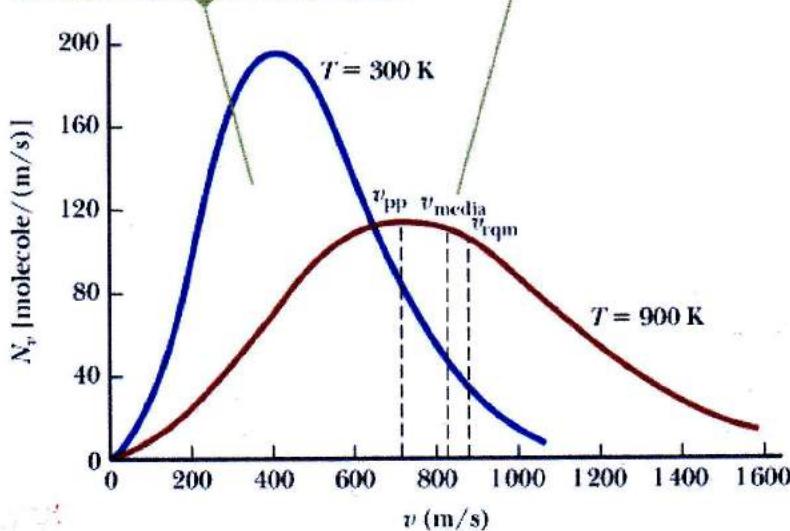
$$V_m = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_0}} \simeq 1,60 \sqrt{\frac{k_B T}{m_0}} \quad (\text{velocità medie})$$

$$V_{pp} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m_0}} \simeq 1,41 \sqrt{\frac{k_B T}{m_0}} \quad (\text{velocità "più probabile")}$$

(dove $F(v)$ ha un massimo) (26)

L'area totale sotto ogni curva è uguale ad N , numero totale di molecole in questo caso, $N = 10^5$.

Nota che $v_{rqm} > v_{media} > v_{pp}$.



Qui e fiacco sono rappresentate due funzioni $F(v)$ per $N = 10^5$ molecole di gas N_2 , una per $T = 300\text{ K}$ e una per $T = 900\text{ K}$. Al crescere di T il grafico di $F(v)$ si "sposta" verso destra,

cioè all'aumentare delle temperature le quantità v_{rqm} , v_m e v_{pp} aumentano.

Esempio 3

Un campione di $n = 0,5$ mol di gas H_2 ha una temperatura $T = 300\text{ K}$.

- Determinare la velocità media, la velocità rqm e la velocità più probabile delle molecole di idrogeno.
- Determinare il numero di molecole con velocità comprese fra 400 m/s e 401 m/s

$$a) v_m = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_0}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_{H_2}}} = 1,7821 \times 10^3 \text{ m/s}$$

$$M_{H_2} = 2 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}$$

$$v_{rqm} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m_0}} = \sqrt{\frac{3RT}{M_{H_2}}} = 1,9343 \times 10^3 \text{ m/s}$$

$$v_{pp} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m_0}} = \sqrt{\frac{2RT}{M_{H_2}}} = 1,5793 \times 10^3 \text{ m/s}$$

Il calcolo esatto e'

$$N(400 \text{ m/s} \leq v \leq 401 \text{ m/s}) = 4\pi N \left(\frac{m_0}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \int_{v_1}^{v_2} v^2 e^{-\left(\frac{m_0 v^2}{2k_B T}\right)} dv$$

$$(v_1 = 400 \text{ m/s} \quad v_2 = 401 \text{ m/s})$$

Si ricorda $N = n N_A$, e inoltre (come già visto nella risoluzione delle perte a)): $\frac{m_0}{k_B} = \frac{M_{H_2}}{R}$

Inoltre, poiché l'intervalle di interpretazione e' piccolo (anzi; molto piccolo) possiamo scrivere:

$$N(v_1 \leq v \leq v_2) \approx 4\pi n N_A \left(\frac{M_{H_2}}{2\pi R T} \right)^{3/2} v_1^2 e^{-\left(\frac{M_{H_2} v_1^2}{2RT}\right)} \Delta v,$$

dove $\Delta v = v_2 - v_1 = 1 \text{ m/s}$

Risulta, in definitiva:

$$N(v_1 \leq v \leq v_2) = 2,5884 \times 10^{19} \text{ molecole}$$