

Argomento # 22 Teoria cinetica dei gas.

Vogliamo capire il legame fra le proprietà macroscopiche del gas (P, V, T, E_{int}) e le proprietà dei loro componenti microscopici (atomi/molecole).

Costruiremo un modello semplicissimo per un gas, da cui potremo dare un'interpretazione delle pressione P e delle temperature T del gas stessi. Poi vedremo come raffinare il modello per descrivere gas più realistiche e più complesse.

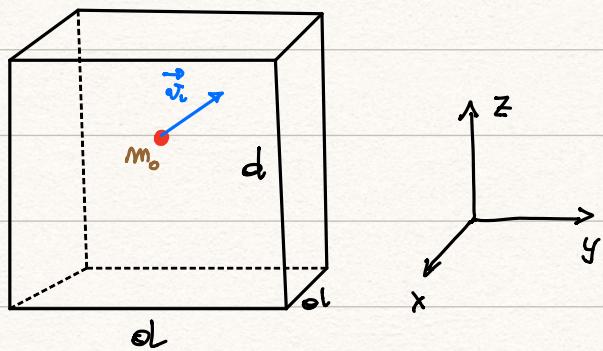
Il modello che consideriamo prevede che:

- 1) il gas è costituito da molecole identiche in un recipiente cubico di lato a . Il numero N di molecole è molto grande e la separazione media tra le molecole è molto più grande delle loro dimensioni
→ le molecole possono essere schematizzate come punti materiali;
- 2) Le molecole si muovono in tutte le direzioni in modo isotropo, cioè le velocità delle molecole sono egualmente distribuite in tutte le direzioni;
- 3) Le uniche interazioni delle molecole sono urti elasticci contro le pareti del contenitore e (rari) urti elasticci fra di loro quando si

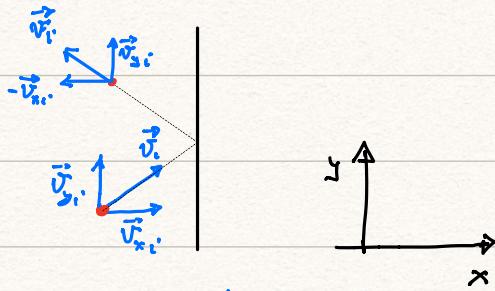
trovano a certe distanze.

Interpretazione molecolare delle pressioni.

Per prima cosa vediamo di interpretare la pressione P in termini di quantità microscopiche.



Consideriamo l'urto della i-esima molecola di massa m_i e velocità \vec{v}_{xi} , con una parete. Proiettiamo la velocità nel piano (x,y) .

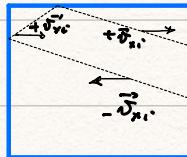


Nell'urto elastico le componenti della velocità parallele alla parete non viene modificate, $v_{xi} \rightarrow -v_{xi}$, mentre quelle ortogonali cambia verso, mantenendo modulo uguale, $v_{xi} \rightarrow -v_{xi}$, perché in questo modo l'energia cinetica della molecola $\frac{1}{2}m_i(v_{xi}^2 + v_{yi}^2 + v_{zi}^2)$ non cambia. La quantità di moto lungo l'axe x quindi, subisce una variazione

$$\Delta P_{x,i} = -m_0 v_{xi} - (m_0 v_{xi}) = -2 m_0 v_{xi}.$$

Se d' e' il lato del cubo, dato che il modulo di v_{xi} si conserva, dopo un tempo

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



d

le molecole tocca e urta contro la stessa parete.

Quindi, in un tempo Δt la quantità di moto varia di ΔP_{xi} , e la forza esercitata dalla parete in questo intervallo di tempo e'

$$\bar{F}_{xi}^{\text{PAR}} = \frac{\Delta P_{xi}}{\Delta t} = \frac{-2 m_0 v_{xi}}{\frac{2d}{v_{xi}}} = -\frac{m_0 v_{xi}^2}{d},$$

Per la terza legge di Newton, le molecole esercita sulla parete una forza uguale e contraria

$$F_{xi}^{\text{HOL}} = \frac{m_0 v_{xi}^2}{d}.$$

Sommendo su tutte le molecole, otteniamo la forza media esercitata dal gas sulla parete:

$$\bar{F}^{\text{Gas}} = \sum_i^N F_{xi}^{\text{HOL}} = \frac{m_0}{d} \sum_i^N v_{xi}^2.$$

Se N e' molto grande questa forza e' praticamente costante perche' in ogn. frazione di tempo la parete e' bersagliata da un numero molto grande di molecole.

Il valor medio del quadrato di v_x , e'

$$\overline{v_x^2} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_{xi}^2 ,$$

quindi:

$$\bar{F}_{\text{GRAS}} = \frac{m_0}{d} N \overline{v_x^2} ,$$

Inoltre, considerando il quadrato del modulo delle velocita', anziche' delle singole componenti; ottieni:

$$v_i^2 = v_{xi}^2 + v_{yi}^2 + v_{zi}^2 , \text{ e quindi } \overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2} .$$

Dato che le velocita' sono isotrope, cioè il moto e' uguale nelle 3 direzioni; ovvero

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \frac{1}{3} \overline{v^2} , \text{ e quindi:}$$

$$\bar{F}_{\text{GRAS}} = \frac{1}{3} N \frac{m_0 \overline{v^2}}{d} .$$

La pressione totale sulla parete quindi e':

$$P = \frac{\bar{F}_{\text{gas}}}{R} = \frac{\bar{F}_{\text{gas}}}{d^2} = \frac{1}{3} \frac{N}{d^3} M_0 \bar{v}^2 = \frac{2}{3} \frac{N}{V} \frac{1}{2} M_0 \bar{v}^2$$

↑
Volume = d^3

Questo e' il risultato che cercavamo! La pressione di un gas cresce col numero di molecole N contenute nel volume V , cioè con la loro densità numerica, ed e' proporzionale all'energia cinetica media delle singole molecole.

Può essere anche interpretata come:

$$P = \frac{2}{3} \frac{N \cdot \frac{1}{2} M_0 \bar{v}^2}{V} = \frac{2}{3} \frac{K_{\text{tot}}^{\text{mol}}}{V},$$

Cioe' come $\frac{2}{3}$ della densità dell'energia cinetica totale delle molecole.

Interpretazione molecolare della temperatura.

Ricordiamo l'equazione dei gas perfetti:

$$PV = nRT = N k_B T$$

$$k_B = \frac{R}{N_A}$$

costante di Boltzmann

Dal risultato ottenuto studiando gli urti molecolari, possiamo scrivere

$$P V = \frac{2}{3} N \frac{1}{2} m_0 \bar{v}^2 ,$$

quindi:

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

L'energia cinetica media delle molecole è pari alla temperatura T , moltiplicata per $\frac{3}{2} k_B$.

Ricordando poi che $\bar{v}^2 = \bar{v}_x^2 + \bar{v}_y^2 + \bar{v}_z^2$ possiamo anche scrivere

$$\frac{1}{2} m_0 \bar{v}_x^2 = \frac{1}{2} m_0 \bar{v}_y^2 = \frac{1}{2} m_0 \bar{v}_z^2 = \frac{1}{2} k_B T$$

\Rightarrow "ogni "grado di libertà traslazionale" dà un contributo pari a $\frac{1}{2} k_B T$ all'energia totale del sistema."

Questo si estende a molecole che hanno più "gradi di libertà", detti "vibrazionali" e "rotazionali": per una molecola bi-atomica abbiamo 3 gradi di libertà: traslazionali, 3 rotazionali, e 1 vibazionale. (ci torneremo)

Per gas monoatomici, che hanno solo moto traslazionale, l'energia interna totale è:

$$E_{int} = k_{Tras}^{TOT} = N \frac{1}{2} m_0 \bar{v}^2 = \frac{3}{2} N k_B T = \frac{3}{2} m R T ,$$

dove n è il numero d. mol. Nota che E_{int} dipende unicamente dalla temperatura T .

La velocità quadratica media delle molecole del gas è:

$$v_{RMS} \equiv \sqrt{\bar{v^2}} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m_0}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}},$$

dove $M = m_0 N_A$ è la massa molare del gas.

Dunque, a parità di temperatura, le molecole si muovono più velocemente nei gas con molecole più leggere.

ES: A $T = 20^\circ C$ le molecole di H_2 ($M = 2 \text{ g/mol}$) hanno una $v_{RMS} = 1800 \text{ m/s}$, quelle di O_2 ($M = 32 \text{ g/mol}$) hanno $v_{RMS} = 478 \text{ m/s}$.

Calore specifico molaro di un gas perfetto

Supponiamo di voler cambiare la temperatura di n mol di un gas di una quantità ΔT .

Questo può essere fatto in vari modi; che richiedono quantità diverse di calore Q . Ricordiamo il Primo principio:

$$\Delta E_{int} = Q + W.$$

Dato che E_{int} dipende solo da T , qualsiasi trasformazione che porta allo stesso ΔT deve lo stesso ΔE_{int} . Ma ciò non vale per $Q \neq W$. Possiamo infatti considerare:

a) Trasformazione a volume costante:

$$W = - \int_{V_i}^{V_f} P dV = 0 \Rightarrow Q = \Delta E_{\text{int}} = \frac{3}{2} m R \Delta T$$

Definiamo il calore specifico molar a volume costante:

$$C_V = \frac{Q}{m \Delta T} \quad |$$

Dall'espressione precedente abbiamo $C_V = \frac{3}{2} \frac{m R \Delta T}{m \Delta T} = \frac{3}{2} R$

$C_V = \frac{3}{2} R$

per ogni gas monoatomico.

b) Trasformazione a pressione costante:

$$Q = \Delta E_{\text{int}} - W = \Delta E_{\text{int}} + P \Delta V = \frac{3}{2} m R \Delta T + P \Delta V.$$

Dall'equazione dei gas perfetti: $PV = mRT$, $\rightarrow \Delta(PV) = mR \Delta T$

$$\Delta P = 0 \quad \Rightarrow \quad = P \Delta V$$

Quindi il calore necessario c'è maggiore rispetto alla

trasformazione a V costante: $\Delta = \frac{5}{2} m R \Delta T + m R \Delta T = \frac{7}{2} m R \Delta T$
 e il calore molare specifico a pressione costante è

$$C_p = \frac{\Delta}{m \Delta T} \Big|_P = \frac{5}{2} R ,$$

$$\text{e } C_p - C_v = R$$

Note che, mentre $C_p = \frac{5}{2} R$ vale solo per gas monoatomici la relazione $C_p - C_v = R$ è più generale e vale per qualsiasi gas perfetto perché è una conseguenza di $P \Delta V = m R \Delta T$, che è la legge dei gas perfetti. Per una trasformazione isobara ($P = \text{cost}$).

TRASFORMAZIONI ADIABATICHE ($\Delta = 0$) DI UN GAS PERFETTO.

$$dE_{\text{int}} = dV = -P dV$$

$$dQ = 0$$

Se considero una trasformazione a volume costante che abbia lo stesso dT di quella adiabatica, ho lo stesso dE_{int} , perché E_{int} dipende solo da T . Quindi, per questa seconda trasformazione ho $dE_{\text{int}} = dQ = m C_v dT$

$$\text{cioè } m C_v dT = -P dV \Rightarrow dT = -\frac{P dV}{m C_v}$$

$$\text{Dall'eq. del gas perfetto; } P dV + V dP = m R dT = -\frac{R}{C_v} P dV$$

Dove usiamo $R = C_p - C_v$ e dividendo entrambi i membri per PV

$$\Rightarrow \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = \frac{C_v - C_p}{C_v} \frac{dV}{V} = (1 - \gamma) \frac{dV}{V}$$

$$\text{dove } \gamma = \frac{C_p}{C_v}$$

$$\Rightarrow \frac{dP}{P} + \gamma \frac{dV}{V} = 0$$

$$\Rightarrow \int \frac{dP}{P} = -\gamma \int \frac{dV}{V} \Rightarrow \ln P = -\ln V^\gamma + \text{cost}$$

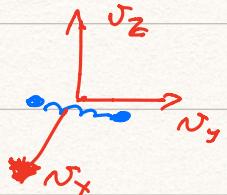
$$\Rightarrow \boxed{PV^\gamma = \text{cost}} \quad \gamma = \frac{C_p}{C_v}$$

Relazione P-V in una trasformazione adiabatica.

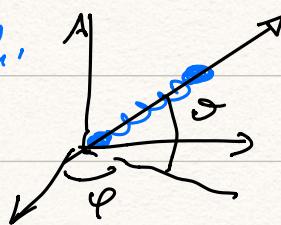
EQUIPARTIZIONE DELL' ENERGIA

Come abbiamo già accennato, 2° moto delle molecole
 Possono avere più gradi di libertà rispetto ai singoli
 atomi. Per esempio, una molecola bi-atomica può

occorrono 3 gradi d. libertà traslatoriali.



+ 2 gradi d. libertà rotazionali.



+ 2 gradi d. libertà vibratoriali, corrispondenti a energia cinetica e potenziale della molla che rappresenta l'interazione tra i due atomi.

Il teorema di equipartizione dell'energia dice che ogni grado di libertà contribuisce all'energia interna con una quantità uguale, pari a $\frac{1}{2} k_B T$.

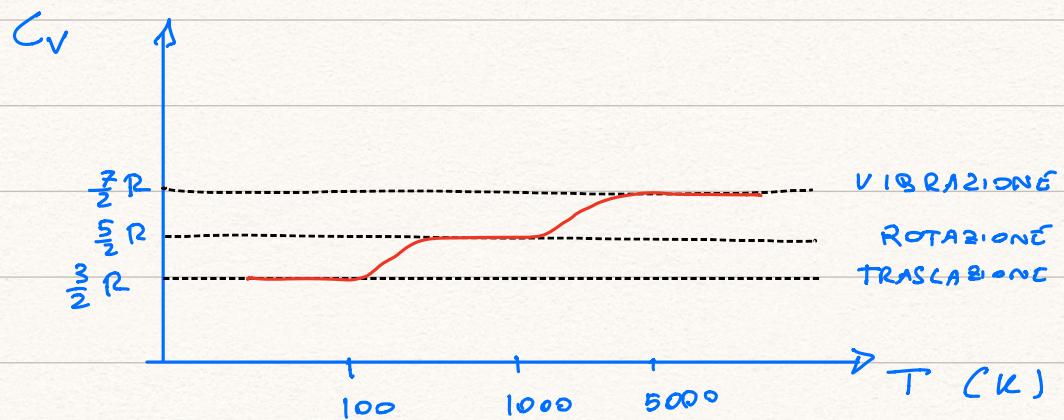
Quindi per le molecole biamminiche abbiamo

$$E_{\text{int}} = N (3 + 2 + 2) \frac{1}{2} k_B T = \frac{7}{2} N k_B T = \frac{7}{2} m R T.$$

$$\text{e } C_V = \frac{dE_{\text{int}}}{m dT} = \frac{7}{2} R \quad \text{e } C_P = C_V + R = \frac{9}{2} R.$$

In realtà non tutti i gradi d. libertà sono attivi a tutte le temperature. Per un gas biamminico reale

la situazione e' del tipo in figura:



A temperature crescenti sì "eccitano" i gradi di libertà rotazionali ($\frac{3}{2}R \rightarrow \frac{5}{2}R$) e poi quelli vibrazionali ($\frac{5}{2}R \rightarrow \frac{7}{2}R$).