

Teoria cinetica dei gas

$$PV=nRT$$



- Abbiamo visto la lezione scorsa l'equazione di stato dei gas perfetti.
- Questa tratta i gas dal punto di vista **macroscopico** cioè come un oggetto che possiamo **vedere e manipolare**. Abbiamo parlato di litri e m³, quindi di dimensioni paragonabili a quelle di un essere umano, di bombole, etc.

gas dal punto di vista microscopico: volume

- Un gas é costituito da molecole (1 mole = 6.02×10^{23} molecole).
- In un gas lo spazio occupato dalle molecole é piccolo rispetto a quello totale. Un gas é costituito in gran parte da **spazio vuoto**.

esempio

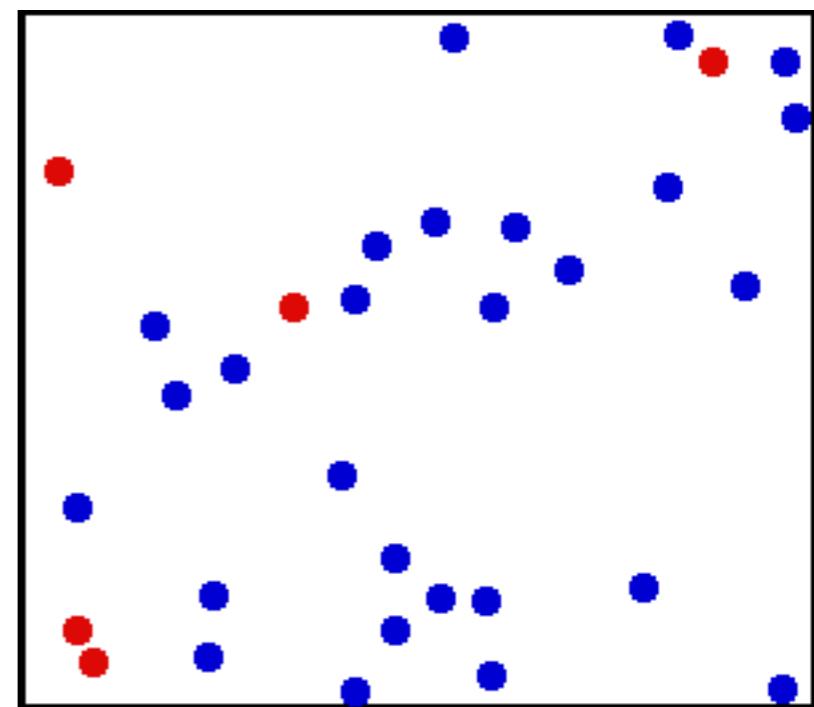
- 1 mole di H₂O gassosa a 1 atm e 300K (27 °C) occupa circa 24L.
- 1 mole di H₂O sono 18g.
- 1 Kg di acqua liquida occupa 1L=1000mL.
- 18g di acqua occupano 18mL
- $18\text{mL}/24\text{L} = 1.8 \times 10^{-2}/24 = 0.75 \times 10^{-3} = 7.5 \times 10^{-4}$
- Il volume dell'acqua liquida è meno di un millesimo di quella della acqua gassosa.
- Anche ammettendo che nella acqua liquida tutto lo spazio sia riempito dalle molecole (è falso) almeno il 99.925% del volume del gas è vuoto.

perché il gas occupa un
volume molto più grande della
dimensione delle molecole?

le molecole di gas si
muovono!

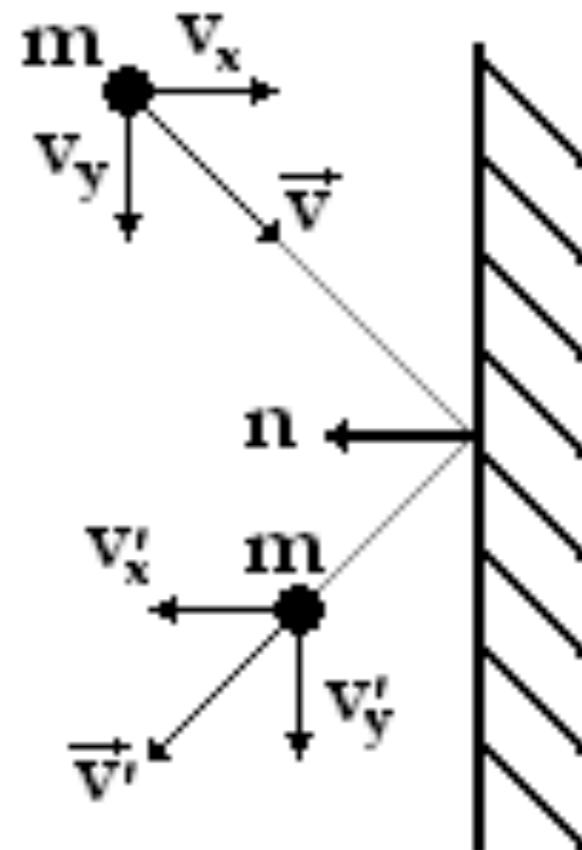
gas dal punto di vista microscopico: pressione

- La pressione è conseguenza degli urti delle molecole di gas sulla parete del recipiente.
- Le molecole del gas non sono ferme: si **muovono** ed **urtando la parete** danno luogo alla **pressione**.
- Dato che il volume delle molecole è molto piccolo rispetto a quello del recipiente possiamo trascurare gli **urti** fra le molecole.



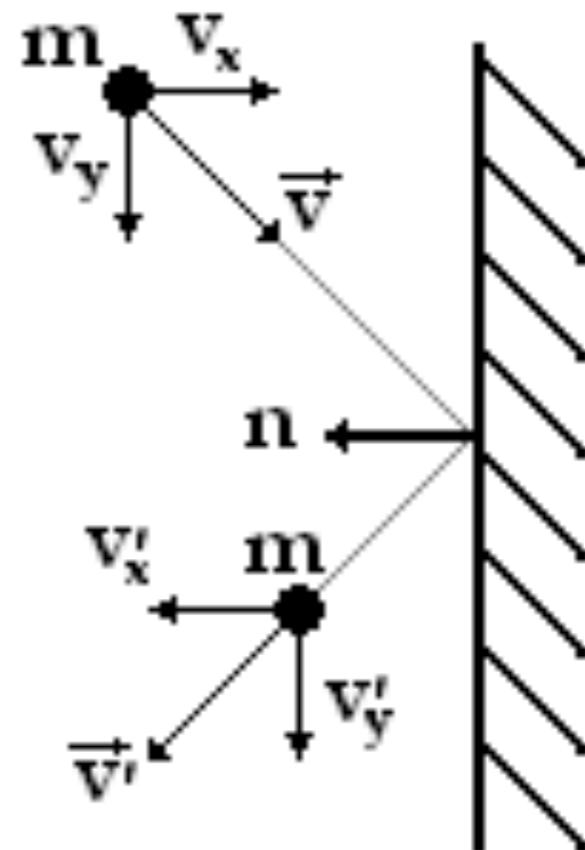
gas dal punto di vista microscopico: pressione

- La pressione è conseguenza degli urti delle molecole di gas sulla parete del recipiente.
- Le molecole del gas non sono ferme: si **muovono** ed **urtando la parete** danno luogo alla **pressione**.



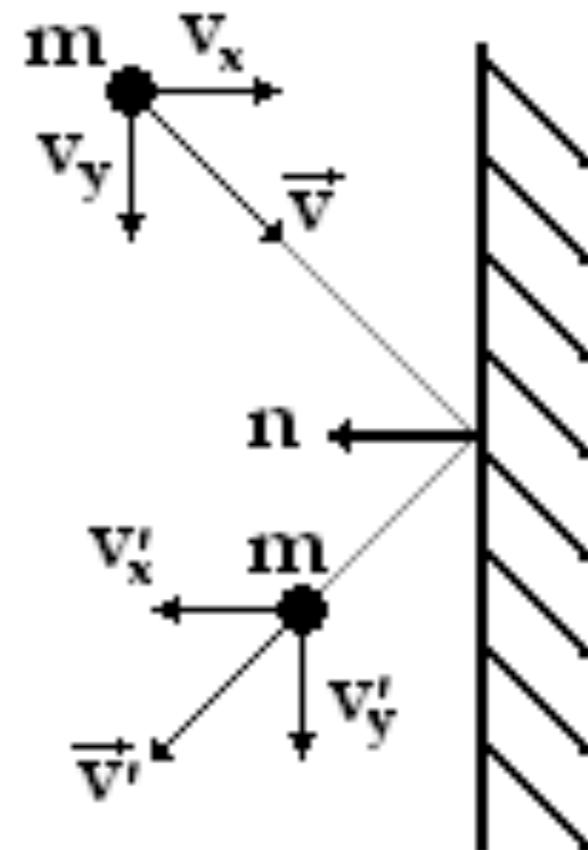
gas dal punto di vista microscopico: pressione

- Prima dell'urto il vettore velocità vale $\mathbf{v}=(v_x, v_y, v_z)$.
- Dopo l'urto vale $(-v_x, v_y, v_z)$.
- La quantità di moto $\mathbf{p}=m\mathbf{v}$ è variata di un fattore $2mv_x$
- m è la massa di una singola molecola.
- Con l'urto la molecola di gas esercita una forza sulla parete.



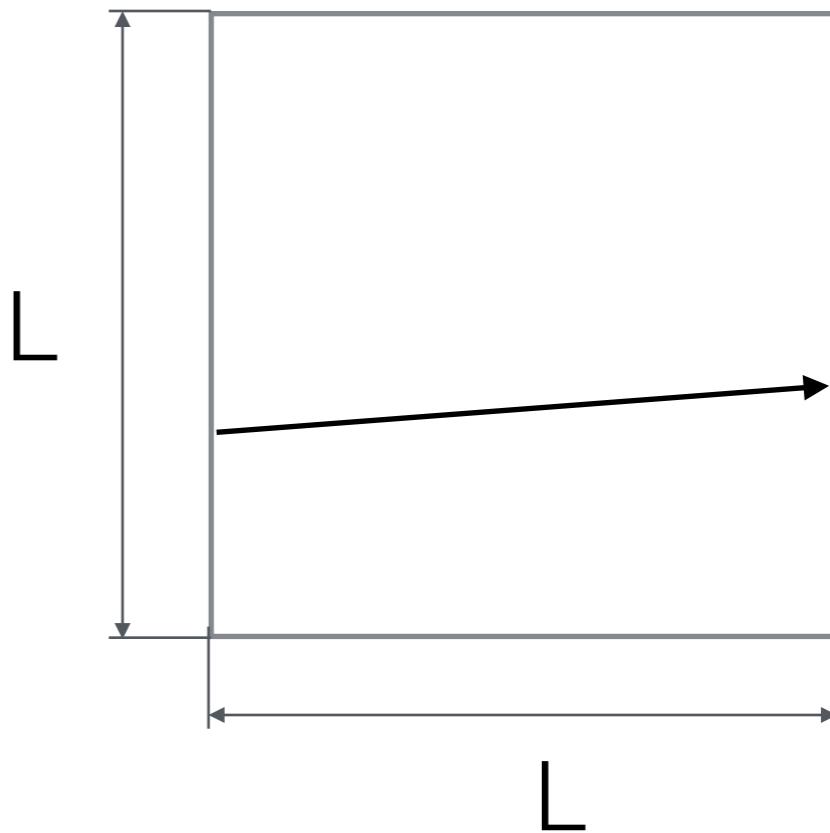
gas dal punto di vista microscopico: pressione

- $F=ma$.
- L'accelerazione è la variazione della velocità rispetto al tempo. $a=\partial v/\partial t$.
- Nel caso di eventi discreti:
$$a=\Delta v/\Delta t$$
- $F=ma=m\Delta v/\Delta t=\Delta p/\Delta t$



con quanta frequenza le molecole urtano la parete?

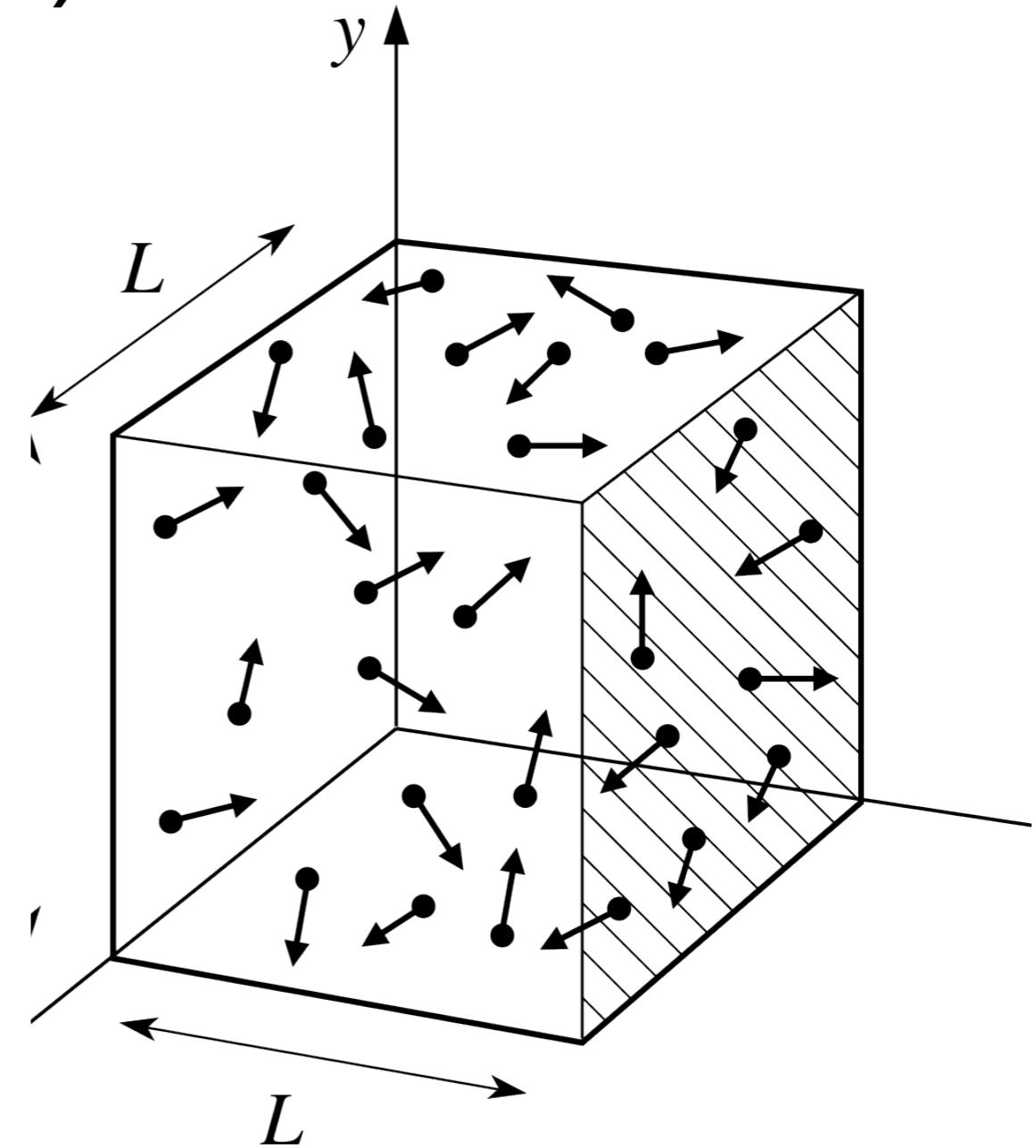
- Ipotizziamo un recipiente cubico di lato L .
- La singola molecola deve percorrere uno spazio L con velocità v fra un urto e l'altro (su pareti opposte).
- Più è veloce meno ci mette.
- Più è grande il recipiente più ci mette.
- La frequenza degli urti è v_x/L .
- Il tempo fra due urti è l'inverso della frequenza $\Delta t = L/v_x$.



$$F = \Delta p / \Delta t = 2mv_x / (L/v_x)$$

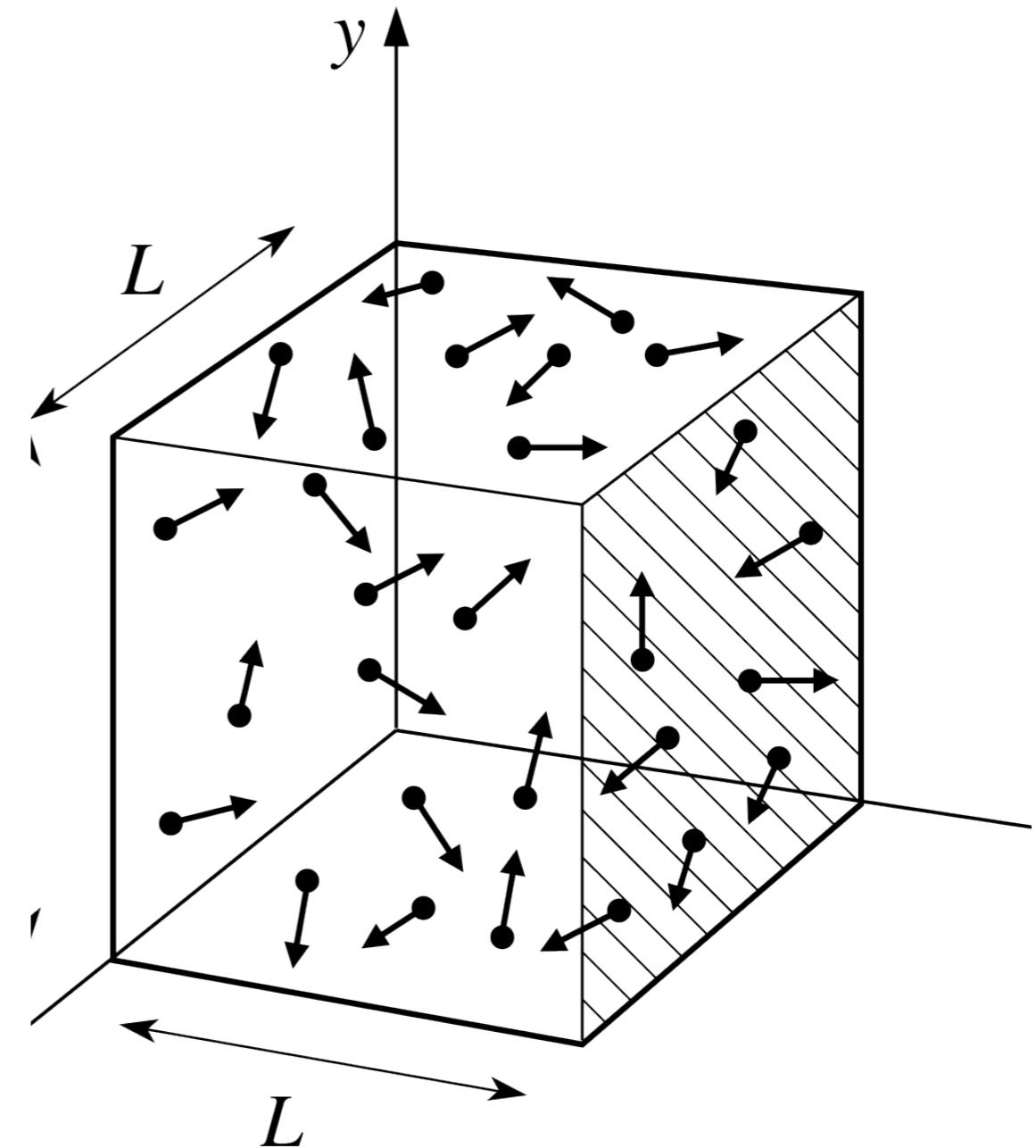
$$= 2m(v_x)^2 / L$$

- Le molecole urtano in modo indifferente su tutte le sei pareti del recipiente.
- Le molecole sono molte e quindi il numero di urti è molto grande.
- La superficie delle pareti del cubo é $6L^2$.
- **Importante: non tutte le molecole si muovono alla stessa velocità!**



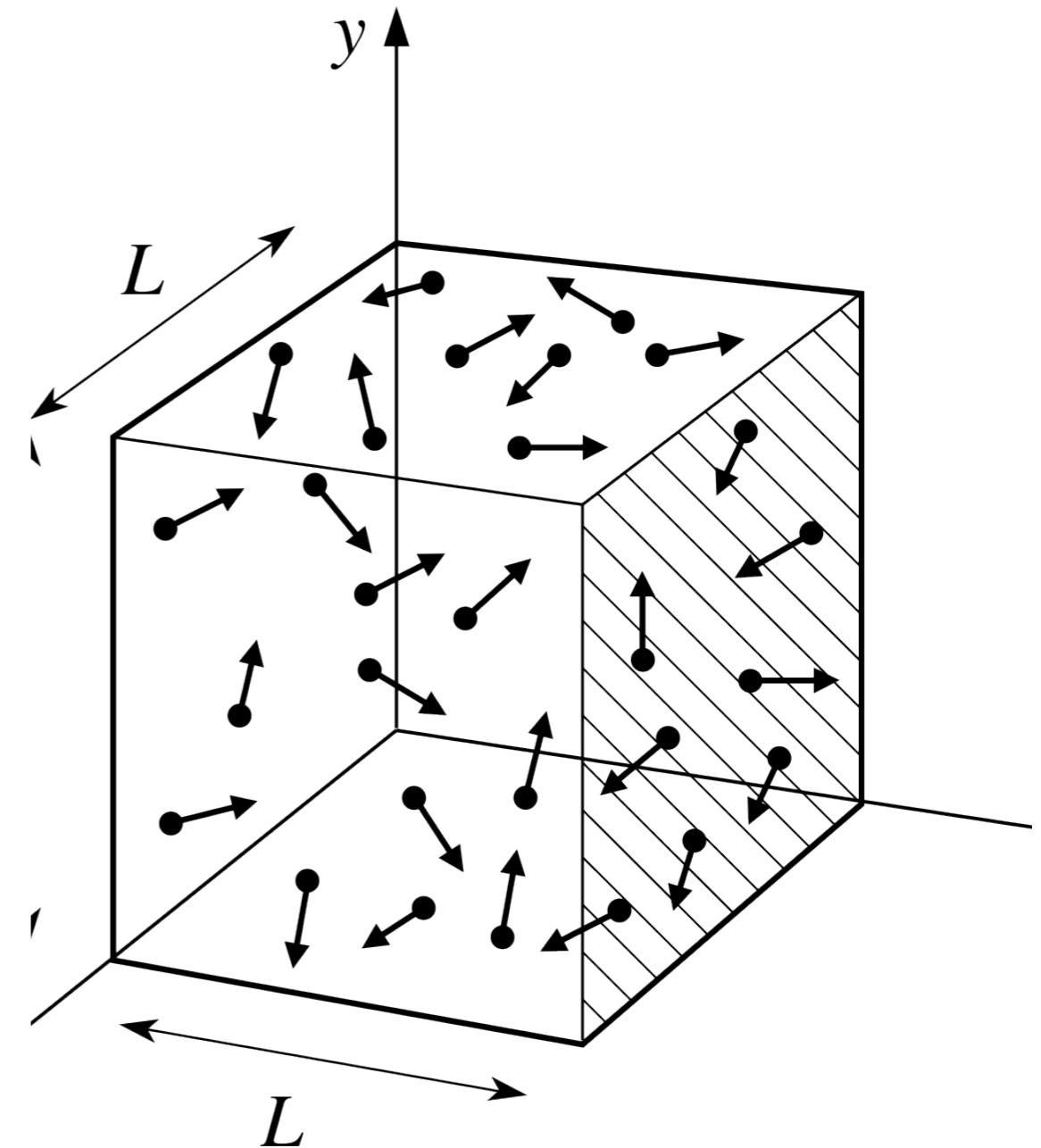
interpretazione microscopica della pressione.

- Definiamo $\langle v^2 \rangle$ come la media del quadrato della velocità $v^2 = (v_x)^2 + (v_y)^2 + (v_z)^2$
- Le tre direzioni dello spazio sono equivalenti (i gas risentono molto poco della gravità): $\langle v_x^2 \rangle = \langle v^2 \rangle / 3$.
- $S = 6L^2$ ma la forza da noi calcolata si riferisce ad una sola parete.
- La forza su 6 pareti sarebbe 6 volte quella da noi calcolata: il 6 si semplifica.
- Il numero di molecole è nN_A dove n è il numero di moli e N_A il numero di avogadro.



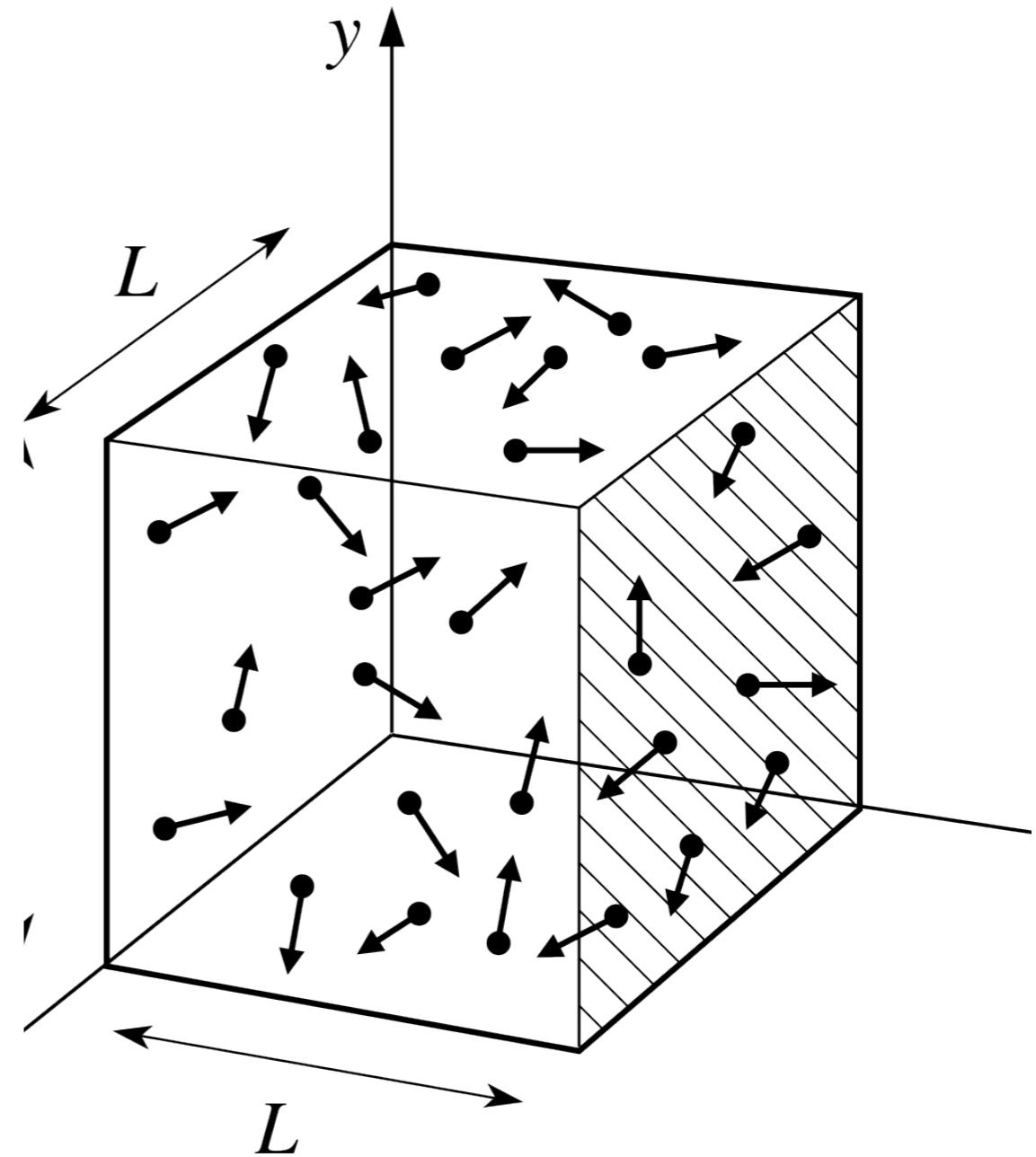
interpretazione microscopica della pressione.

- La forza totale vale il numero di molecole nN_A .
- La forza media di urto di **tutte le molecole** su una parete è $nN_A m \langle v^2 \rangle / (3L)$.
- La superficie della parete è L^2 .
- $P=F/S=nN_A m \langle v^2 \rangle / (3L^3)$.



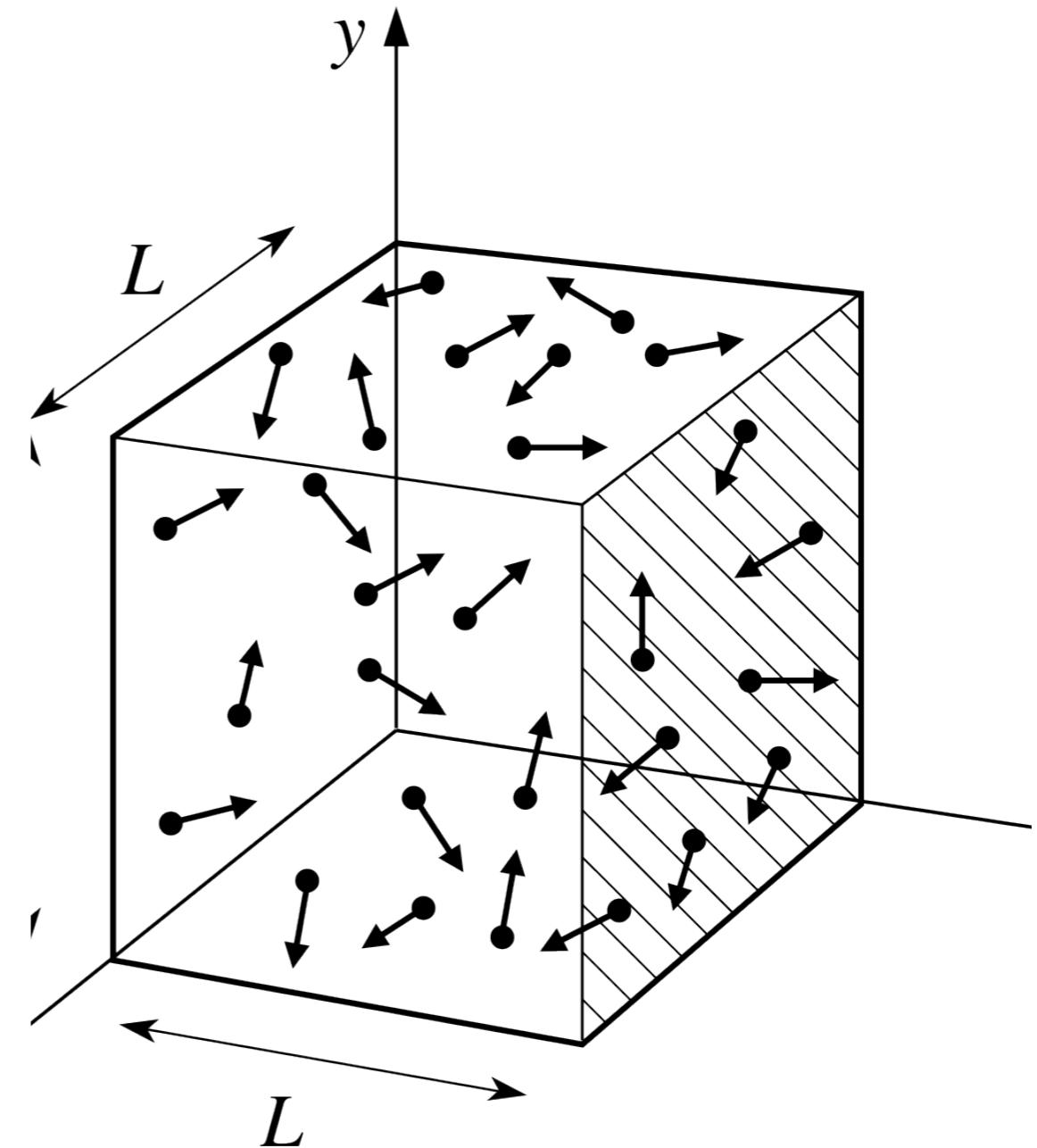
$$P = F/S = nN_A m \langle v^2 \rangle / (3L^3).$$

- Il volume $V=L^3$.
- La massa complessiva del gas vale $nN_A m$.
- $N_A m$ è la massa di una mole.
- L'energia cinetica di una mole di gas vale $E_{\text{cin}}=1/2N_A m \langle v^2 \rangle$.
- $P=2nE_{\text{cin}}/3V$ oppure:
- $PV=2/3nE_{\text{cin}}$.



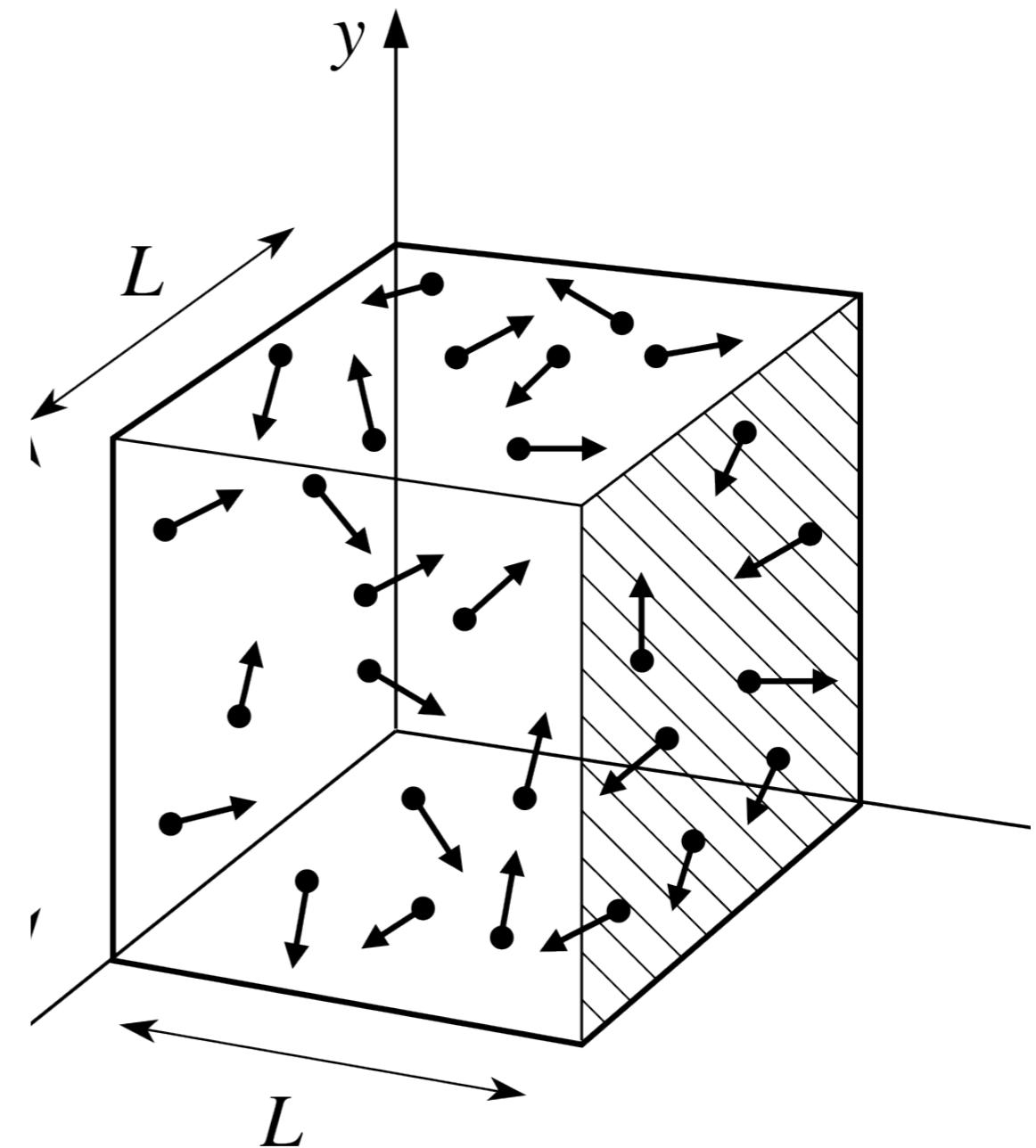
L'energia cinetica è proporzionale alla temperatura!

- $nE_{\text{cin}}=3/2PV$ ma
- $PV=nRT$
- $E_{\text{cin}}=3/2RT$
- **L'energia cinetica è proporzionale al prodotto PV (che ha le dimensioni di un'energia).**



riassumendo

- Le molecole occupano poco spazio rispetto al volume totale del recipiente: trascuriamo che una molecola ne possa urtare un'altra.
- Quindi ogni molecola si muove di moto rettilineo uniforme fino a quando urta contro una parete.
- La violenza dell'impatto ed il numero degli impatti contribuiscono alla pressione.

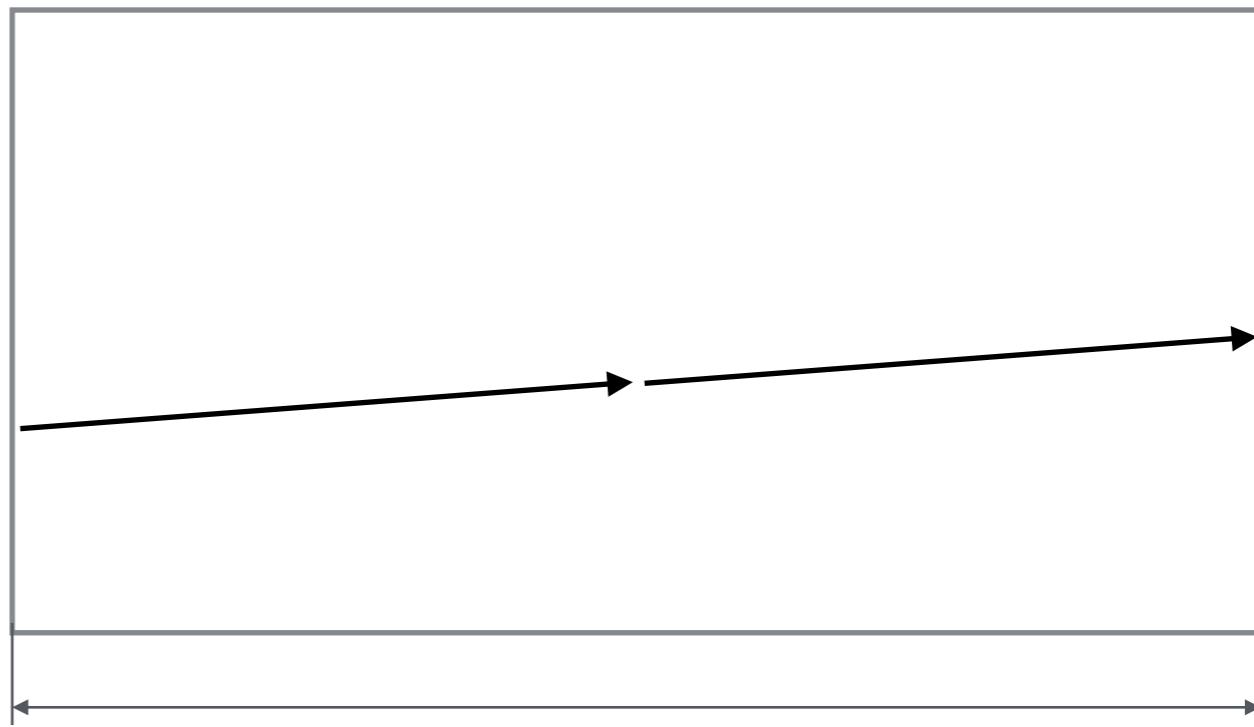
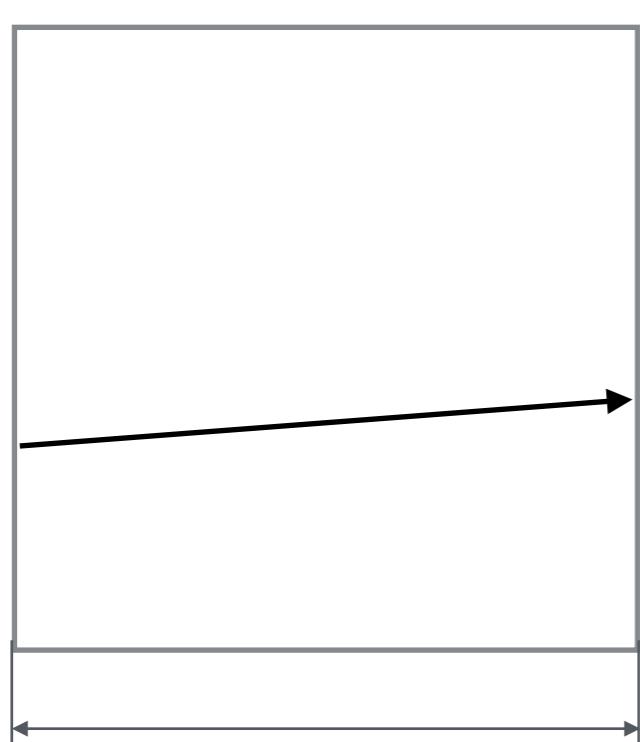


$$E_{\text{cin}} = \frac{3}{2}RT$$

- $\langle v^2 \rangle$ è la velocità quadratica media di una molecola di gas: ogni molecola ha una velocità diversa ma
- Un gas monoatomico (He) possiede solo l'energia cinetica. $E_{\text{cin}} = E_{\text{tot}}$.
- Più una molecola é veloce più sono frequenti gli urti.



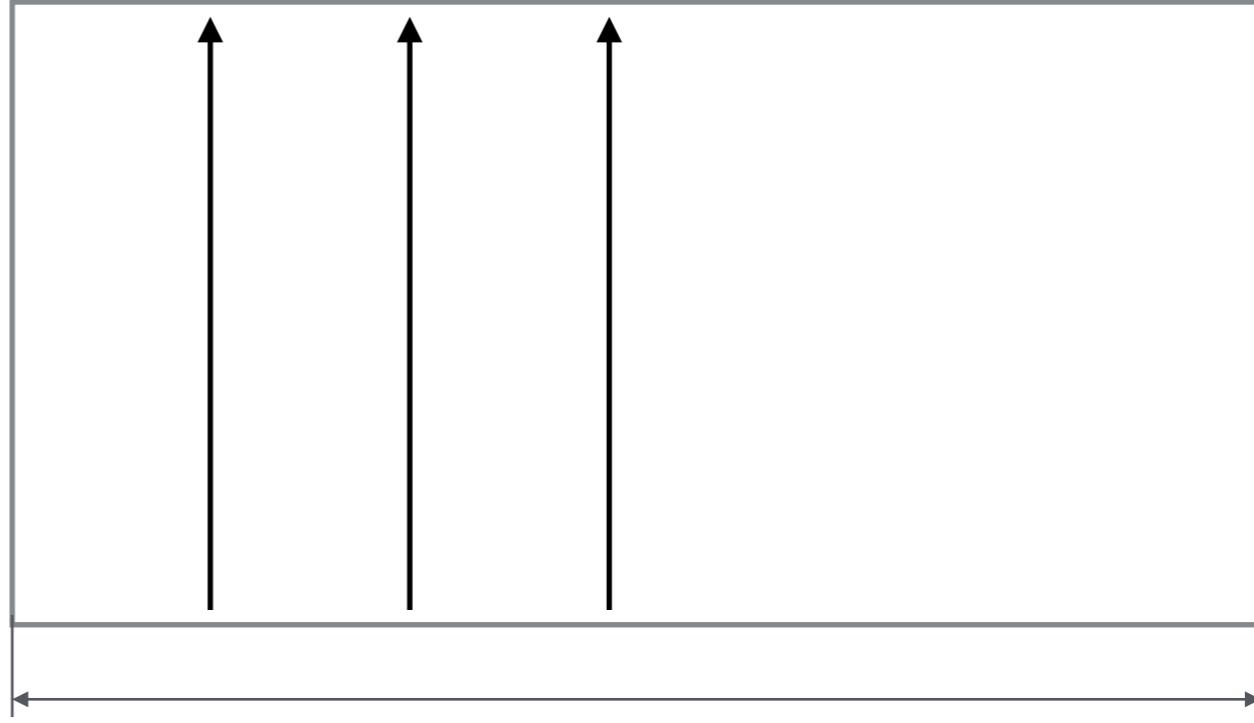
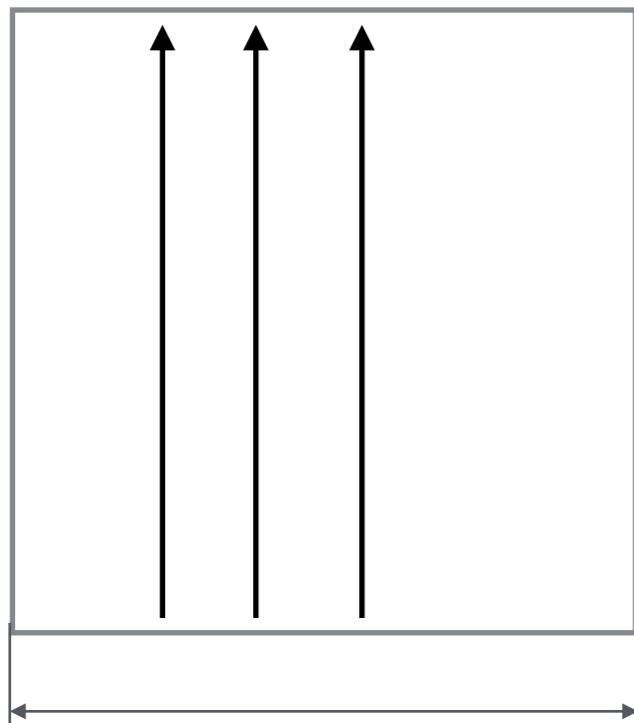
$$PV=nRT$$



Se raddoppio il volume ogni molecola deve percorrere il doppio dello spazio, il numero di urti si dimezza, la pressione si dimezza.

In una espansione isoterma PV rimane costante.

$$PV=nRT$$



Se raddoppio il volume lo stesso numero di urti avviene su una superficie doppia ($L^2 \rightarrow 2L^2$), la pressione si dimezza.

In una espansione isotermica PV rimane costante.

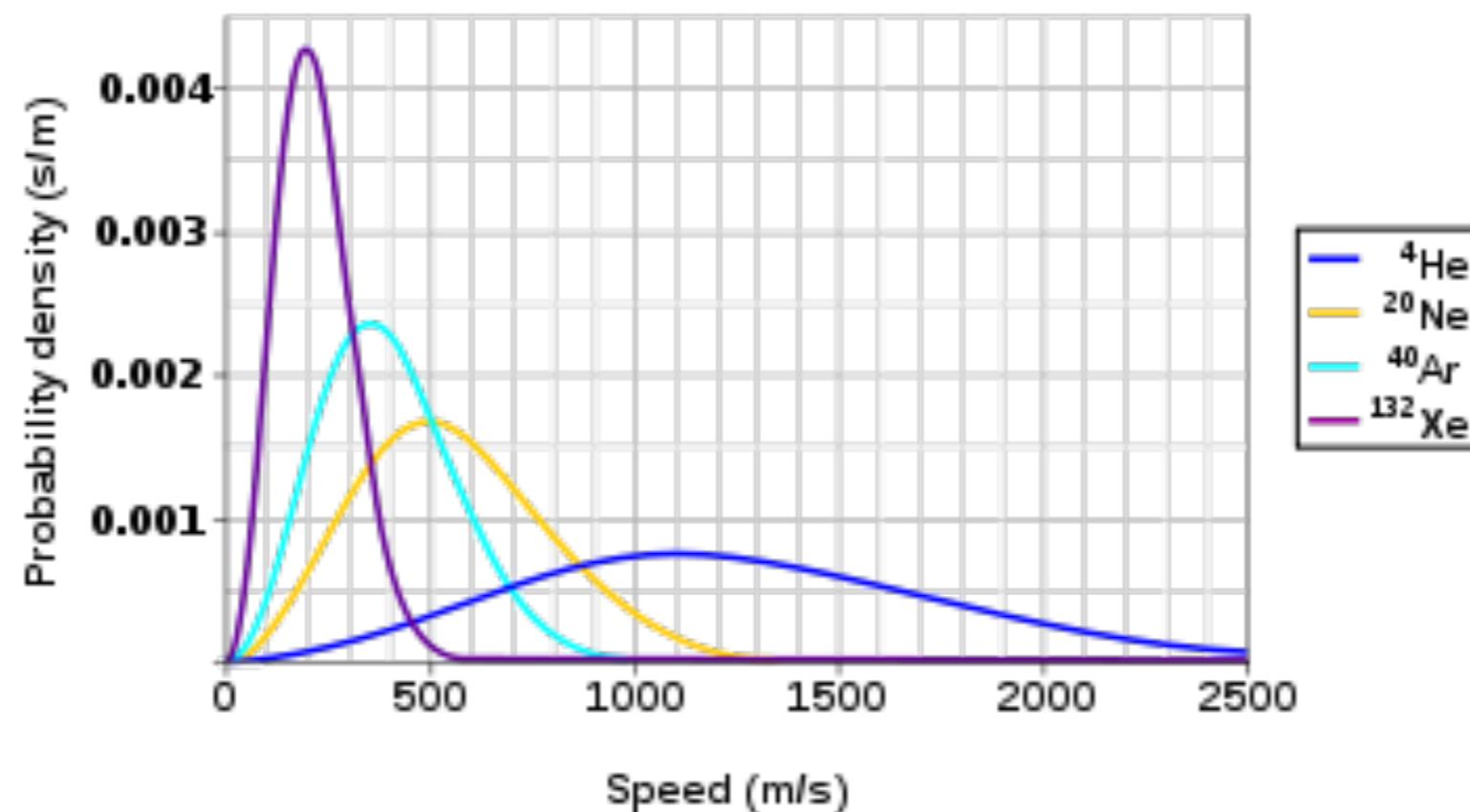
$$PV=nRT$$

$$E_{\text{cin}}=1/2m\langle v^2 \rangle = 3/2RT$$

- Se aumento la temperatura a parità di volume le molecole sono più veloci e gli urti sono più violenti e frequenti quindi aumenta la pressione (trascuriamo i dettagli matematici).
- Un gas più pesante (Ar m.a.=39.94) ha la stessa energia cinetica di uno più leggero (He m.a.=4.00).
- Ar è più lento ma pesa di più: urti meno frequenti ma più forti.
- He è più veloce ma pesa di meno: urti più frequenti ma meno forti.
- Questi due fattori si compensano esattamente -> principio di Avogadro. **R è costante universale.**

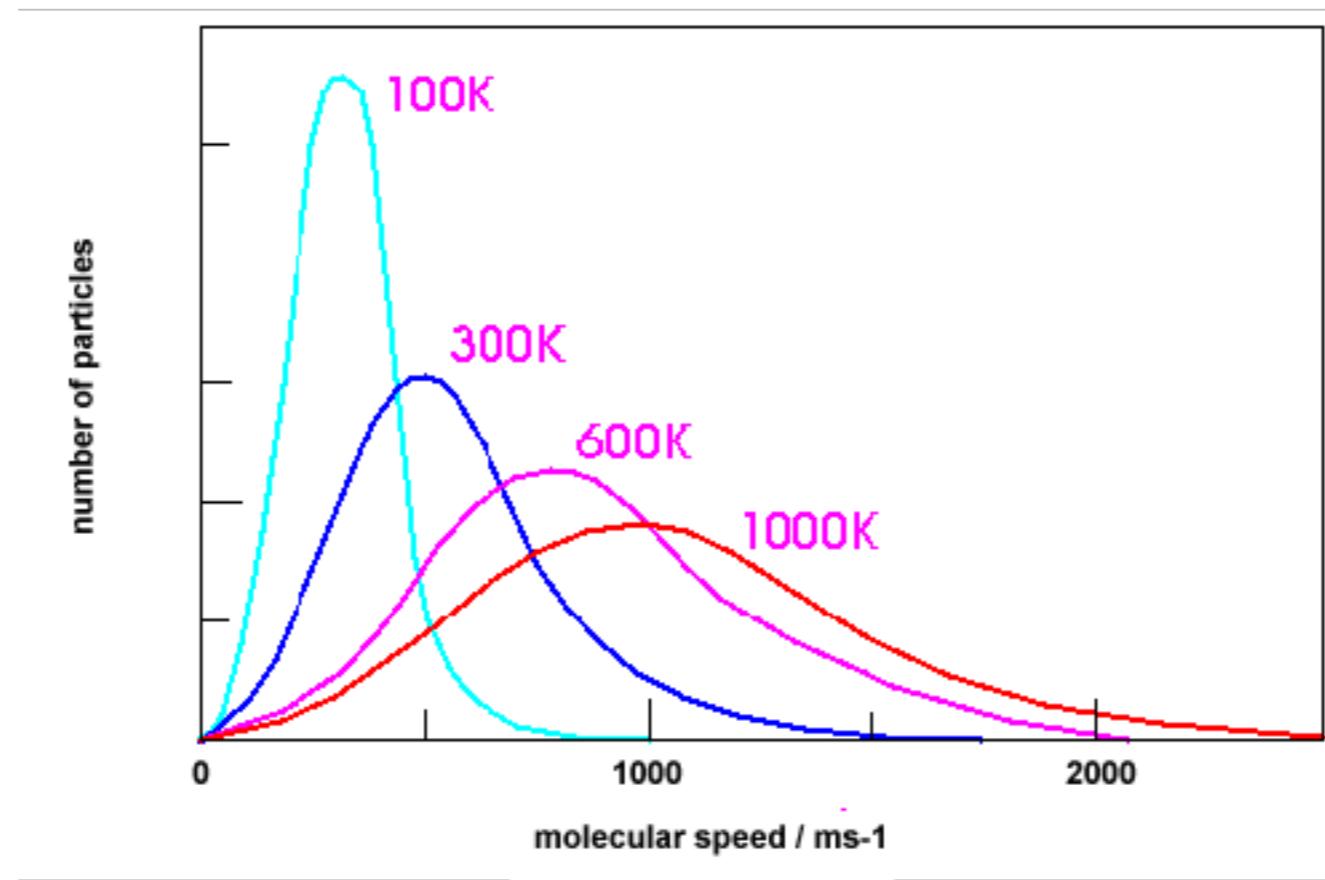
velocità delle molecole di gas

Maxwell-Boltzmann Molecular Speed Distribution for Noble Gases



$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi T} \right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2T}$$

velocità delle molecole di gas

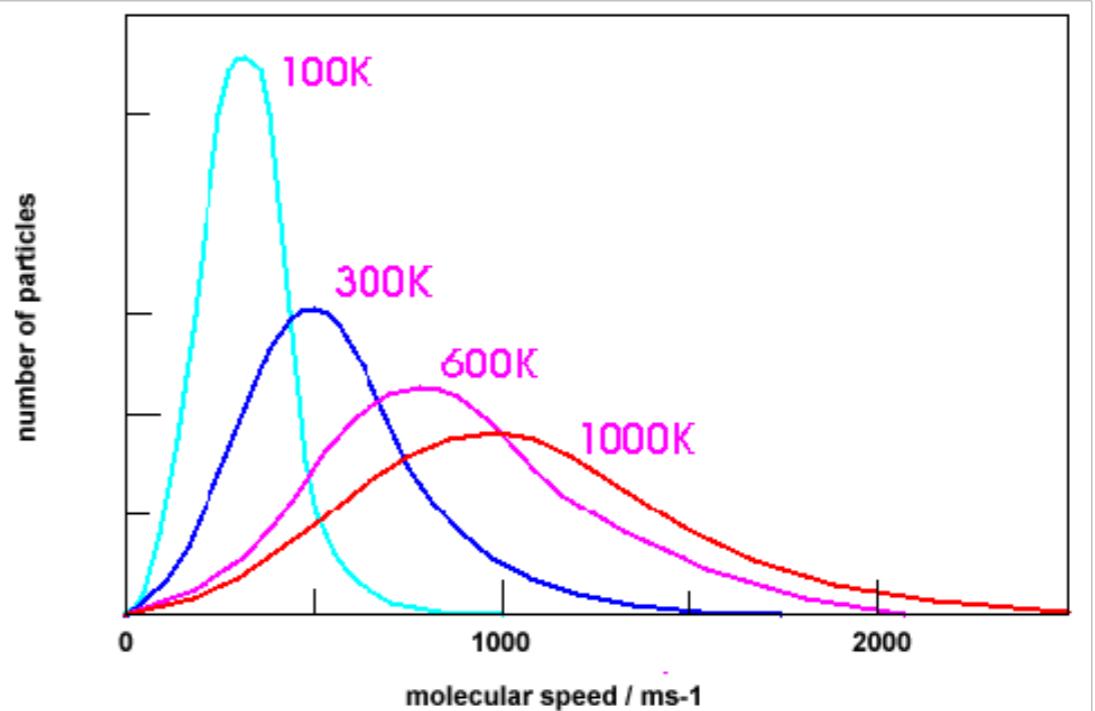
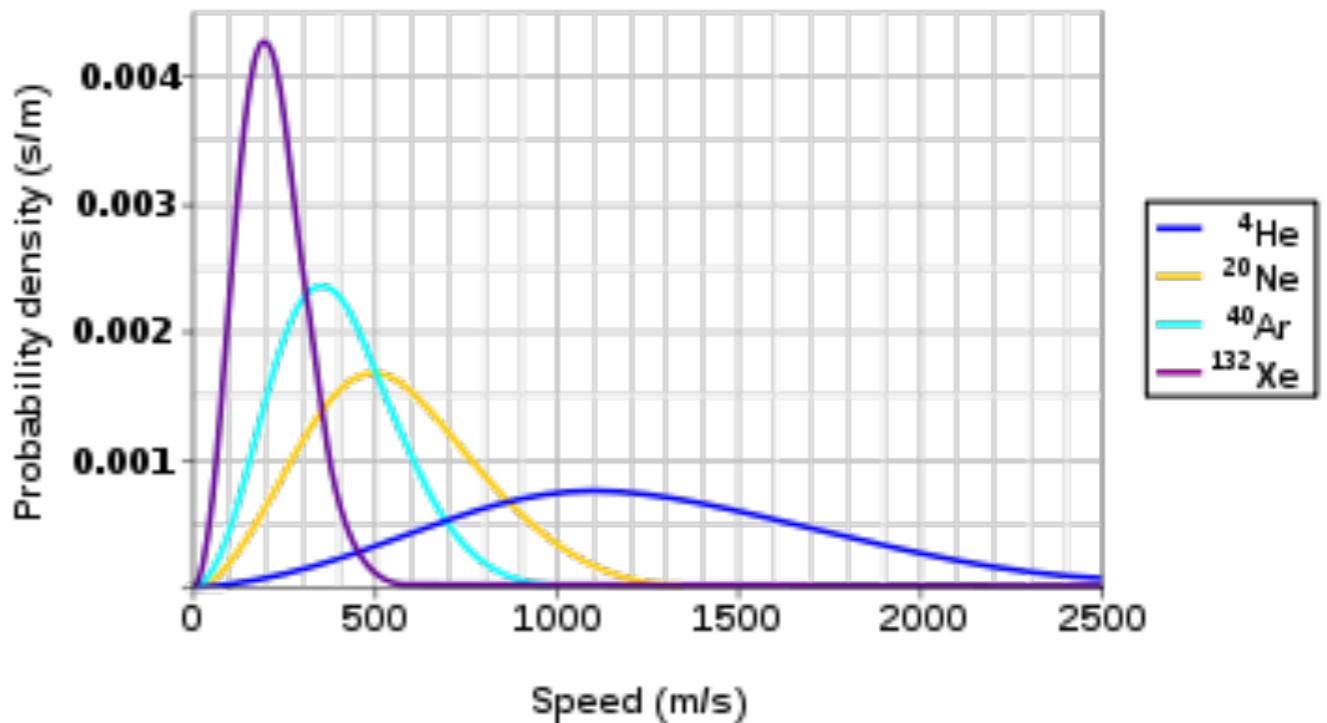


$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi T} \right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2T}$$

Questo grafico prende il nome di distribuzione di Maxwell-Boltzmann

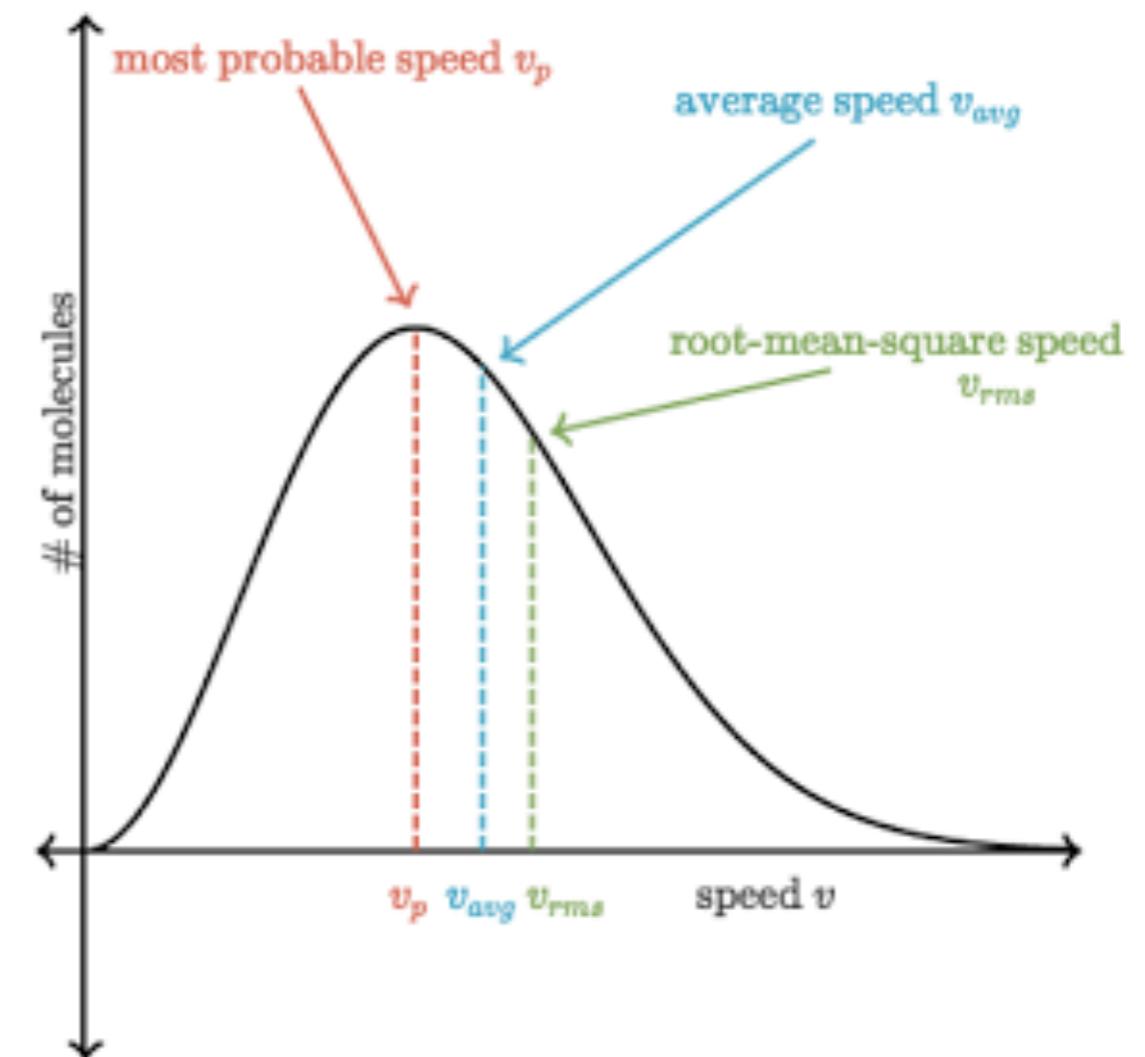
- La curva non è simmetrica ma più ripida a sinistra (basse velocità) e più slargata a destra (alte velocità).
- Aumentando T la curva si abbassa e si slarga.
- Diminuendo la massa del gas l'effetto è simile.

Maxwell-Boltzmann Molecular Speed Distribution for Noble Gases



Attenzione!

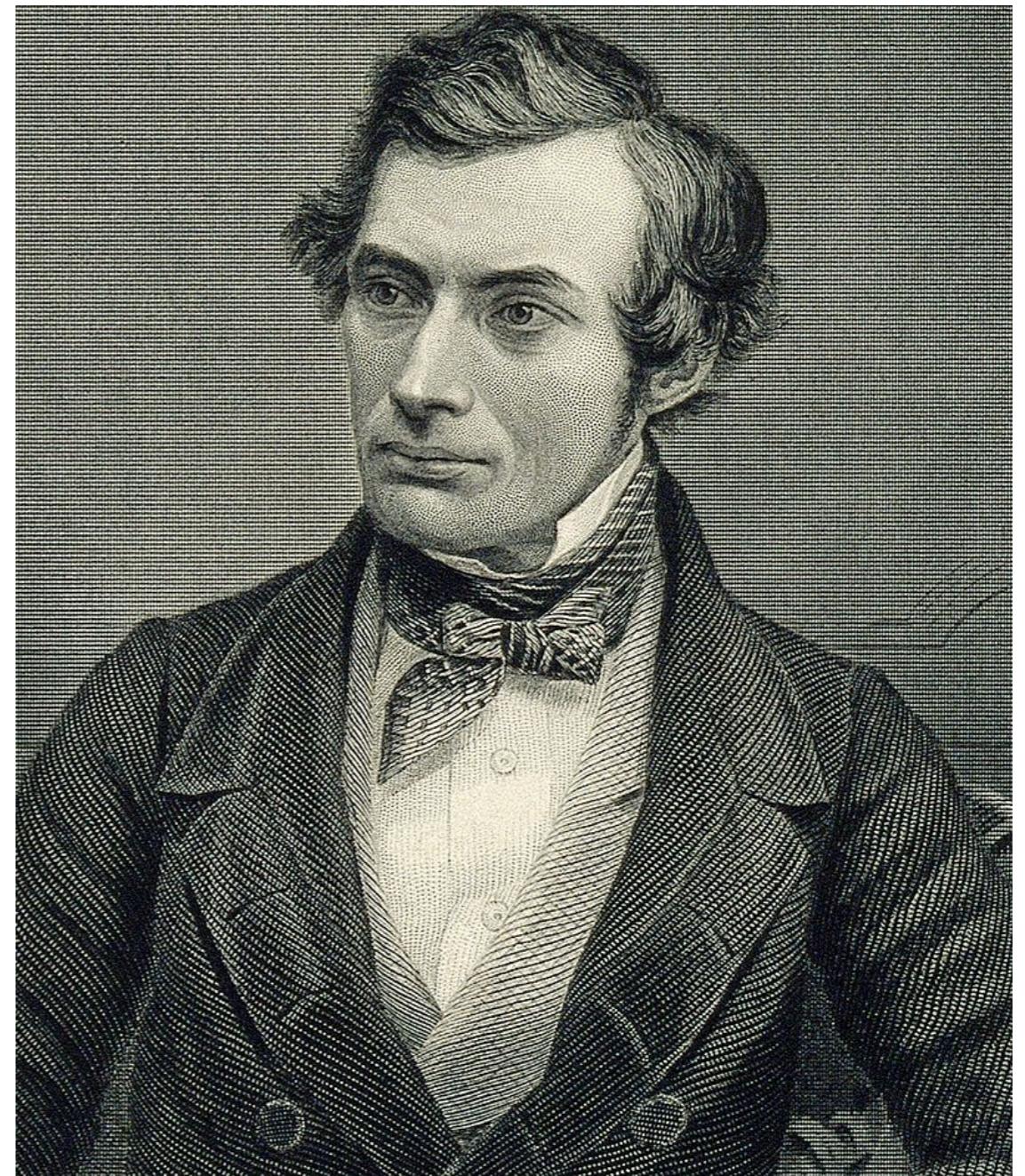
- Il massimo della curva corrisponde alla velocità più probabile v_p .
- $\langle v \rangle > v_p$. perché la curva è slargata verso destra.
- $\langle v^2 \rangle > \langle v \rangle^2$ (legge statistica).
- $(v_{rms}) = \sqrt{\langle v^2 \rangle}$



Legge di diffusione dei gas

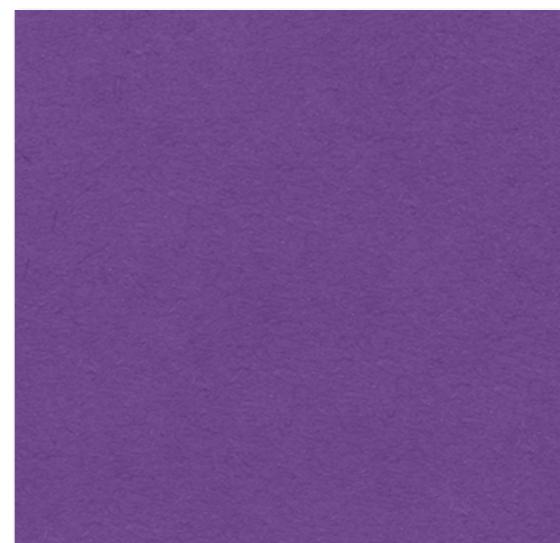
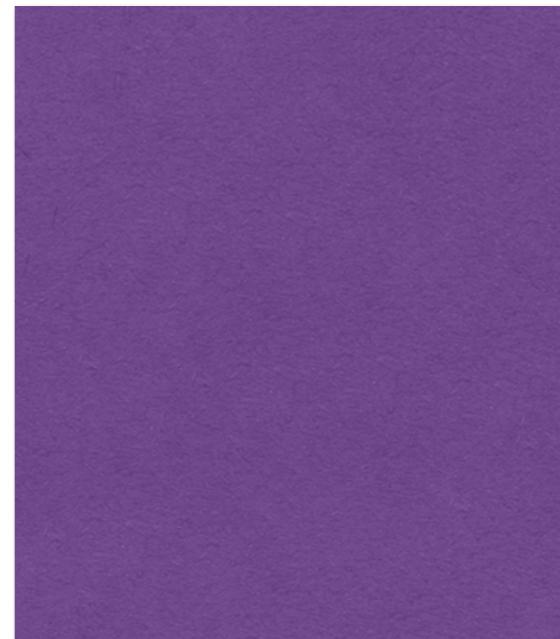
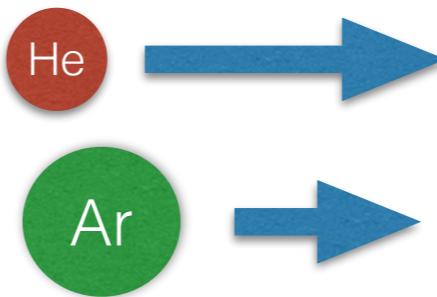
(Thomas Graham 1848)

- L'energia cinetica a parità di temperatura è la stessa per tutti i gas.
- **Ma gas più pesanti sono più lenti.**
- $\frac{1}{2} m_1 \langle v_1^2 \rangle = \frac{1}{2} m_2 \langle v_2^2 \rangle$
- Permette di separare gas diversi attraverso la **diffusione**.



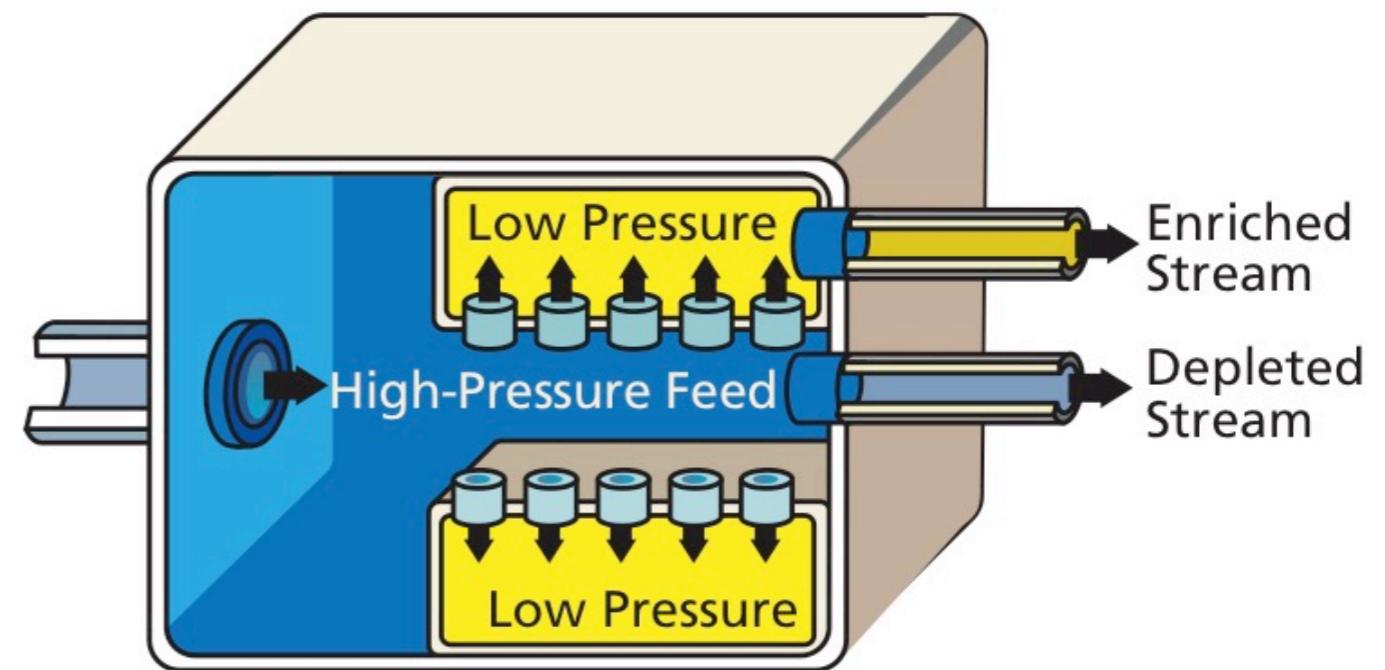
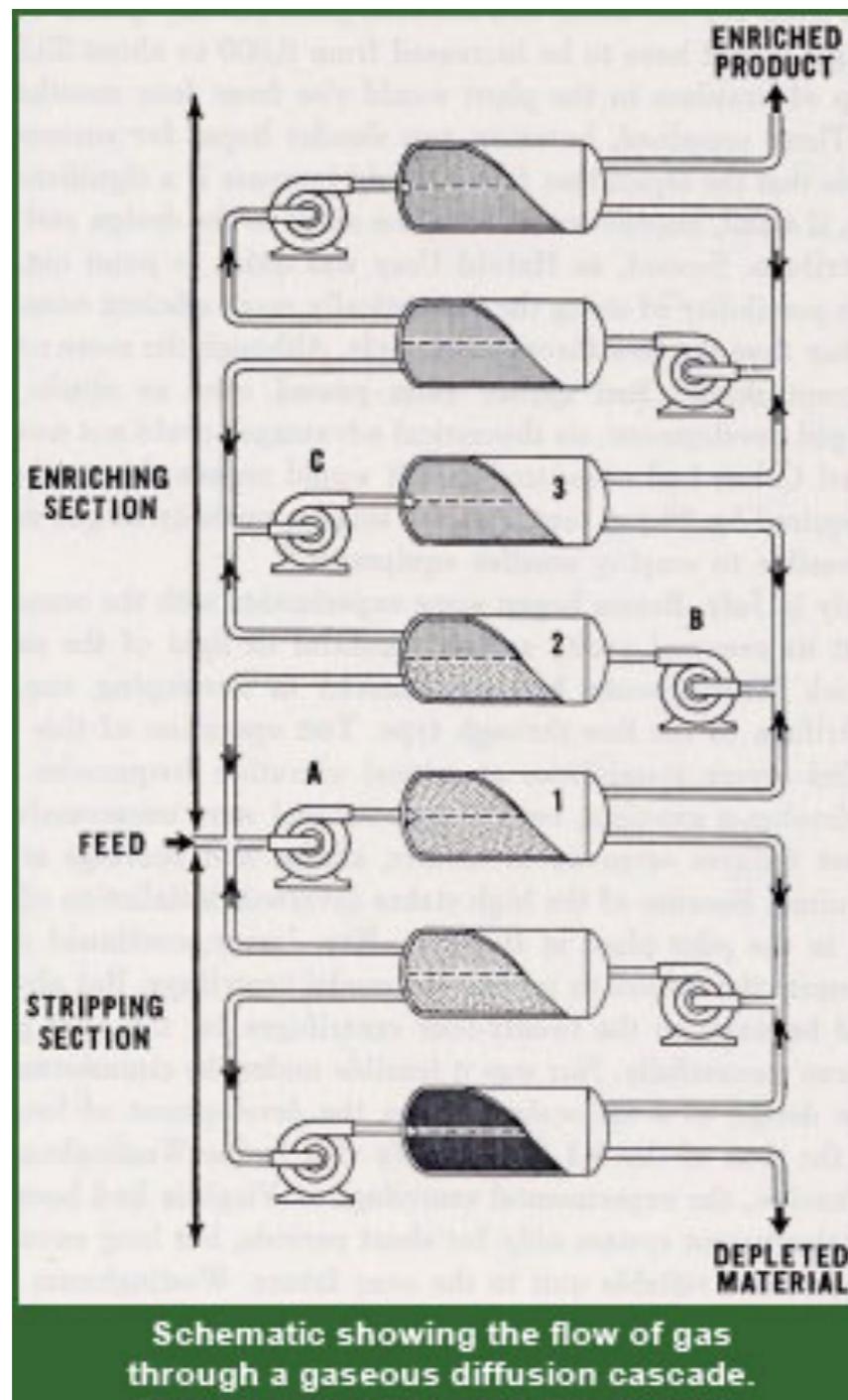
Legge di diffusione dei gas

- $\frac{1}{2} m_1 \langle v_1 \rangle^2 = \frac{1}{2} m_2 \langle v_2 \rangle^2$
- $m_1/m_2 = \langle v_2 \rangle^2 / \langle v_1 \rangle^2$
- Facendo diffondere miscele di gas attraverso dei fori possiamo separare i gas in base alla massa molecolare.



Separazione

$^{235}\text{UF}_6$ / $^{238}\text{UF}_6$



Ultracentrifuga

