

## CAPITOLO 11

### IL MODELLO CINETICO DEI GAS E L'ENERGIA INTERNA

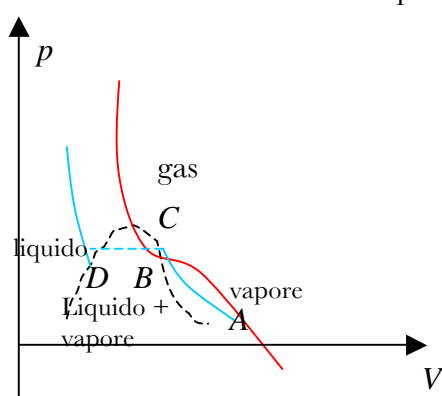
#### 11.1 Il modello cinetico dei gas

Immaginiamo che i corpuscoli che costituiscono il gas, siano come punti materiali capaci di interagire tra loro solo attraverso urti (gas *rarefatto*). Sono di Maxwell (1866) e Boltzmann (1872) i maggiori contributi allo sviluppo del modello cinetico dei gas, che, di fatto, ha preceduto la scoperta della struttura atomica della materia.

Al riguardo occorre precisare che in chimica l'ipotesi atomica si era affermata fin dalla metà dell'800, grazie ai lavori di Dalton e di Avogadro; a quest'ultimo si deve l'introduzione del cosiddetto *numero di Avogadro*, che lega aspetti microscopici e macroscopici della materia.

#### Le proprietà degli aeriformi

Gli aeriformi sono sostanze che non hanno forma né volume proprio, e che si diffondono su tutto il volume di cui possono disporre. Si parla di *gas* quando gli aeriformi hanno una temperatura superiore alla cosiddetta *temperatura critica* e, a differenza dei *vapori*, aeriformi a temperatura inferiore a quella critica, non possono essere ridotti allo stato liquido o solido per sola compressione.



#### 11.2 L'equazione di stato dei gas ideali

Ricordiamo la legge di **Boyle e Mariotte**, secondo cui a temperatura costante la pressione ed il volume di un gas, racchiuso all'interno di un cilindro dotato di un pistone mobile, sono tra loro inversamente proporzionali:

$$PV = \text{const.}$$

Se teniamo conto anche della temperatura, nel cosiddetto *limite delle basse pressioni*, la relazione che lega queste grandezze fisiche è la cosiddetta **equazione di stato dei gas ideali**:

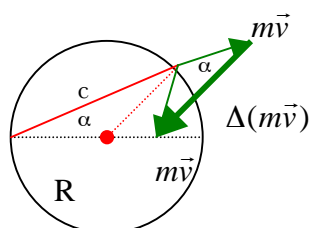
$$PV = NkT = nRT,$$

dove  $N$  è il numero delle molecole,  $k$  è la *costante di Boltzmann*  $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ ,  $n = \frac{N}{N_A}$  è il

numero di **moli** (la mole è la *quantità di sostanza di un sistema che contiene tante entità molecolari quante ne contengono 0.012 kg di carbonio-12*,  $N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  è la **costante di Avogadro**, cioè il numero di molecole in una mole),  $R$  è la **costante dei gas**  $R = 8.31 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .

Vediamo come può essere dedotta questa relazione tra le proprietà microscopiche del moto delle molecole del gas (energia cinetica), e quelle macroscopiche (temperatura).

Consideriamo un contenitore sferico di raggio  $R$  contenente  $N$  molecole di gas a bassa densità, in modo tale che le collisioni tra le molecole possono essere trascurate. Assumiamo inoltre che gli urti delle molecole con la superficie interna del contenitore siano perfettamente elastici, in modo tale che l'energia cinetica si conservi.



Osservando la figura possiamo notare la relazione tra corda, raggio, quantità di moto e variazione della quantità di moto:

$$\frac{\Delta(mv)}{mv} = \frac{c}{R} = \frac{2R \cos \alpha}{R} \Rightarrow \Delta(mv) = 2mv \cos \alpha.$$

Ora, se teniamo conto che l'intervallo di tempo tra un urto con la parete interna ed un altro è  $\Delta t = \frac{c}{v}$ , dalla seconda legge della dinamica formulata in termini di variazione della quantità di moto, deduciamo il *valore medio* della forza esercitata da ogni singola molecola

$$\bar{F} = \frac{\Delta(mv)}{\Delta t} = \frac{2m\bar{v} \cos \alpha}{\frac{c}{\bar{v}}} = \frac{m\bar{v}^2}{R}.$$

Dalla definizione di *pressione* (forza per unità di superficie) otteniamo la relazione che stavamo cercando:

$$p = \frac{N\bar{F}}{A} = \frac{Nm\bar{v}^2}{4\pi R^2 \cdot R} = \frac{Nm\bar{v}^2}{3V} \Rightarrow pV = \frac{Nm\bar{v}^2}{3} = NkT = nRT$$

$$E_c = \frac{Nm\bar{v}^2}{2} \Rightarrow E_c = \frac{3}{2}NkT$$

Un'interessante conseguenza dell'interpretazione della temperatura sopra esposta è rappresentata dalla possibilità di determinare la velocità quadratica media delle molecole:

$(v^2)_{media} = \frac{3}{m}kT = \frac{3N_A kT}{N_A m} = \frac{3RT}{M}$ , dove M è la massa molecolare (la massa di una mole di gas). Si giunge

infine a  $\bar{v} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$ , dove la prima uguaglianza si applica quando è nota la massa di una molecola, mentre la seconda quando è nota la massa di una mole.

### La mancanza di atmosfera sulla luna

Com'è noto dallo studio della gravitazione, la *velocità di fuga* di un corpo (nella fattispecie di una molecola di gas costituente l'atmosfera, ovvero ossigeno e azoto) si calcola applicando il principio di conservazione dell'energia tra quando il corpo si trova sulla Luna ( $E = U + K = -\frac{GM_L m}{R_L} + \frac{1}{2}mv^2$ ) e

quando questo è giunto a distanza "infinita" dalla Luna, con velocità nulla

( $E = U + K = -\frac{GM_L m}{\infty} + \frac{1}{2}m \cdot 0^2 = 0$ ). Uguagliando queste due espressioni otteniamo:

$$v = \sqrt{\frac{2GM_L}{R_L}} = \sqrt{2g_L R_L} \cong 2,4 \frac{km}{s}.$$

Ora, seguendo il criterio che le molecole sfuggirebbero se la velocità quadratica media fosse maggiore di 1/6 della velocità di fuga (nel caso della luna  $0,4 km/s$ ), essendo la velocità quadratica

media di un atomo di ossigeno alla temperatura di 273 K pari a circa  $\bar{v} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = 0,6 km/s$ , ecco spiegato il motivo per cui, sulla luna, non può esserci atmosfera.

### Problemi

1. Si dimostri che l'equazione di stato dei gas perfetti può essere scritta nella forma  $P = \rho \frac{RT}{M}$  dove  $\rho$  è la densità del gas e M è la sua massa molecolare. Si calcoli la densità dell'aria  $M = 29,0 g/mol$  alla pressione di un'atmosfera e la temperatura di 273K.
2. Un pneumatico di automobile viene gonfiato alla pressione relativa di 200 kPa quando la temperatura ambiente è 20°C. Dopo che l'automobile ha viaggiato ad alta velocità, la temperatura del pneumatico è salita a 50°C. (a) Supponendo che il volume del pneumatico

- non sia cambiato, si trovi la nuova pressione relativa dell'aria contenuta in esso, supponendo che l'aria sia un gas perfetto. (b) Si calcoli la pressione relativa se il pneumatico si espande in modo che il volume aumenti del 10%.
3. Un contenitore cilindrico con il raggio di 2,5cm e l'altezza di 20cm è aperto alla sommità; esso contiene aria alla pressione di 1 atm. Si inserisce un pistone a perfetta tenuta che ha la massa di 1,2kg e viene gradualmente abbassato finché l'aumentata pressione del contenitore non equilibra il peso del pistone. (a) Qual è la forza esercitata sulla sommità del pistone a causa della pressione atmosferica? (b) Qual è la forza che dev'essere esercitata dal gas nel contenitore al di sotto del pistone per tenerlo in equilibrio? Qual è la pressione nel contenitore? (c) Supponendo che la temperatura del gas nel contenitore resti costante, qual è l'altezza della posizione di equilibrio del pistone?
4. Si dimostri che la velocità quadratica media delle molecole di un gas è data da  $v_{qm} = \sqrt{3p/\rho}$ , dove  $\rho$  è la densità del gas e  $p$  è la pressione. Si trovi la velocità quadratica media delle molecole del gas se la densità del gas è 3,5 g/l e la pressione è 300 kPa.
5. La velocità di fuga su Marte è 5,0 km/s, e la temperatura tipica alla sua superficie è 0°C. Si calcoli la velocità quadratica media per  $H_2; O_2; CO_2$  a questa temperatura e si valuti la possibilità che questi gas esistano nell'atmosfera di Marte (si usi il criterio che tutte queste molecole sarebbero sfuggite se la velocità quadratica media fosse maggiore di 1/6 della velocità di fuga).
6. Una massa di gas ideale subisce una trasformazione a pressione costante, che fa passare la temperatura da 20 °C a 40 °C. Se il volume finale è 21 cm<sup>3</sup>, quant'era quello iniziale?
7. Si stimi il numero di molecole di un gas ideale contenute in un recipiente di 2l, alla temperatura ambiente (20°C), ed alla pressione di 3atm.
8. Da un sommergibile che si trova ad una certa profondità, esce una bolla d'aria che, una volta prossima alla superficie, ha un volume 11 volte maggiore di quello all'atto della fuoriuscita. Qual è la profondità a cui si trova il sommergibile?
9. La massa di 135g di gas ideale è contenuta in un recipiente da 20l, ad una pressione pari a 80 volte quella atmosferica, ed alla temperatura di 16°C. Di quale gas si tratta?

## Soluzioni

1. L'equazione di stato dei gas perfetti è  $p = \frac{nRT}{V} = \frac{\rho}{m} nRT = \rho \frac{nRT}{nM} = \rho \frac{RT}{M}$ . Si sfrutta l'equazione trovata al punto precedente:  $\rho = \frac{MP}{RT} = 1,295 \text{ kg/m}^3$ .
2. (a) Un pneumatico sgonfio si trova alla pressione atmosferica. Quando viene gonfiato il manometro segna la pressione *relativa* (quando si collega la pompa alla valvola la lancetta del manometro è ferma sullo zero, pur essendoci nel pneumatico la pressione di una atmosfera, ovvero 100 kPa). Per risolvere il problema occorre quindi riferirci alla somma della pressione atmosferica e di quella relativa, che prende il nome di pressione *assoluta*. Dall'equazione di stato dei gas perfetti, supponendo il volume costante ed il pneumatico privo di perdite risulta  $\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_1}{T_2} \Rightarrow P_2 = P_{rel2} + P_{atm} = \frac{T_2}{T_1} (P_{rel1} + P_{atm}) \Rightarrow P_{rel2} = \frac{T_2}{T_1} (P_{rel1} + P_{atm}) - P_{atm} = 231 \text{ kPa}$ .
- (b) In questo caso l'aumento percentuale del volume porta ad una modifica dell'equazione precedente del tipo:
 
$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 (1,1) V_1}{T_2} \Rightarrow P_2 = P_{rel2} + P_{atm} = \frac{T_2}{(1,1) T_1} (P_{rel1} + P_{atm}) \Rightarrow$$

$$P_{rel2} = \frac{T_2}{(1,1) T_1} (P_{rel1} + P_{atm}) - P_{atm} = 201 \text{ kPa}$$
- 3.
- (a)  $F = P_{atm} \cdot \pi r^2 = 199 \text{ N}$ .

$$F_{gas} = F_{atm} + mg = 199N + 12N = 211N$$

$$(b) \quad P_{gas} = F_{gas} / \pi r^2 = 1,06 atm$$

(c) Si ha equilibrio, nel caso in cui la temperatura è costante, quando

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 \Rightarrow P_{atm} \pi r^2 h = P_{gas} \pi r^2 h_2 \Rightarrow h_2 = 18,9 cm.$$

4. L'interpretazione della temperatura in termini di energia cinetica  $E_c = \frac{Nm\bar{v}^2}{2} \Rightarrow E_c = \frac{3}{2} NkT$  permette di determinare la velocità quadratica media delle molecole:

$$(v^2)_{media} = \frac{3}{m} kT = \frac{3N_A kT}{N_A m} = \frac{3RT}{M}, \text{ dove } M \text{ è la massa molecolare (la massa di una mole di gas). Si}$$

giunge quindi alla relazione  $\bar{v} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$  da cui, ricordando che  $P = \rho \frac{RT}{M}$ , segue la relazione

$$\text{cercata } v_{qm} = \sqrt{3p/\rho}. \quad v_{qm} = \sqrt{3p/\rho} = \sqrt{\frac{3 \cdot 3 \cdot 10^5 Pa}{3,5 kg/m^3}} = 507 m/s.$$

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = H_2 : 1,8 \frac{km}{s} > 0,8 \frac{km}{s} ; O_2 : 0,5 \frac{km}{s} < 0,8 \frac{km}{s}$$

$$5. \quad CO_2 : 0,4 \frac{km}{s} < 0,8 \frac{km}{s}$$

6. Si scrivono le equazioni di stato all'inizio ed alla fine della trasformazione:

$$\begin{cases} P_i V_i = nRT_i \\ P_f V_f = nRT_f \end{cases} \Rightarrow V_i = \frac{T_i}{T_f} V_f = \frac{293}{313} 21 cm^3 = 20 cm^3.$$

$$7. \quad n = N_A n = N_A \frac{PV}{RT} = 1,48 \cdot 10^{23}.$$

8. Trattando l'aria come un gas perfetto, ed assumendo per l'acqua la densità di  $10^3 kg \cdot m^{-3}$ , dall'equazione di stato dei gas perfetti, e dalla legge di Stevino, segue:

$$(P_{atm} + \rho_{H_2O} gh) V_h = P_{atm} V_0 = P_{atm} 11 V_h \Rightarrow h = \frac{(11-1)P_{atm}}{\rho_{H_2O} g} = 100 m.$$

$$9. \quad \text{Si calcola la massa molare del gas: } M = \frac{m}{n} = \frac{mRT}{PV} = 2,0 g. \text{ E' idrogeno.}$$

### 11.3 L'energia interna

Abbiamo visto che, in meccanica, le forze agenti su un sistema isolato possono essere suddivise in *conservative* e *dissipative*, in base al lavoro che queste compiono. Il lavoro compiuto dalle forze dissipative, quali le forze d'attrito, le forze viscosi, e le forze di deformazione anelastica, comporta una *diminuzione* dell'energia meccanica, di facile valutazione, ma di difficile interpretazione. L'ipotesi termodinamica, è che il lavoro compiuto dalle forze dissipative (lavoro *macroscopico*) si trasformi in lavoro necessario per vincere le forze di interazione tra molecole, permettendo a quest'ultime di muoversi relativamente tra loro (lavoro *microscopico*).

Il lavoro delle forze dissipative porta quindi una variazione dell'energia potenziale e cinetica delle molecole che costituiscono il corpo, la cosiddetta *energia interna*.

Questa interpretazione suggerisce una formulazione più generale del *principio di conservazione dell'energia*: in un sistema termicamente isolato (che non scambia energia interna con altri corpi) è costante la somma dell'energia meccanica e dell'energia interna.

La verifica sperimentale più celebre fu condotta da Joule nel 1845 utilizzando il cosiddetto "Mulinello di Joule", un dispositivo del tutto simile a quello riportato in figura

([www.pcfarina.eng.unipr.it](http://www.pcfarina.eng.unipr.it)), consistente in un cilindro termicamente isolato, all'interno del quale è contenuta acqua che viene "agitata" da un sistema di pale poste in rotazione dalle due masse esterne, che scendono per effetto della forza di gravità (forza esterna che compie lavoro sull'acqua, in isolamento termico con il resto dell'ambiente).

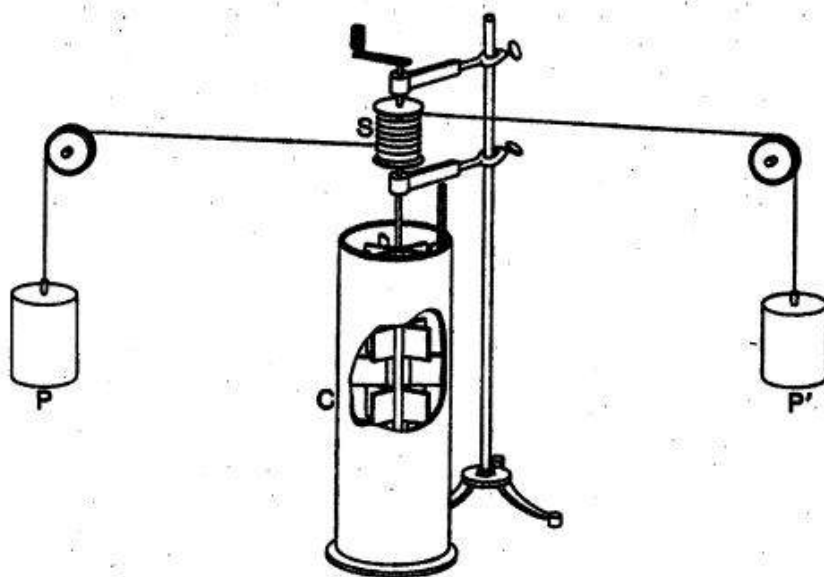


Fig. 6 : Calorimetro usato da Joule

Il lavoro compiuto dalle forze esterne sull'acqua, può essere quantificato come la differenza tra l'energia meccanica iniziale e quella finale, dopo che le masse sono scese di una quota  $h$ :

$$L_{est} = 2(mgh - K)$$

dove, al solito,  $K$  è l'energia cinetica finale, e  $m$  il valore delle due masse. L'ipotesi di Joule si fonda sulla considerazione che, almeno in linea di principio, il lavoro compiuto possa essere, in tutto o in parte, speso a sua volta per compiere lavoro, il cosiddetto *lavoro restituito*. La differenza tra il lavoro compiuto dalle forze esterne e quello restituito, in un sistema termicamente isolato, costituisce quindi la *variazione dell'energia interna*:

$$\Delta U = L_{est} - L_{res}.$$

Sempre per via sperimentale è stata osservata un'importante proprietà dell'energia interna, quella di essere una *funzione di stato*, che dipende cioè, dagli stati iniziali e finali e non dal tipo di trasformazione avvenuta, al pari di grandezze quali la pressione, il volume o la temperatura.

Nel caso particolare di un gas ideale monoatomico, l'energia interna (grandezza microscopica) può essere messa in relazione quantitativa con la temperatura (grandezza macroscopica), sfruttando il modello cinetico dei gas.

Infatti, la rarefazione del gas ideale rende trascurabili le interazioni tra molecole e, di conseguenza, ogni forma di energia potenziale interna. Per quanto riguarda l'energia cinetica, essendo il gas *monoatomico*, non si ha alcuna componente rotazionale, quindi l'energia cinetica delle singole molecole è tutta di tipo traslazionale. L'energia interna è quindi tutta di tipo cinetico traslazionale:

$$U = \frac{3}{2} NkT = \frac{3}{2} nRT.$$

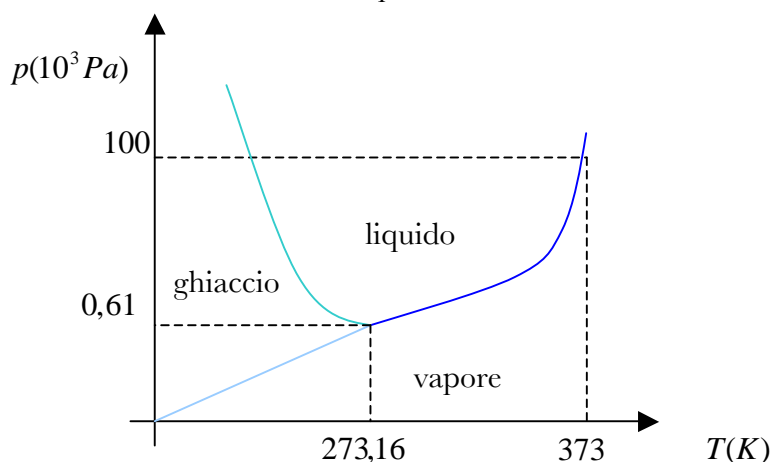
Questa relazione può, all'occorrenza, essere espressa anche in altri termini in virtù delle relazioni

$$\text{tra le grandezze fisiche coinvolte: } U = \frac{3}{2} NkT = \frac{3}{2} \frac{N}{N_0} RT = \frac{3}{2} nRT = \frac{3}{2} \frac{m}{M} RT.$$

### 11.3 Approfondimento: il punto triplo e la curva di ebollizione dell'acqua

E' noto che alla pressione atmosferica l'acqua bolle alla temperatura di 100°C (373K). Si verifica sperimentalmente (mettendo un bicchiere d'acqua all'interno di una campana di vetro da cui viene

aspirata l'aria) che l'acqua bolle a temperatura ambiente se la pressione è sufficientemente bassa. Continuando ad aspirare l'aria dalla campana di vetro arriviamo ad un punto in cui coesistono acqua allo stato liquido, ghiaccio e vapore. E' il cosiddetto *punto triplo*. Ora, la coesistenza tra liquido e vapore nel processo di ebollizione è piuttosto naturale. Meno "naturale" è la spiegazione del fenomeno per cui si giunge alla solidificazione dell'acqua. La spiegazione risiede nel fatto che, in assenza di un apporto di energia dall'esterno il processo di ebollizione, conseguente all'abbassamento di pressione, avviene a spese dell'*energia interna* dell'acqua. Di conseguenza, per temperature o pressioni inferiori a quelle corrispondenti al punto triplo non può esistere acqua allo stato liquido: se diminuisce la pressione, si può assistere al fenomeno della *sublimazione*, con il quale il ghiaccio si trasforma direttamente in vapore. Il punto triplo dell'acqua si trova ad una pressione di  $0,6117 \cdot 10^3 \text{ Pa}$  ed una temperatura di  $273,16 \text{ K} = 0,01^\circ \text{C}$ .



#### 11.4 Approfondimento: l'equazione di Van der Waals e le isoterme liquido-vapore

L'equazione di Van der Waals è un'equazione di stato che descrive il comportamento dei gas reali, in un intervallo di pressioni più ampio di quello in cui è valida l'equazione di stato dei gas perfetti. Questa nuova equazione di stato è "modellata" su quella nota:

$$pV = NkT$$

$$p = \frac{NkT}{V - Nb}$$

$$p = \frac{NkT}{V - Nb} - a \left( \frac{N}{V} \right)^2,$$

$$\left( p + a \left( \frac{N}{V} \right)^2 \right) \cdot (V - Nb) = NkT$$

dove  $b$  è una costante proporzionale al volume di una molecola, e  $a \left( \frac{N}{V} \right)^2$  è un termine di

correzione della pressione, dovuto al fatto che questa è diminuita per effetto dell'interazione tra le molecole. Ogni molecola, infatti, interagisce con ciascuna delle  $N-1$  molecole, per un "effetto totale" di  $N(N-1) \approx N^2$ . In base a questo ragionamento, Van der Waals diminuisce la pressione di un

termine proporzionale a  $\left( \frac{N}{V} \right)^2$ . Le costanti di van der Waals sono determinate sperimentalmente e

sono dell'ordine rispettivamente di  $a \approx 10^{-50} - 10^{-48} \text{ Pa} \cdot \text{m}^6$  e  $b \approx 10^{-29} \text{ m}^3$ .

E' bene notare che per volumi grandi i due termini introdotti sono trascurabili e tornano le condizioni in cui è valida l'equazione di stato dei gas perfetti.

Nel caso di una sostanza reale, le curve isoterme di  $p$  in funzione di  $V$  sono ben descritte dall'equazione di Van der Waals, finché ci manteniamo al di sopra di una temperatura critica  $T_c$ . Per capire cosa succede ad una sostanza gassosa nella realtà, consideriamo un gas che si trova ad una temperatura inferiore a quella critica (A) ed iniziamo a comprimerlo isotermicamente. Ad un certo punto (B) la pressione smette di crescere e il gas inizia a liquefarsi. Da questo punto fino al punto (D) l'equazione di Van der Waals non è più valida: si ha coesistenza di gas e di liquido e la pressione a cui siamo giunti prende il nome di pressione (o tensione) di vapore. Dal punto (D) al punto (E) il gas è tutto allo stato liquido, e servono pressioni molto grandi per ridurne ulteriormente il volume.

