

◦ Teoria Cinetica dei Gas:

Alcune delle proprietà ^{termodinamiche dei gas} viste fin ora possono essere derivate e/o studiate considerando le proprietà microscopiche dei gas.

Per questa trattazione consideriamo:

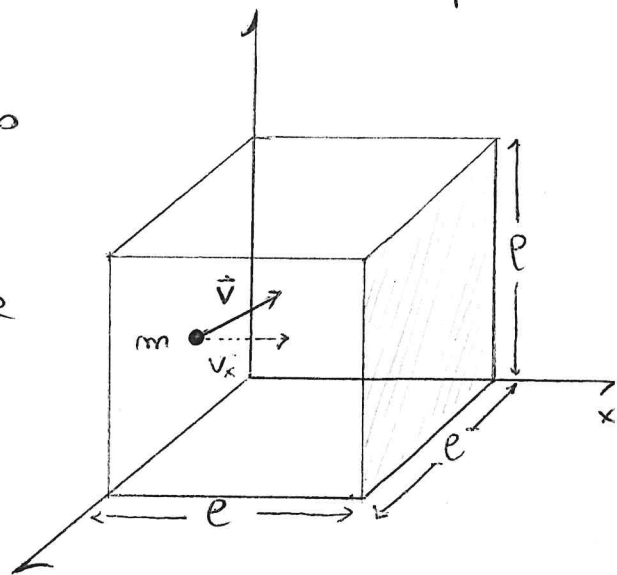
- i) gas costituito da molecole uguali, in moto continuo e disordinato
- ii) gli urti tra molecole e tra molecole e pareti sono elastici
- iii) Non sono presenti forze intermolecolari (se non durante gli urti)
- iv) Le dimensioni delle molecole sono molto inferiori rispetto alla distanza media tra particelle

→ Calcoliamo la pressione esercitata dal gas su una parete ^{di un recipiente cubico} V :

Data una particella di massa m e velocità $\vec{v} = v_x \hat{u}_x + v_y \hat{u}_y + v_z \hat{u}_z$, nell'urto elastico con la parete di destra, la sua componente x della velocità si inverte, trasmettendo alla parete un impulso pari alla variazione di quantità di moto:

$$\bullet \Delta q_x = (-mv_x) - (mv_x) = -2mv_x$$

$$\bullet I_x = -\Delta q_x = 2mv_x$$



Nota: Durante il suo percorso la molecola può scontrarsi con un'altra molecola e venire deviata, tuttavia a causa del moto caotico, per una particella che "perde" la componente v_x , ce n'è un'altra, che a seguito di un urto, acquista tale componente v_x , rendendo comunque valida la nostra trattazione.

Nota:
In generale la media aritmetica di una quantità è data da:

$$\bar{X} = \frac{x_1 + \dots + x_N}{N} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i$$

Nel nostro caso la quantità in esame è la velocità al quadrato, da cui il nome velocità quadratica media.

→ La particella colpirà nuovamente la parete di destra dopo aver attraversato 2 volte il recipiente. (1 volta per arrivare alla parete di sinistra, e poi per tornare indietro).

Il tempo che intercorre tra due urti ^{con la parete destra} sarà:

$$\Delta t = 2l / v_x$$

La forza ^{media} esercitata dalla particella sulla parete sarà dunque:

$$F_x = \frac{\Delta q_x}{\Delta t} = \frac{2mv_x}{2l/v_x} = \frac{mv_x^2}{l}$$

La forza risultante sulla parete sarà data dalla somma delle forze esercitate dalle singole particelle:

$$F_x^{\text{Tot}} = \sum_i^N F_{x,i} = \frac{m}{l} \sum_i^N v_{x,i}^2 \quad \text{con } N = \text{Numero totale particelle nella scatola}$$

e la pressione:

$$p = \frac{F_x^{\text{Tot}}}{e^2} = \frac{1}{e^3} m \sum_i^N v_{x,i}^2 = \frac{m}{V} \sum_i^N v_{x,i}^2 =$$

Inteso lungo la parete x ← e^2 → superficie parete e^3 ↓ Volume recipiente

$$= \frac{mN}{V} \frac{1}{N} \sum_i^N v_x^2 = \frac{mN}{V} \overline{v_x^2}$$

↓
Velocità quadratica Media lungo l'asse x

Nota:

Come prima avremo che l'energia cinetica media sarà:

$$\overline{E_k} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m v_i^2 = \frac{1}{2} m \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_i^2 = \frac{1}{2} m \overline{v^2}$$

Per ogni molecola avremo che:

$$\overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (v_{x_i}^2 + v_{y_i}^2 + v_{z_i}^2)$$

→ Se il moto è disordinato (come abbiamo assunto) non c'è nessuna direzione preferenziale, e quindi i valori quadratici medi $\overline{v_x^2}$, $\overline{v_y^2}$ e $\overline{v_z^2}$ sono uguali tra loro:

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \frac{1}{3} \overline{v^2}$$

Dunque la pressione su una parete sarà:

$$i) \quad p = \frac{Nm}{V} \frac{\overline{v^2}}{3} \quad \left(\text{Equazione di Joule-Clausius-Kronig} \right)$$

→ Il risultato è generale e si estende a contenitori di forma qualunque.

Definendo l'energia cinetica media di traslazione delle molecole $\overline{E_k} = \frac{1}{2} m \overline{v^2}$, l'equazione i) diviene:

$$ii) \quad pV = \frac{2}{3} N \overline{E_k}$$

→ dall'altra parte per un gas ideale vale $pV = nRT$.
 Equagliamentando quest'ultima a ii) otteniamo:

$$\frac{2}{3} N \bar{E}_k = nRT \quad ; \quad \bar{E}_k = \frac{3}{2} \frac{n}{N} RT = \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} T \quad \text{ovvero:}$$

k_B

iii) $\bar{E}_k = \frac{3}{2} k_B T$ Energia Cinetica Media
 Traslazionale di una
 molecola di gas ideale

→ Abbiamo dunque trovato un'interpretazione a livello microscopico della temperatura; essa è proporzionale all'energia cinetica media delle molecole; ovvero la temperatura da una misura dell'energia cinetica traslazionale media delle particelle e dunque della loro velocità quadratica media.

Uguagliando la definizione di \bar{E}_k a iii) otteniamo infatti:

$$iv) \quad \bar{v} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

$M \rightarrow$ massa mole

Velocità quadratica
 media per un gas
 ideale

→ \bar{v} è strettamente legata alla velocità del suono in un gas. Un'onda acustica si propaga nel gas per mezzo di collisioni tra molecole. Quindi l'onda non può propagarsi più velocemente della velocità media con cui si muovono le particelle.

Esempio: Pressione esercitata da un fascio di molecole di H_2 .

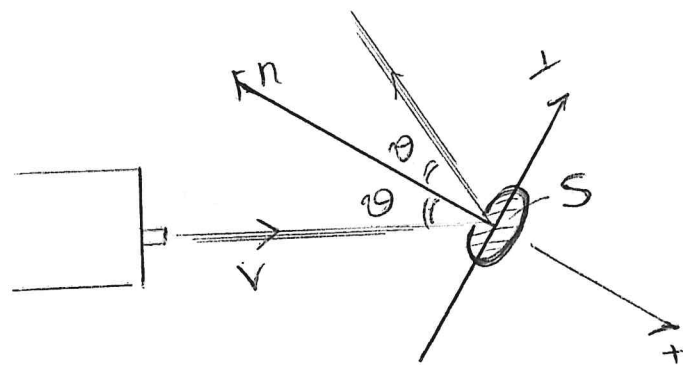
$$\theta = 55^\circ$$

$$V = 1 \text{ km/s} = 10^3 \text{ m/s}$$

$$m_{H_2} = 3,3 \cdot 10^{-24} \text{ kg} = 3,3 \cdot 10^{-24} \text{ kg}$$

$$S = 2,0 \text{ cm}^2 = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$$

$$f_{urti} = 10^{23} \text{ s}^{-1}$$



Calcolare la pressione esercitata dal fascio di molecole sul bersaglio:

• Per 1 molecola l'impulso trasmesso al bersaglio è:

$$\Delta q_x = (-mv \cos \theta) - mv \cos \theta = -2mv \cos \theta \rightarrow \text{Variazione quantità di moto in seguito all'urto (Elastico)}$$

$$I_x = -\Delta q_x = 2mv \cos \theta = F_x \Delta t \quad \text{durata urto} = 1/f$$

La forza esercitata dal fascio di particelle sarà dunque

$$\bar{F}_x = I_x / \Delta t = 2mv \cos \theta f$$

E la pressione sul bersaglio:

$$p = \frac{\bar{F}_x}{S} = \frac{2mv \cos \theta f}{S} = 1,9 \cdot 10^3 \text{ Pa}$$

Esempio: E_k evaporazione H_2O

$$T_{H_2O} = 32^\circ C$$

$$\lambda_{H_2O}^{evop} = 2256 \text{ kJ/kg} \cdot (539 \text{ cal/g})$$

i) \rightarrow Calcolare l'energia ~~cinetica~~ ^{media \bar{E}} cinetica ~~traslazionale~~ delle molecole che evaporano?

ii) \rightarrow Come si rapporta \bar{E} rispetto all'energia cinetica media delle molecole d'acqua?

i) Assumiamo che tutte le molecole che evaporano hanno la stessa energia; ovvero, calcoliamo il valor medio dell'energia cinetica posseduta dalle molecole che evaporano:

$$E = \lambda_{H_2O}^{evop} / N \quad \text{con } N \text{ numero di molecole in un kg di } H_2O$$

\rightarrow Energia "ossorbita" dalle molecole per kg per evaporare

$$N = \frac{N_A}{M} = \frac{N_A}{\text{massa mole (kg/mol)}} = \frac{6,02 \cdot 10^{+23} \text{ mol}^{-1}}{18 \cdot 10^{-3} \text{ [kg/mol]}} = 3,34 \cdot 10^{25} \text{ kg}^{-1}$$

molecole in una mole $\begin{matrix} H & & H & & O \\ (10^{-3} & + & 10^{-3} & + & 16 \cdot 10^{-3}) \end{matrix}$

$$E = \frac{2256 \cdot 10^3 \text{ J/kg}}{3,34 \cdot 10^{25} \text{ kg}^{-1}} = 6,77 \cdot 10^{-20} \text{ J}$$

ii) Assumiamo che \bar{E}_k dell'acqua liquida possa calcolarsi come $\frac{3}{2} k_B T$:

$$\bar{E}_k^{H_2O} = \frac{3}{2} k_B \underbrace{(32 + 273,15)}_{T[K]} = 6,32 \cdot 10^{-21} \text{ J}$$

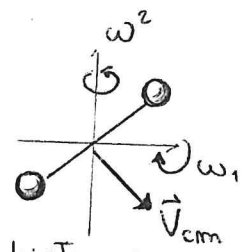
$$E / \bar{E}_k^{H_2O} \approx 10$$

◦ Equipartizione dell'energia:

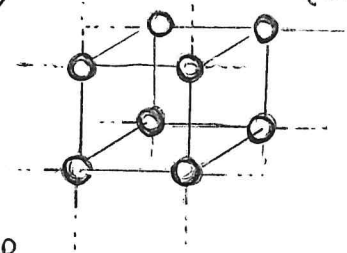
◦ A seconda della struttura molecolare di un gas, le molecole possono "muoversi", o immagazzinare energia in diversi modi. Il numero di modi indipendenti con cui la molecola può immagazzinare energia corrisponde ai Gradi di Libertà della molecola.



a) monoatomico (3 g.d.l.)



b) biatomico (5 g.d.l.)



c) Solido Cristallino (6 g.d.l.)

- e.g. Gas monoatomico ha 3 g.d.l., corrispondenti ai 3 assi (indipendenti) lungo cui può muoversi.
- Gas biatomico, in cui due atomi sono vincolati a stare ad una certa distanza, avrà 5 g.d.l.: 3 g.d.l. per il centro di massa + 2 g.d.l. legati al moto rotazionale della molecola intorno ai 2 assi perpendicolari all'asse che congiunge gli atomi.
- Solido Cristallino, costituito da atomi distribuiti con regolarità nello spazio che oscillano attorno alle loro posizioni di equilibrio, ha 6 g.d.l.: 3 g.d.l. per il modo traslazionale + 3 g.d.l. legati alle forze elastiche tra atomi.

→ All'equilibrio^{Termico} è ragionevole supporre che l'energia Totale della molecola sia equipartita tra i diversi gradi di libertà, ovvero modi in cui la molecola può accumulare energia.

Pertanto, per un sistema con "e" gradi di libertà avremo:

$$\bar{E}_k = \frac{e}{2} k_B T \quad (\text{Equipartizione dell'energia})$$

Ovvero ad ogni grado di libertà è associata un'energia media pari a $\frac{1}{2} k_B T$.

Per un gas ideale l'energia cinetica media delle molecole sono l'unica forma di energia interna, U. Uguagliando dunque le equazioni per U e \bar{E}_k si ottiene:

$$U = m c_v T = N \frac{e}{2} k_B T = \frac{e}{2} m R T \Rightarrow$$

$$\Rightarrow c_v = \frac{e}{2} R$$

Calore Specifico
Molare a
Volume
Costante

→ Molecole
Monatomiche
(e=3)

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

$$(c_p = \frac{5}{2} R)$$

usando $c_p - c_v = R$

→ Molecole
Biatomiche
(e=5)

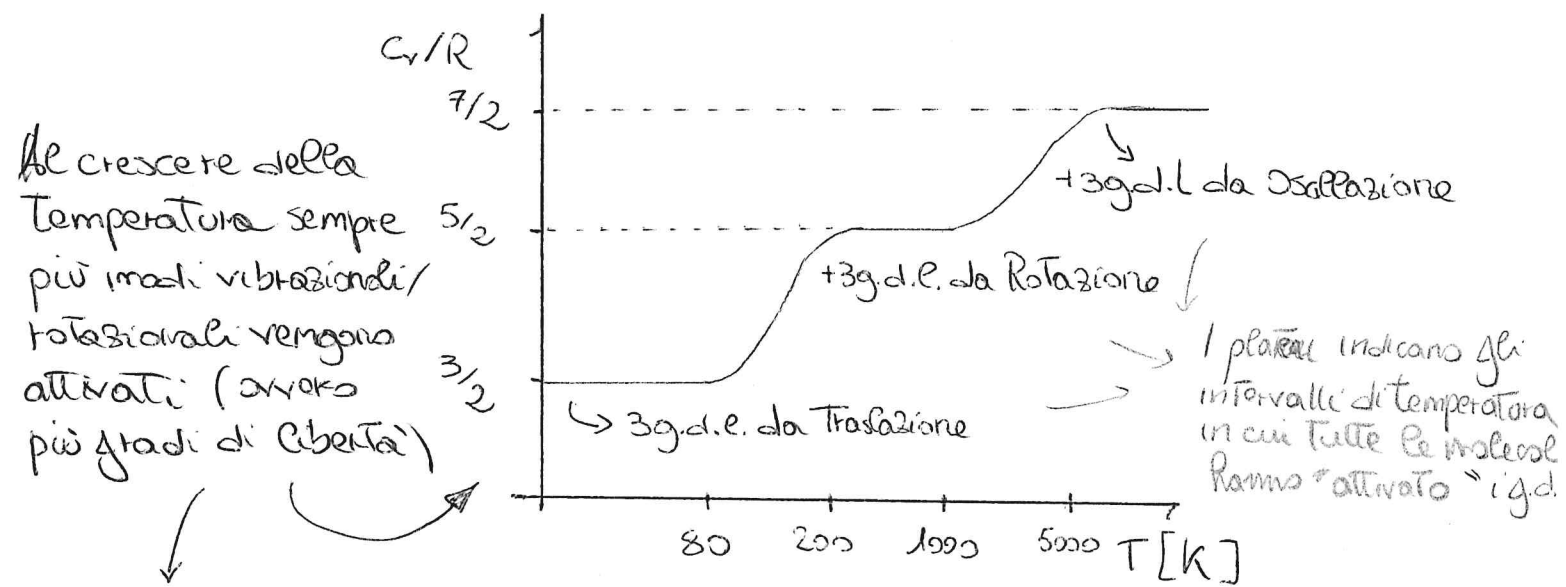
$$c_v = \frac{5}{2} R$$

$$(c_p = \frac{7}{2} R)$$

→ Sperimentalmente si verifica che la relazione e' (spesso) valida per gas mono- e biatomici, ma non (sempre) per molecole poliatomiche.

Il modello può essere "rifinito" includendo nei g.d.l. l'energia immagazzinata sotto forma di oscillazioni molecolari, e la Teoria quantistica, che definisce l'energia minima necessaria ad una molecola per "sbloccare" diversi g.d.l.

e.g. l'idrogeno gassoso (biatomico)



Esempio: Gas biatomico

Un gas biatomico assorbe il calore Q a $p = \text{cost.}$

Assumendo che ~~il~~ ~~gas~~ le molecole di gas ruotino ma non oscillino calcolare:

(c) variazione energia interna
(c) variazione energia cinetica nel moto traslazionale e rotazionale:

$$i) \quad p = \text{cost} \Rightarrow Q = m c_p \Delta T$$

$$C_v = \frac{5}{2} R \text{ (biatomico)} \rightarrow C_p = C_v + R = \frac{7}{2} R \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta T = Q / \frac{7}{2} m R \\ \Delta T = Q / \frac{7}{2} m R \end{array} \right.$$

$$\Delta U = m C_v \Delta T = m C_v Q \frac{2}{7 m R} = m \frac{5}{2} R Q \frac{2}{7 m R} = \frac{5}{7} Q$$

\rightarrow Restante $\frac{2}{7} Q$ speso in lavoro per espandere il gas

ii) L'energia interna è equipartita tra i diversi gradi di libertà delle molecole:

$$5 \text{ g.d.l.} = \del{5} 3 \text{ g.d.l. (trasl.)} + 2 \text{ g.d.l. (rot.)}$$

$$\cdot \Delta E_{\text{tras}} = \frac{3}{5} \Delta E_K = \frac{3}{5} \Delta U = \frac{3}{7} Q$$

$$\cdot \Delta E_{\text{rot}} = \frac{2}{5} \Delta E_K = \frac{2}{7} Q$$

