

Teoria Cinetica 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

Teoria Cinetica dei Gas:

Note:

$$\vec{v} = \sum \vec{v}_i$$

i) implica: $\vec{v}_m = 0$ (moto caotico)

$$\rho = \text{cost}$$

ii) implica: la q.d.m. si conserva negli urti tra particelle, mentre si conserva solo l'energia negli urti con la parete.

iii) implica: energia potenziale interna nulla \rightarrow sola forma di energia interna quella cinetica

iv) implica: volume occupato dalle molecole trascurabile rispetto a quello del recipiente

Pressione esercitata dal gas su una parete:

$$\vec{v} = v_x \hat{u}_x + v_y \hat{u}_y + v_z \hat{u}_z$$

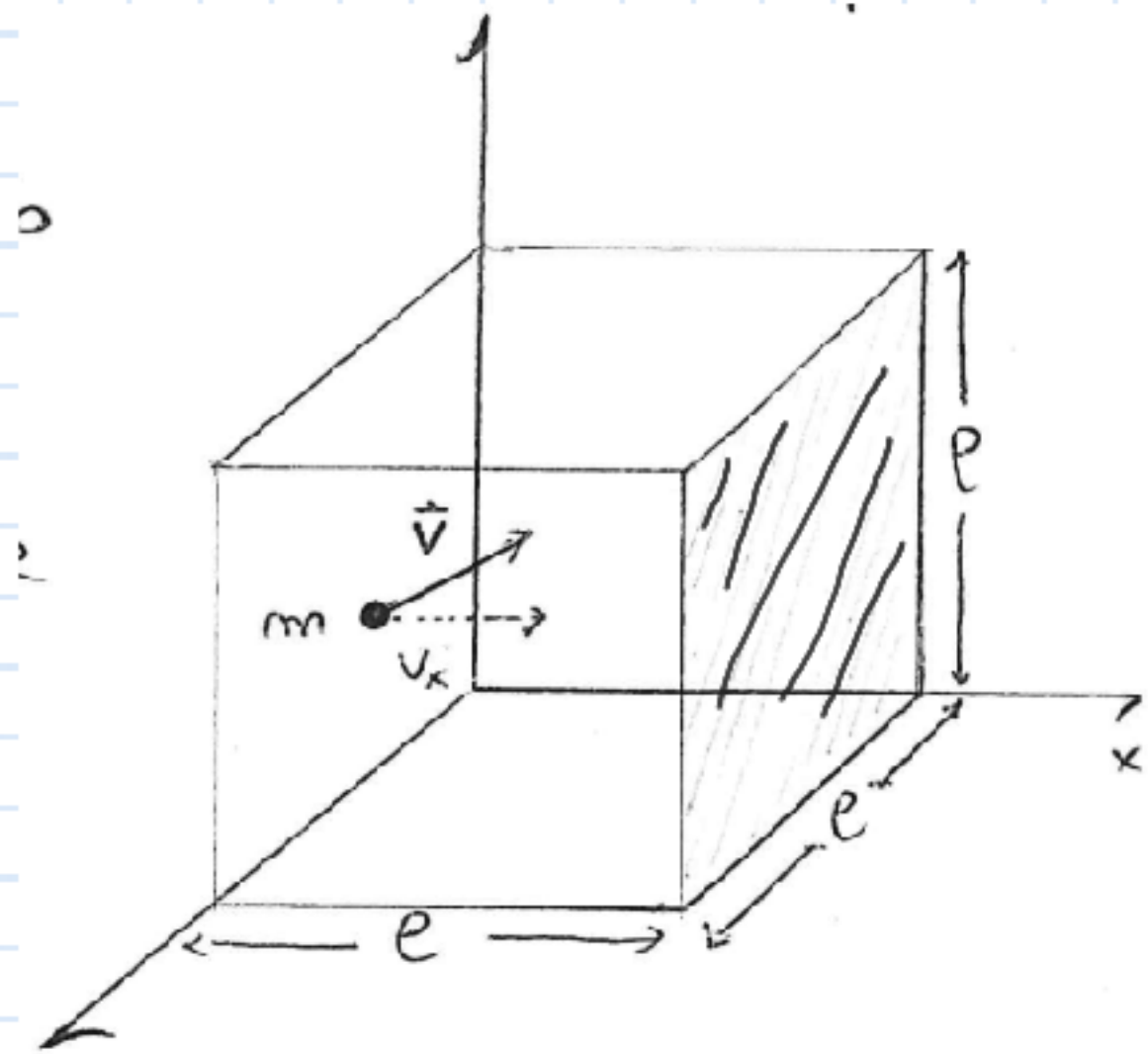
$$\Delta q_x = (-mv_x) - (mv_x) = -2mv_x$$

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

Tempo tra 2 urti con la parete di dx :

$$\Delta t = \frac{2e}{v_x}$$

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



Pressione esercitata dal gas su una parete: $N = \#$ p.lie nella scatola

$$F_x^{\text{Tot}} = \sum_{i=1}^N F_{x,i} = \frac{m}{\rho} \sum_{i=1}^N v_{x,i}^2$$

$$P_x = \frac{F_x^{\text{tot}}}{\rho^2} = \frac{m}{\rho^3} \sum_{i=1}^N v_{x,i}^2 = \frac{mN}{\rho^3} \overline{v_x^2}$$

Superficie

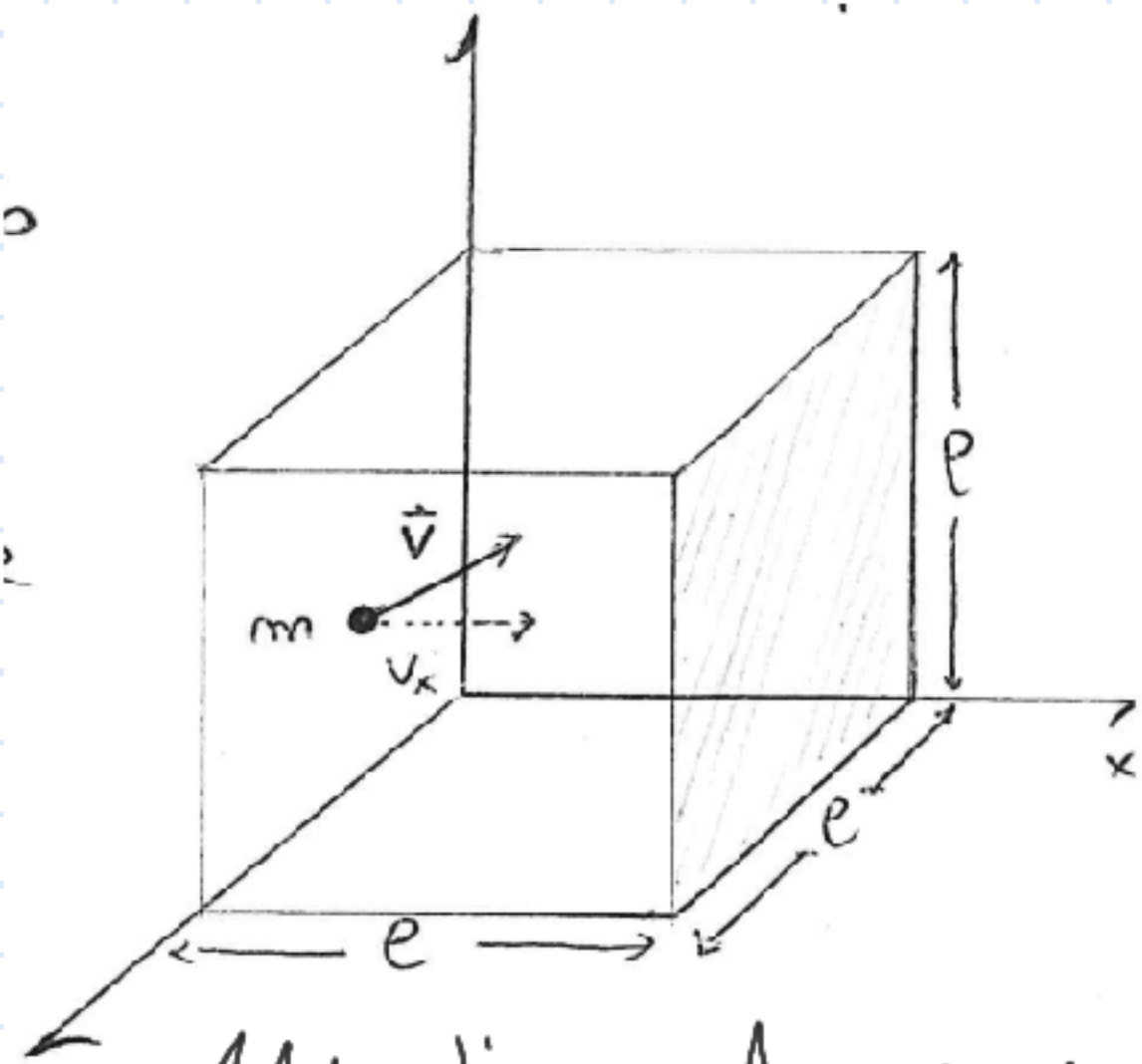
velocità

quadratica

Media Assol x

$$= \frac{mN}{\rho^3} \overline{v_x^2}$$

$$\overline{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_N}{N} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i$$



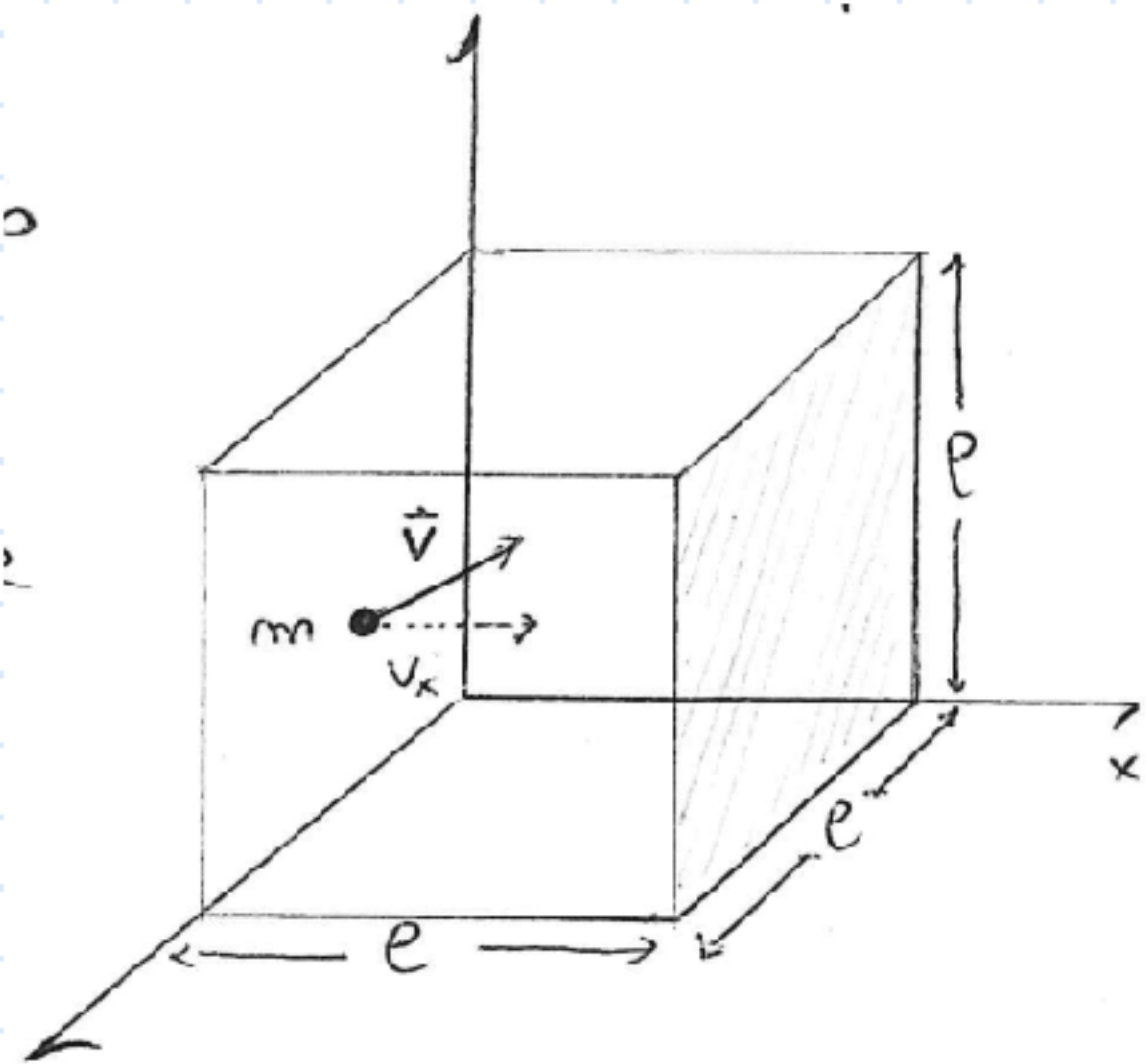
Pressione esercitata dal gas su una parete:

$$\overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2} = \frac{1}{N} \sum_i^N (v_{x,i}^2 + v_{y,i}^2 + v_{z,i}^2)$$

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

La pressione su una parete:

$$p = \frac{Nm}{V} \frac{\overline{v^2}}{3}$$



Pressione esercitata dal gas su una parete:

$$p = \frac{Nm}{V} \frac{\overline{v^2}}{3} \quad (\text{Soule - Clausius - König})$$

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

$$\rightarrow pV = \frac{2}{3} N \overline{E_k}$$

$$pV = mRT$$

$$\frac{2}{3} N \overline{E_k} = mRT \rightarrow \overline{E_k} = \frac{3}{2} \frac{m}{N} RT = \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} T = \frac{3}{2} k_B T$$

Energia Cinetica e Velocità Quadratica Media di una molecola di gas Ideale:

$$\bar{E}_K = \frac{3}{2} k_B T$$

Energia Cinetica Media Traslazionale
molecola gas ideale

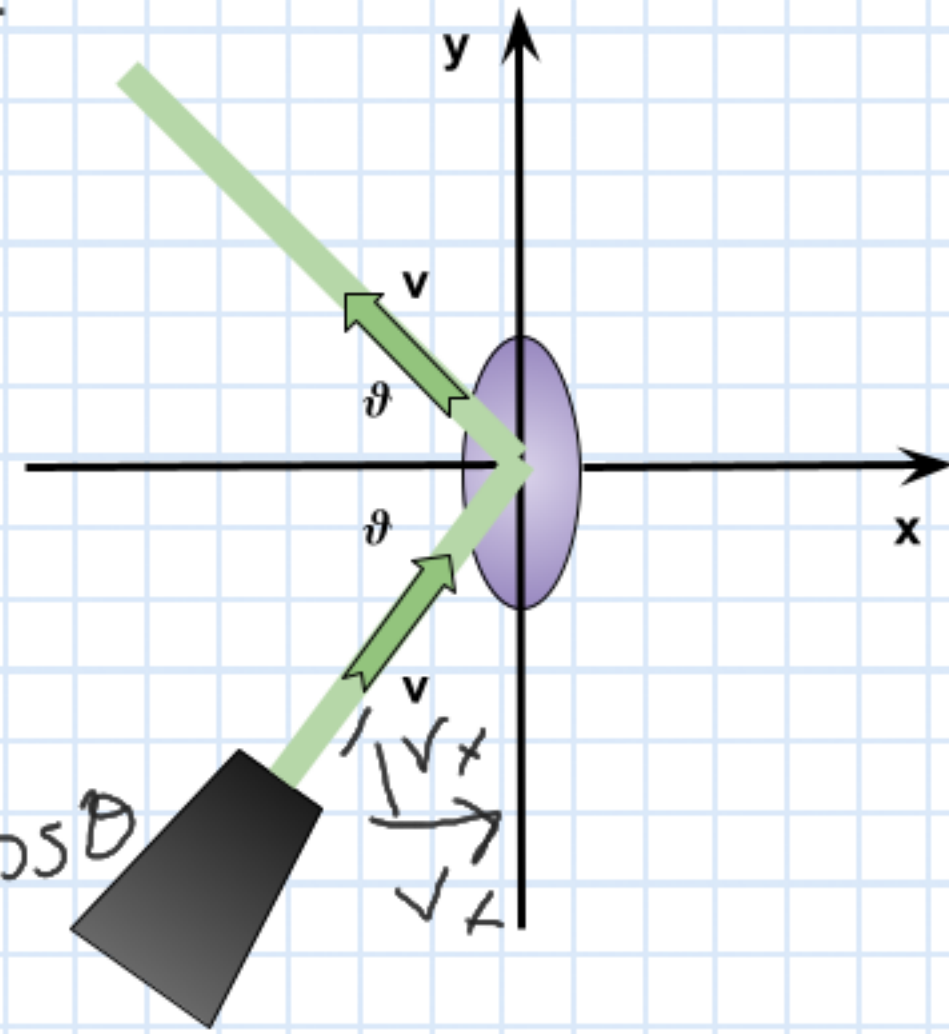
$$\frac{1}{2} m \overline{v^2} \rightarrow \bar{v} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

TABELLA 19.1 Alcune velocità molecolari a temperatura ambiente ($T = 300 \text{ K}$)*

Gas	Massa molare (10^{-3} kg/mol)	v_{qm} (m/s)
Idrogeno (H_2)	2,02	1920
Elio (He)	4,0	1370
Vapore acqueo (H_2O)	18,0	645
Azoto (N_2)	28,0	517
Ossigeno (O_2)	32,0	483
Biossido di carbonio (CO_2)	44,0	412
Biossido di zolfo (SO_2)	64,1	342

Esempio: Pressione esercitata da un fascio di molecole di idrogeno H₂

•17. Un fascio di molecole d'idrogeno (H₂) viene lanciato contro un muro in una direzione che forma un angolo di 55° con la normale al muro. Tutte le molecole del fascio hanno una velocità di 1,0 km/s e una massa di $3,3 \cdot 10^{-24}$ g. Il bersaglio ha un'area di 2,0 cm² e la frequenza d'urto è di 10^{23} molecole al secondo. Calcolare la pressione sul muro dovuta al fascio.



Pressione sul bersaglio?

$$\Delta q_x = (m v_x) - m v_x = -2 m v_x = -2 m v \cos \theta$$

$$I_x = -\Delta q_x = 2 m v \cos \theta = F_x \Delta t \rightarrow \text{durata urto}$$

$$\bar{F}_x = \frac{I_x}{\Delta t} = I_x f \rightarrow P_x = \frac{\bar{F}_x}{S} = \frac{2 m v \cos \theta \cdot 10^{23} \text{ s}^{-1}}{2 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2} = 1,9 \cdot 10^3 \text{ Pa}$$

Esempio: Energia media molecole H₂O

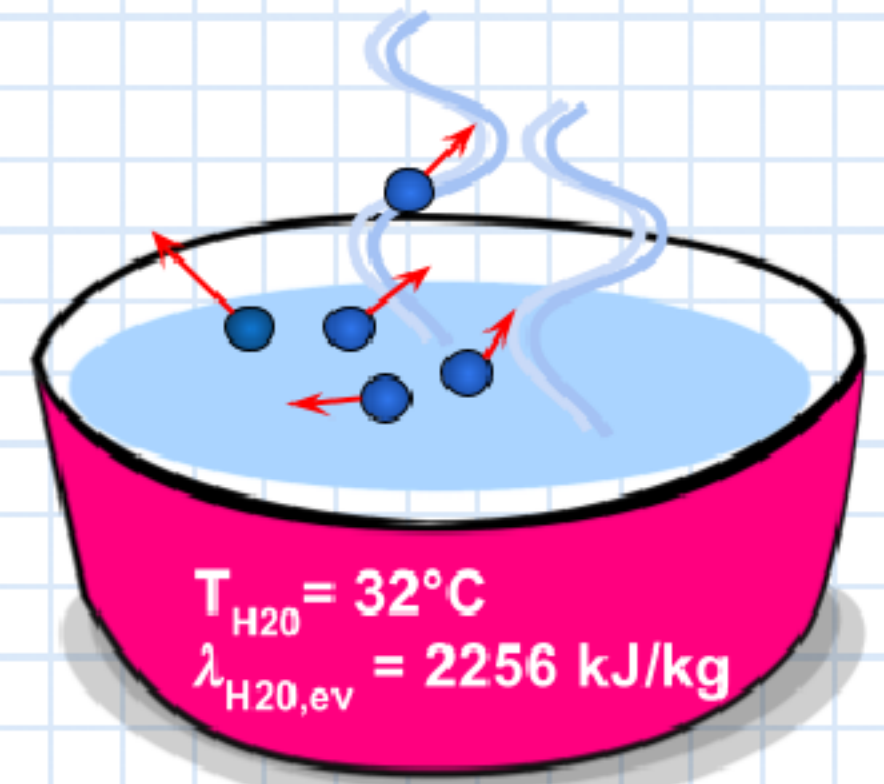
Noto il calore latente di evaporazione dell'acqua:

i) stimare l'energia cinetica media delle molecole che evaporano

$$Q = m \lambda_{H_2O}^{ev} \quad \lambda \text{ uolm [kg]}$$

$$\varepsilon = \frac{\lambda_{H_2O}^{ev}}{N} \quad \text{con } N = \# \text{ di molecole 1/kg}$$

\rightarrow Calore latente = Energia "assorbita" dalle molecole per kg per evaporate



$$N = \frac{N_A}{M} = \frac{N_A}{(10^{-3} + 10^{-3} + 16 \cdot 10^{-3})} = \frac{6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}}{18 \cdot 10^{-3} \text{ kg/mol}} = 334 \cdot 10^{25} \text{ kg}^{-1}$$

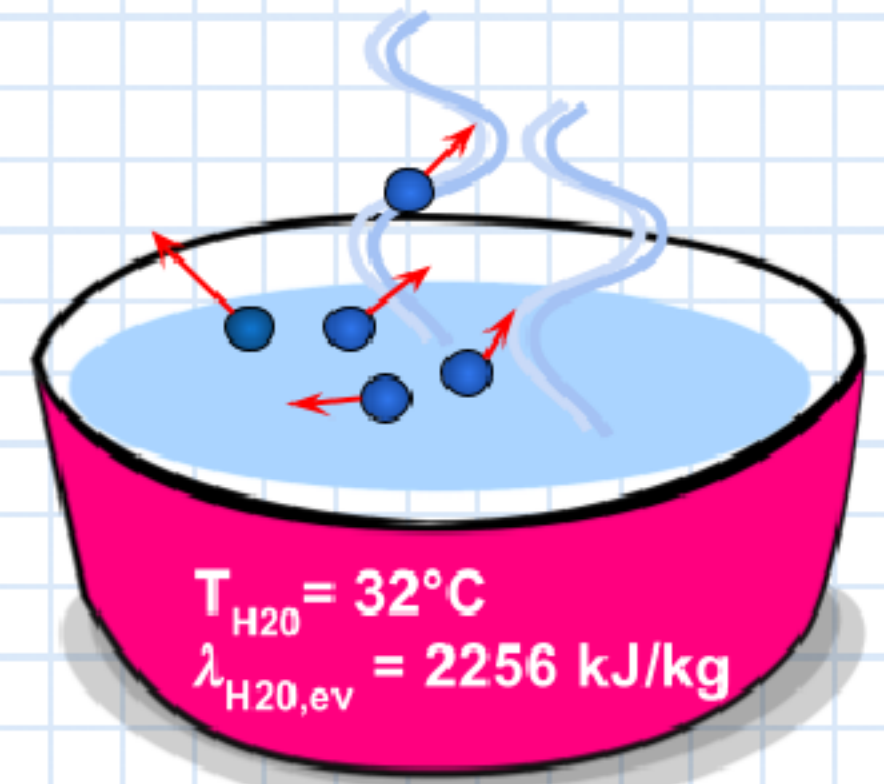
massa
mole

Esempio: Energia media molecole H₂O

Noto il calore latente di evaporazione dell'acqua:

i) stimare l'energia cinetica media delle molecole che evaporano

ii) ed il rapporto fra questa e l'energia cinetica delle molecole dell'acqua a T=32°C



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

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

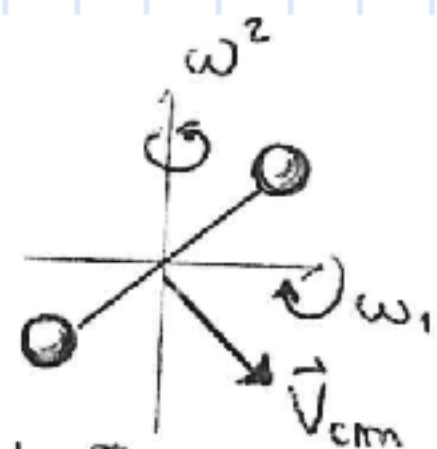
$$\rightarrow \frac{\varepsilon}{\bar{E}_k} \approx 10$$

Equipartizione dell'energia: Gradi di Libertà

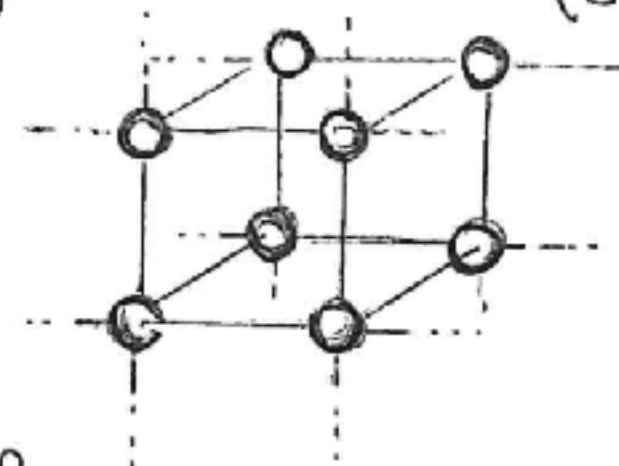
"A seconda della struttura
 molecolare di un gas, le
 molecole possono "muoversi",
 o immagazzinare energia
 in diversi modi. Il numero di
 modi indipendenti con cui la molecola
 può immagazzinare energia corrisponde
 ai Gradi di Libertà della molecola.



a) monoatomic
(3 g.d.e.)



b) biatomic
(5 g.d.e.)



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

TABELLA 19.3 Gradi di libertà per alcune molecole

Molecola	Esempio	Gradi di libertà		
		Traslazionali	Rotazionali	Totali (f)
Monoatomica	He	3	0	3
Biatomica	O ₂	3	2	5
Poliatomica	CH ₄	3	3	6

Equipartizione dell'energia:

ad ogni termine quadratico dell'energia classica di una molecola corrisponde, all'equilibrio termodinamico, un'energia pari a $1/2kT$

$$\bar{E}_k = \frac{3}{2} k_B T \rightarrow \text{Energia cinetica per molecola}$$

Equipartizione dell'energia

Per un gas ideale:

$$\bar{E}_k = U \rightarrow U = mc_v T = N \frac{e}{2} k_B T = \frac{e}{2} m R T$$

$\rightarrow R/N_A$ gradi di libertà

$$c_v = \frac{e}{2} R \left. \begin{array}{l} \text{Costante Specifica} \\ \text{Molare a Volume Costante} \end{array} \right\} \text{(Gas Ideale)}$$

Calore Specifico Molare a Volume Costante e Gradi di Libertà

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

Biatomico $C_V = \frac{5}{2} R$

Poliatomico $C_V = \frac{6}{2} R = 3R$

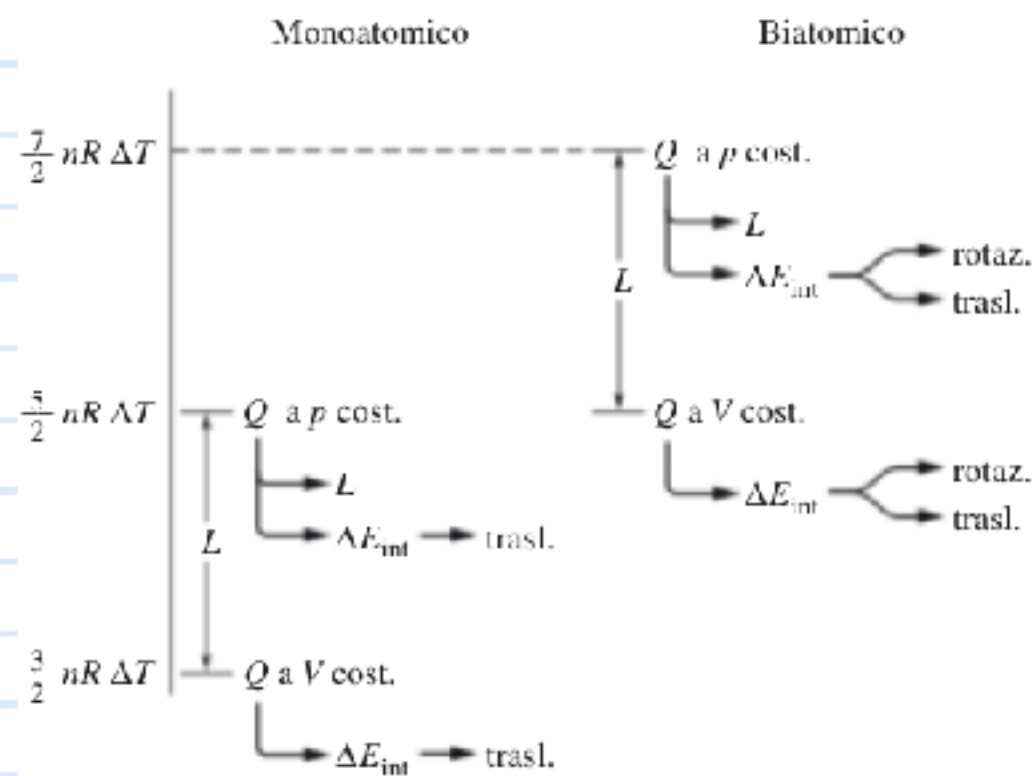


Figura 19.12 Espressioni di Q per un gas monoatomico (a sinistra) e un gas biatomico, sottoposti a trasformazioni isocore (V cost.) e isobare (p cost.). Sono indicate anche le conversioni di energia in lavoro L e in energia interna (ΔE_{int}).

TABELLA 19.2 Calori specifici molari a volume costante

Molecola	Esempio	C_V [J/(mol · K)]
	Ideale	$\frac{3}{2} R = 12,5$
Monoatomica	He	12,5
	Ar	12,6
	Ideale	$\frac{5}{2} R = 20,8$
Biatomica	N ₂	20,7
	O ₂	20,8
	Ideale	$3R = 24,9$
Poliatomica	NH ₄	29,0
	CO ₂	29,7

Calore Specifico Molare a Volume Costante e Gradi di Libertà

Monoatomico $C_V = \frac{3}{2} R \rightarrow C_p = \frac{5}{2} R$
 $\frac{7}{2} nR \Delta T$

Biatomico $C_V = \frac{5}{2} R \rightarrow C_p = \frac{7}{2} R$
 $\frac{5}{2} nR \Delta T$

Poliatomico $C_V = \frac{6}{2} R = 3R$
 $\frac{3}{2} nR \Delta T$

$C_p - C_V = R$

$Q = m C_{p/v} \Delta T$

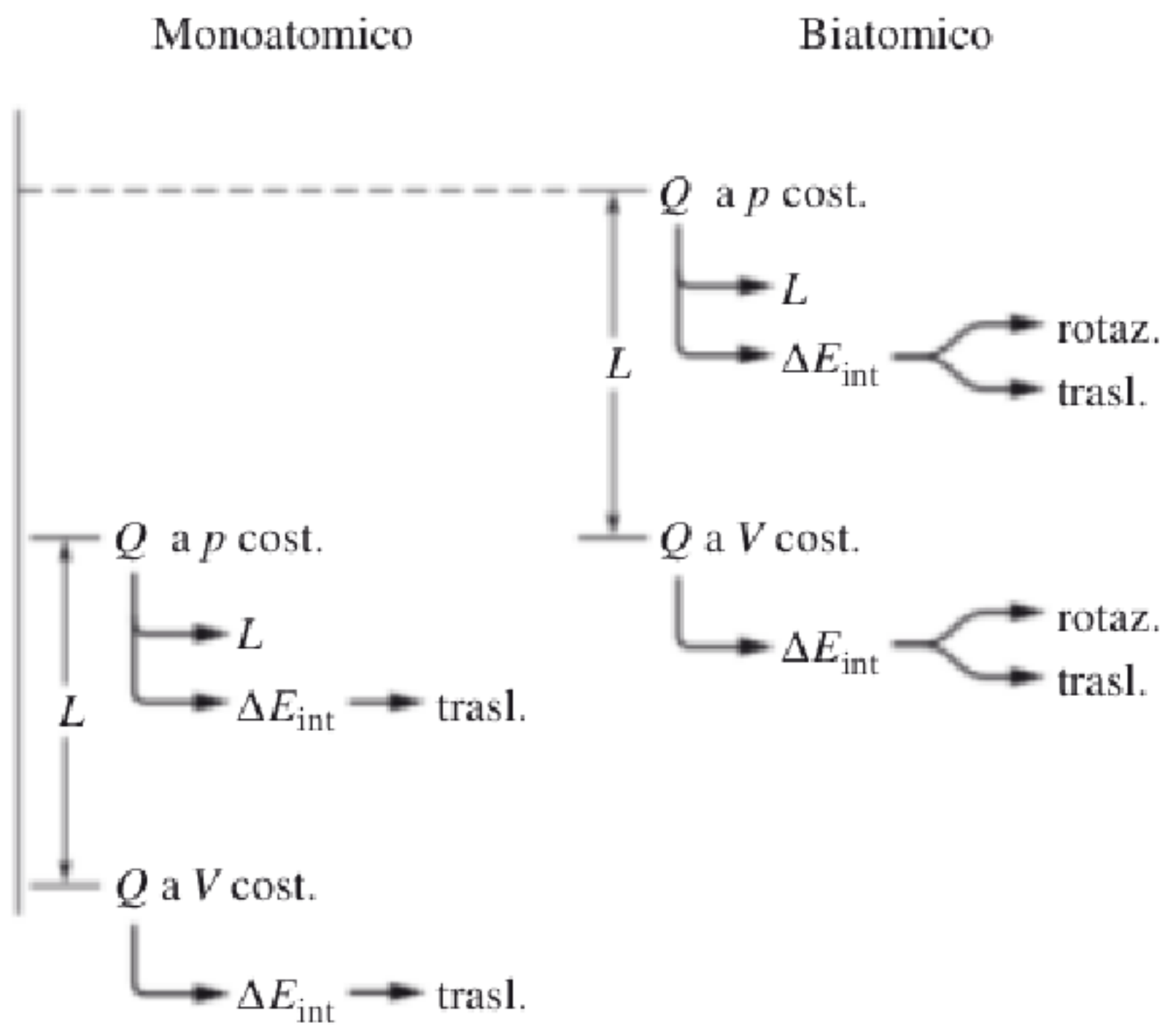


Figura 19.12 Espressioni di Q per un gas monoatomico (a sinistra) e un gas biatomico, sottoposti a trasformazioni isocore (V cost.) e isobare (p cost.). Sono indicate anche le conversioni di energia in lavoro L e in energia interna (ΔE_{int}).

Calore Specifico Molare a Volume Costante e Gradi di Libertà

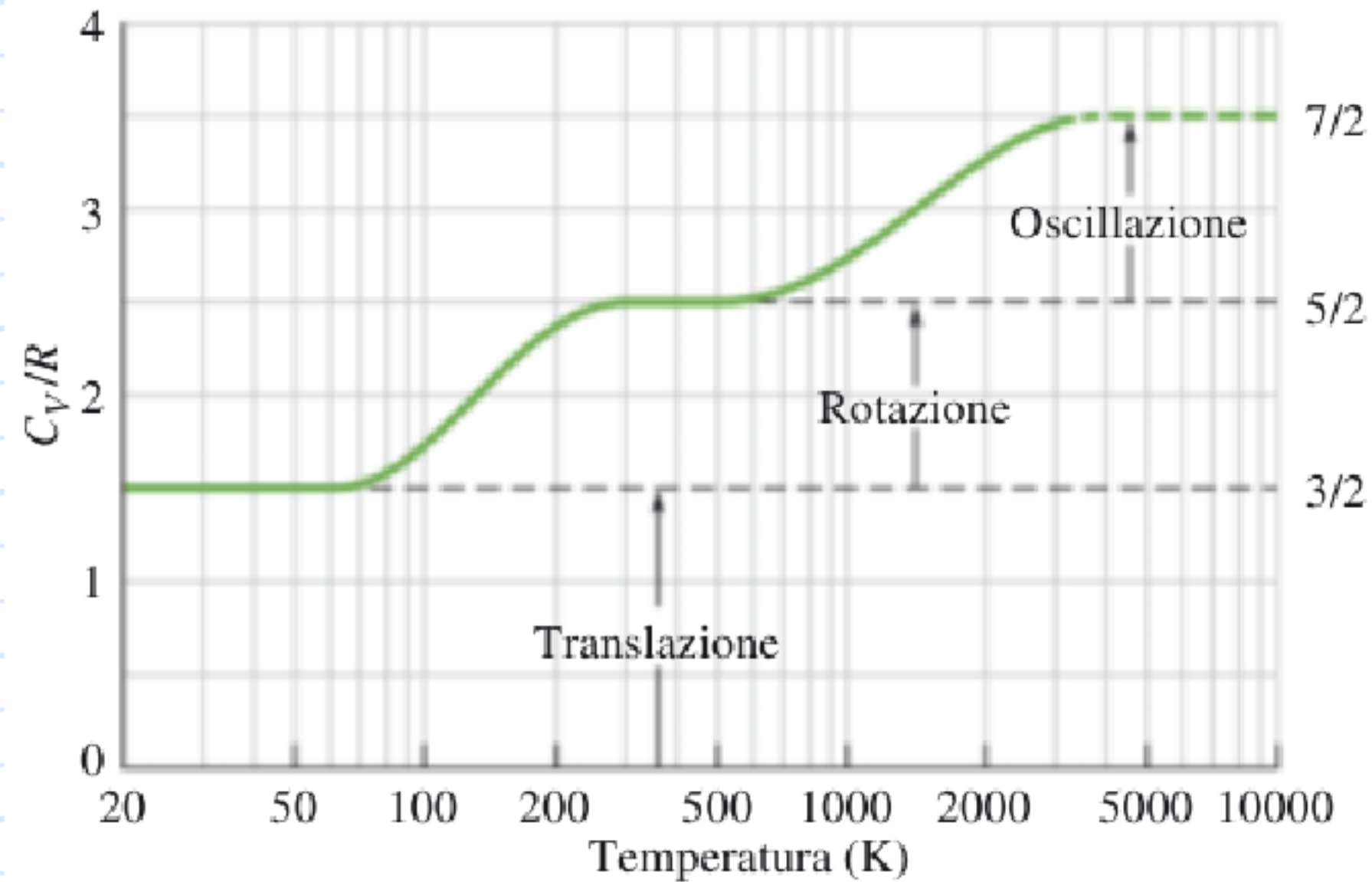
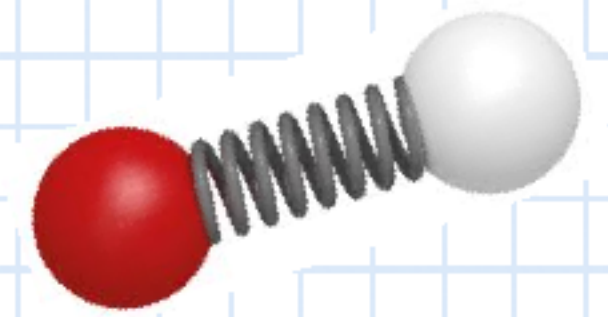


Figura 19.14 Un grafico del rapporto C_V/R in funzione della temperatura per il gas idrogeno (biatomico). Poiché il moto rotazionale e oscillatorio si verifica a energie quantizzate, a temperature molto basse è possibile solo il moto traslazionale. All'aumentare della temperatura il moto rotazionale può essere eccitato durante le collisioni. A temperature ancora più elevate, può essere eccitato anche il moto oscillatorio.

Significato cinetico di temperatura e calore:

Le molecole di una qualsiasi sostanza in moto continuo e disordinato (moto di agitazione termica). La temperatura è l'espressione dell'energia cinetica media di questo moto, sia che si tratti delle molecole di un gas, di quelle di un liquido, o degli ioni che costituiscono un reticolo cristallino solido.

In un gas ideale l'energia cinetica è l'unica forma di energia, dato che le forze intermolecolari sono trascurabili.

Nei liquidi e nei solidi il legame tra le molecole e gli atomi viene evidenziato dalla presenza di calori latenti nei cambiamenti di fase, che hanno il significato di energia necessaria a vincere le forze intermolecolari.

All'agitazione termica si riconduce anche il meccanismo di scambio di energia per della conduzione del calore. La trasmissione del calore per conduzione si spiega in termini di cessione di energia meccanica negli urti che avvengono tra le molecole più veloci e quelle più lente (si spiega così anche intuitivamente perché il calore passi spontaneamente da una corpo/regione più caldo/a ad uno/a freddo/a)

Esempio: Gas Biatomico

Un gas biatomico assorbe il calore Q a pressione costante. Assumendo che le molecole di gas ruotino su un loro asse ma non oscillino, calcolare:

i) la variazione di energia interna

ii) la variazione di energia cinetica nel moto traslazionale e rotazionale

$$p = n s T \Rightarrow Q = m c_p \Delta T \quad \Delta U = m c_v \Delta T \quad *$$

$$c_v = \frac{e}{2} R \xrightarrow{\text{biatomico}} e=5 \quad c_v = \frac{5}{2} R \rightarrow c_p = c_v + R = \frac{7}{2} R$$

$$Q = m \frac{7}{2} R \Delta T \Rightarrow \Delta T = \frac{Q}{\frac{7}{2} m R}$$

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

Esempio: Gas Biatomico

Un gas biatomico assorbe il calore Q a pressione costante. Assumendo che le molecole di gas ruotino su un loro asse ma non oscillino, calcolare:

i) la variazione di energia interna

ii) la variazione di energia cinetica nel moto traslazionale e rotazionale

$$5 \text{ g.d.l.} = 3 \text{ g.d.l.}^{\text{Traslaz}} + 2 \text{ g.d.l.}^{\text{Rotazionale}}$$

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

$$\Delta E_{\text{Rot}} = \frac{2}{5} \Delta E_K = \frac{2}{5} \Delta U = \frac{2}{5} \frac{5}{7} Q = \frac{2}{7} Q$$