Teoria cinetica dei gas

La teoria cinetica dei gas da' la correlazione fra la pressione e la velocita' delle particelle di gas e la correlazione fra energia cinetica e la temperatura.

Definizione microscopica di gas perfetto, significato cinetico delle temperatura e della pressione

Ipotesi per gas perfetto:

a) le particelle sono puntiformi

b) volume proprio delle particelle e' trascurabile rispetto al volume occupato dal gas

a) si trascurano le forze di gravita' agenti sulle particelle e le interazioni a distanza fra le particelle stesse

b) Urti delle molecole fra di loro e con le pareti del contenitore sono considerati perfettamente elastici → in ogni collisione il modulo della velocita' e' inalterato, ma varia la direzione quindi si conserva l'energia cinetica delle molecole coinvolte.

Se ρ e' la densita' assoluta del gas e $\overline{v^2}$ la media dei quadrati delle velocita' molecolari si ha la relazione:

$$p = \frac{1}{3}\rho\overline{v^2}$$

Relazione che lega la pressione (proprieta' macroscopica) e la media dei quadrati delle velocita' (proprieta' microscopica).

Dalla relazione della pressione, data la pressione e la densita' (quantita' macroscopiche) si puo' ricavare la **velocita' quadratica media**: $\sqrt{\overline{v^2}}$

La pressione che un gas esercita sulle pareti di un contenitore e' attribuita agli urti e rimbalzi delle molecole sulle pareti stesse.

Inoltre se M e' massa totale del gas e m e' la massa della singola particella e N_0 numero di Avogadro:

$$p = \frac{1}{3}\frac{M}{V}\overline{v^2} \Rightarrow pV = nRT = \frac{1}{3}M\overline{v^2} = \frac{1}{3}nN_0 m\overline{v^2}$$

Risulta quindi che la **temperatura del gas** (proprieta' macroscopica) e' legata all'**energia cinetica media** delle singole particelle del gas:

$$T = \frac{2}{3}\frac{N_0}{R}\overline{K} = \frac{2}{3}\frac{N_0}{R}\left(\frac{1}{2}m\overline{v^2}\right)$$

$$\overline{K} = \frac{3}{2}\frac{R}{N_0}T = \frac{3}{2}kT$$

k = costante di Boltzmann ($k = 1.38\ 10^{-23}$ J $moli^{-1}$ K^{-1})

Energia cinetica e' direttamente proporzionale a T

L'energia cinetica media associata al moto traslazionale della particella dipende solo dalla temperatura e non dipende da pressione e volume. Temperatura e' proprieta' media del sistema. E' concetto statistico. In un gas ideale l'energia interna e' solo energia cinetica.

Gradi di liberta' del sistema

In generale per una molecola l'energia interna dipende anche da stati rotazionali e vibrazionali

$$\Delta U = \Delta K_{tr} + \Delta K_{rot} + \Delta K_{vib} + \Delta U_{vib}$$

ΔK_{tr} = energia cinetica traslazionale della molecola

ΔK_{rot} = energia cinetica rotazionale della molecola rispetto centro di massa

ΔK_{vib} = energia cinetica vibrazionale degli atomi formanti le molecole (oscillazione periodiche all'interno della singola molecola)

ΔU_{vib} = energia potenziale associata a forze di richiamo che determinano vibrazioni di atomi nelle molecole

Massa puntiforme (gas monoatomico) → si muove nello spazio in 3 direzioni indipendenti → 3 gradi di liberta'

Corpo rigido ha 6 gradi di liberta' → 3 per traslazione e 3 per rotazione indipendenti rispetto ai 3 assi perpendicolari

Nel caso di una molecola biatomica rigida, ci sono 3 coordinate per ogni atomo (3x2=6) da cui si deve sottrarre la condizione di rigidita' che tiene insieme i due atomi → 5 gradi di liberta'

Per tre atomi, avremo 3x3 – 3 = 6 gradi di liberta'.

Se la molecola non e' rigida, dovremo aggiungere le componenti del moto di oscillazione (armonico) delle masse al moto traslazionale. L'energia potenziale associata e' uguale in media all'energia cinetica di oscillazione.

Legge classica di equipartizione dell'energia

Ad ogni grado di liberta' di una molecola di gas e' associata una quantita' di energia: $\frac{1}{2}k\,T$

Per un gas ideale i gradi di liberta' sono 3: l'energia e' $K_{tr} = \frac{3}{2}kT$

Se f e' il numero di gradi di liberta' della molecola e si ha N molecole l'energia interna e':

$$\mathbf{U = N\,f\,\frac{1}{2}\,k\,T}$$

Esempio: Molecola di ossigeno O_2

3 gradi di liberta' di traslazione + 2 gradi di liberta' efficaci di rotazione (3 rotazioni ma rotazione attorno asse congiungente i due atomi ha piccolo momento d'inerzia, poco efficace) + 1 grado di liberta' per energia cinetica di vibrazione + 1 grado di liberta' per energia potenziale di vibrazione

Energia totale per **molecola biatomica** = $\frac{7}{2}\mathbf{kT}$