

TEORIA CINETICA DEI GAS

CI OCCUPIAMO DI GAS IDEALI:

- COMPOSTO DA UN NUMERO MOLTO ELEVATO DI PARTICELLE DISTANTI TRA LORO E IN MOTTO CAOTICO
- NON CI SONO INTERAZIONI TRA LE PARTICELLE
- LE COLLISIONI SONO ELASTICHE

→ IN NATURA NON ESISTONO GAS IDEALI MA UN GAS REALE APPROSSIMA QUELLO IDEALE

A BASSA PRESSIONE ED ALTA TEMPERATURA

CONFRONTATA A QUELLA DI CONDENSAZIONE

MOLE

QUANDO PARLIAMO DI ATOMI E MOLECOLE HA SENSO PARLARE DI MOLE

LA MOLE È UNA DELLE SETTE UNITÀ FONDAMENTALI DEL SI ED È IL NUMERO DI ATOMI PRESENTI IN 12g DI ^{12}C

IL NUMERO DI ATOMI PRESENTI È IL NUMERO DI AVOGADRO N_A

$$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

IL NUMERO DI MOLE n CONTENUTO IN UN CAMPIONE È

$$n = \frac{\overset{\substack{\# \text{ PARTICELLE} \\ \text{ELEMENTARI}}}{N}}{N_A} = \frac{\overset{\substack{\text{MASSA CAMPIONE}}}{m_c}}{\underset{\substack{\text{MASSA MOLEARE} \\ (\text{MASSA DI UNA MOLE})}}{M}} = \frac{m_c}{N_A \cdot \underset{\substack{\text{MASSA DI 1 PARTICELLA} \\ \text{ELEMENTARE}}}{m}}$$

LEGGE DI AVOGADRO VOLUMI UGUALI DI GAS DIVERSI, NELLE STESSA CONDIZIONI DI TEMPERATURA

E PRESSIONE CONTENGONO LO STESSO NUMERO DI MOLECOLE $\Rightarrow$ LO STESSO NUMERO DI MOLECOLE

DI GAS DIVERSI OCCUPANO LO STESSO VOLUME AD UNA DATA T, P

→ VALE SOLO PER GAS IDEALI

UNA MOLE DI QUALSIASI GAS OCCUPA SEMPRE LO STESSO VOLUME

$$V_{\text{mole}} = 22,414 \text{ l} \quad P_0 = 1013 \text{ Pa}$$

$$T_0 = 273.15 \text{ K}$$

LEGGE DEI GAS PERFETTI: SIAMO INTERESSATI ALLE PROPRIETÀ TERMODINAMICHE DI UN GAS IN FUNZIONE

DELLE MOLECOLE CHE LO COMpongono. TUTTI I GAS IDEALI OBBEDISCONO A

$$PV = nRT$$

Annotations:
 - P : Pressione
 - V : Volume
 - n : Numero di moli
 - R : Costante universale dei gas $8,31 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$
 - T : in K

L'EQUAZIONE PUÒ ESSERE RISCritta COSÌ

$$PV = \frac{N}{N_A} RT$$

$$\frac{R}{N_A} = k_B = \text{Costante di Boltzmann} \\ = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$$

$$\Rightarrow PV = N k_B T$$

Annotation:
 - N : Numero di molecole

TRASFORMAZIONI NOTEVOLI DI UN GAS IDEALE

ISOTERMIA



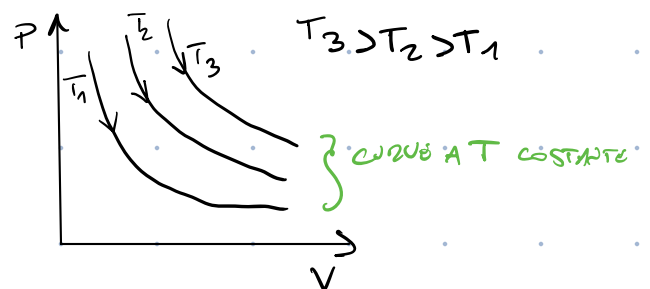
SUPPONIAMO CHE IL GAS POSSA ESPANDERSI DA V_i A V_f

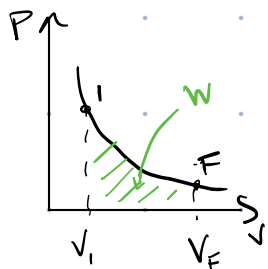
MANTENENDO COSTANTE LA TEMPERATURA

⇒ ESPANSIONE ISOTERMIA

$$PV = nRT = \text{costante}$$

$$\Rightarrow P = \frac{\text{cost}}{V}$$





$$W = \int_{V_i}^{V_F} P dV = \int_{V_i}^{V_F} \frac{nRT}{V} dV = nRT \int_{V_i}^{V_F} \frac{dV}{V}$$

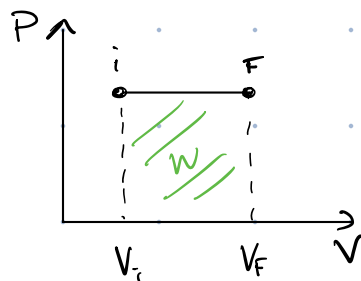
$$= nRT \left[\ln v \right]_{V_i}^{V_F} = nRT \ln \left(\frac{V_F}{V_i} \right) > 0$$

LOGARITMO NATURALE >1

POSSIAMO POI DESCRIVERLA COME $W = \ln \frac{P_i}{P_F}$

ISOBARA $P = \text{costante}$

$$PV = nRT \Rightarrow \frac{V}{T} = \frac{nR}{P} = \text{cost.}$$



$$\Rightarrow \frac{V_i}{T_i} = \frac{V_F}{T_F} \quad T_F = \frac{V_F}{V_i} T_i \quad \text{se } V_F > V_i \quad T_F > T_i$$

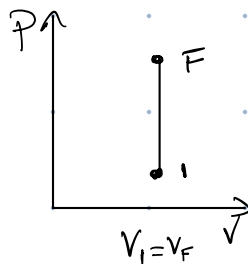
$$W = \int_{V_i}^{V_F} P dV = P \int_{V_i}^{V_F} dV = P (V_F - V_i) = nR (T_F - T_i)$$

$V = \frac{nRT}{P}$

ISOCORA $V = \text{costante} \Rightarrow W = 0$

$$PV = nRT$$

$$\Rightarrow \frac{P}{T} = \frac{nR}{V} = \text{cost.}$$



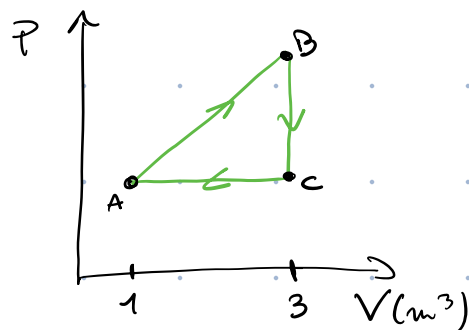
$$\Rightarrow \frac{P_i}{T_i} = \frac{P_F}{T_F} \Rightarrow T_F = \frac{P_F}{P_i} T_i \quad \text{se } P_F > P_i \Rightarrow T_F > T_i$$

ESERCIZIO

UN CAMPIONE DI GAS IDEALE COMPIE LA TRASFORMAZIONE CICLICA IN FIGURA

IL VALORE $P_B = 7.5 \text{ kPa}$, $P_A = P_C = 2.5 \text{ kPa}$.

$T_A = 200 \text{ K}$



a) QUANTE MOLE CI SONO?

b) $T_B = ?$ e $T_C = ?$

c) Q FORNITO DURANTE IL CICLO

a) $PV = nRT$

$$\Rightarrow n = \frac{P_A V_A}{RT_A} = 1.5 \text{ mol}$$

$$b) T_B = \frac{P_B V_B}{nR} = 1.8 \cdot 10^3 \text{ K}$$

PER TROVARE T_C , $\frac{PV}{T} = nR = \text{costante}$

$$P_A = P_C$$

$$\Rightarrow \frac{P_A V_A}{T_A} = \frac{P_B V_B}{T_B} = \frac{P_C V_C}{T_C} \Rightarrow T_C = T_A \cdot \frac{P_C V_C}{P_A V_A} = 6 \cdot 10^2 \text{ K}$$

c) $\Delta U = Q - W$

$\Delta U = 0$ PERCHÉ CICLO

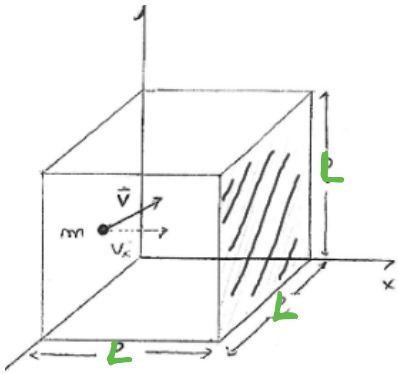
$$\Rightarrow Q = W_{\text{TOT}}$$

$$W_{\text{TOT}} = W_{AB} + W_{BC} + W_{CA} = \text{AREA DEL TRIANGOLO} = \frac{1}{2} (V_C - V_A) (P_B - P_C) = 55$$

PRESSIONE, TEMPERATURA E VELOCITÀ MEDIA

CONSIDERIAMO n MOLE DI GAS IN UNA SCELTA DI VOLUME V MANTENUTO A TEMPERATURA COSTANTE T . QUAL'È LA RELAZIONE TRA LA PRESSIONE E LA VELOCITÀ DELLE MOLECOLE?

IGNORIAMO PER IL MOMENTO GLI ULTI TRA MOLECOLE E CONSIDERIAMO SOLO GLI ULTI ELASTICI CON LE PARETI



CONSIDERIAMO UNA MOLECOLA CHE VA A SBATTERSI CONTRO LA PARETE DI DESTRA. L'URTO È ELASTICO E LA SOLA COMPONENTE DELLA VELOCITÀ CHE CAMBIA È LUNGO $\hat{x}$. $v_x \rightarrow -v_x$ SI INVERTE. v_y, v_z RIMANONO INVARIATE.

LA VARIAZIONE DELLA QUANTITÀ DI MOTO

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

IMPULSO TRASMESSO DALLA PARETE ALLA MOLECOLA

LA PALLA DOPO L'URTO RIBALZA SULLA

PARETE DI FRONTE E TORNERÀ DI NUOVO CONTRO LA PARETE DI DESTRA

IL TEMPO TRA DUE ULTI CON LA PARETE DI DESTRA È

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

⇒ SECONDA LEGGE DI NEWTON $\vec{F} = \frac{d\vec{q}}{dt}$ ⇒ LA FORZA MEDIA ESERCITATA DA

UNA MOLECOLA SULLA PARETE È

$$\bar{F} = \frac{\Delta q_x}{\Delta t} = \frac{2mv_x}{2L/v_x} = \frac{mv_x^2}{L}$$

LA FORZA TOTALE AGENTE SULLA PARETE È DATA DALLA SOMMA DELLE FORZE DI

TUTTE LE MOLECOLE

$$\Rightarrow F_x^{\text{tot}} = \sum_{i=1}^N F_{x,i} = \frac{m}{L} \sum_{i=1}^N v_{x,i}^2$$

NUMERO DI MOLECOLE

LA PRESSIONE $P_x = \frac{F_x}{L^2} = \frac{m}{L^3} \sum_i v_{x,i}^2 = \frac{m}{V} N \left(\frac{1}{N} \sum_i v_{x,i}^2 \right)$

VOLUME VELOCITÀ QUADRATICA MEDIA $\bar{v}_x^2$

$$\Rightarrow P_x = \frac{m}{V} N \bar{v}_x^2$$

PER OGNI MOLECOLA $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$

$$\Rightarrow \bar{v}^2 = \bar{v}_x^2 + \bar{v}_y^2 + \bar{v}_z^2 \equiv \frac{1}{N} \sum_i (v_{x,i}^2 + v_{y,i}^2 + v_{z,i}^2)$$

DATO CHE IL MOT. È CAOTICO LE VELOCITÀ QUADRATICHE MEDIE SARANNO UGUALI TRA LORO

$$\Rightarrow \bar{v}_x^2 = \bar{v}_y^2 = \bar{v}_z^2 = \frac{1}{3} \bar{v}^2$$

$\Rightarrow$ PRESSIONE SU UNA PARETE

$$P = \frac{m N}{V} \frac{\bar{v}^2}{3} \stackrel{\substack{\uparrow \\ N = n N_A}}{=} \frac{m n N_A}{V} \frac{\bar{v}^2}{3} = \frac{n M}{V} \frac{\bar{v}^2}{3}$$

MASSA MOLARE

USANDO QUESTA EQUAZIONE CON $PV = nRT$

$$\Rightarrow \begin{cases} P = \frac{nM}{V} \frac{\bar{v}^2}{3} \\ P = \frac{nRT}{V} \end{cases} \Rightarrow \frac{nM}{V} \frac{\bar{v}^2}{3} = \frac{nRT}{V}$$

$$\Rightarrow \bar{v}^2 = \frac{3RT}{M}$$

L'ENERGIA CINETICA MEDIA TRASLAZIONALE

$$\bar{K} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m v_i^2 = \frac{1}{2} m \bar{v}^2$$

DALL'EQUAZIONE DI PRUTA $\bar{v}^2 = \frac{3RT}{M}$

$$\Rightarrow \bar{K} = \frac{3}{2} m \frac{RT}{M} = \frac{3}{2} \frac{RT}{N_A} = \frac{3}{2} k_B T$$

$\frac{m}{M} = \frac{1}{N_A}$ $k_B = \frac{R}{N_A}$

$$\Rightarrow \boxed{\bar{K} = \frac{3}{2} k_B T}$$

AD UNA DATA T , INDIPENDENTEMENTE DALLA MASSA, TUTTE LE MOLECOLE DI UN GAS IDEALE HANNO LA STESSA ENERGIA CINETICA

$\Rightarrow$ QUANDO MISURIAMO T MISURIAMO L'ENERGIA CINETICA!

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

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

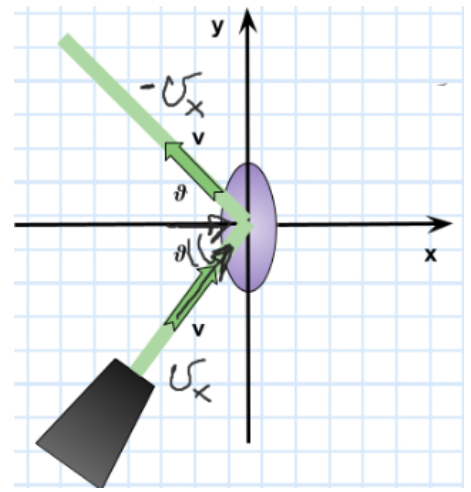
Gas	Massa molare (10^{-3} kg/mol)	$v_{qm} \text{ (m/s)}$
Idrogeno (H_2)	2,02	1920
Elio (He)	4,0	1370
Vapore acqueo (H_2O)	18,0	645
Azoto (N_2)	28,0	517
Ossigeno (O_2)	32,0	483
Biossido di carbonio (CO_2)	44,0	412
Biossido di zolfo (SO_2)	64,1	342

ESERCIZIO: UN FASCIO DI MOLECOLE DI IDROGENO (H_2) VIENE LASCIATO CONTRO UN PIANO IN UNA DIREZIONE CHE FORMA UN ANGOLO DI 55° CON LA NORMALE DEL PIANO. TUTTE LE MOLECOLE HANNO VELOCITÀ $1,0 \text{ km/s}$ E MASSA $m = 3,3 \cdot 10^{-24} \text{ kg}$. IL PERSAGLIO HA UN'AREA DI $2,0 \text{ m}^2$ E LA FREQUENZA D'URTO È 10^{23} MOLECOLE AL SECONDO. CALCOLARE LA PRESSIONE

$$\theta = 55^\circ \quad m = 3.3 \cdot 10^{-24} \text{ g}$$

$$v = 10^3 \text{ m/s} \quad S = 2 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$$

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



$$\Delta q = q_f - q_i = -mv \cos \theta - mv \cos \theta$$



VARIAZIONE

QUANTITÀ DI MOTO

DI UNA SOLA MOLECOLA

$$= -2mv \cos \theta$$

$$F_x = \frac{I}{\Delta t} = \overset{\substack{\leftarrow \text{IMPULSO TRASFERITO} \\ \text{AL PERSAGLIO}}}{2mv \cos \theta} f$$

$$\Rightarrow P = \frac{F_x}{S} = \frac{2mv \cos \theta f}{S} = 1.9 \cdot 10^3 \text{ Pa}$$

ESERCIZIO

NOTO IL CALORE LATENTE DI EVAPORAZIONE DELL'ACQUA

1) STIMARE L'ENERGIA CINETICA MEDIA DEL VAPORE

$$Q = Lm$$

L È IL CALORE LATENTE OVVERO L'ENERGIA CHE DEVO FARE PER
AD UN KG DI SOSTANZA PER EVAPORARE

$$\Rightarrow E = \frac{L}{N} = \text{ENERGIA MEDIA DI UNA MOLECOLA}$$

$N \leftarrow$ NUMERO
DI PARTICELLE
IN UN KG DI H_2O

$$N = \frac{N_A}{M} = \frac{N_A}{(10^{-3} + 10^{-3} + 16 \cdot 10^{-3}) \frac{\text{kg}}{\text{mol}}} = 3.34 \cdot 10^{25} \text{ Kg}^{-1}$$

$\uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow$
 $H \quad H \quad O$

$$\Rightarrow E = \frac{2256 \cdot 10^3 \text{ J/Kg}}{3.34 \cdot 10^{25} \text{ Kg}^{-1}} = 6.77 \cdot 10^{-20} \text{ J}$$

2) CALCOLARE IL RAPPORTO FRA QUESTA ENERGIA E L'ENERGIA CINETICA DELLE MOLECOLE D'ACQUA A $T = 32^\circ\text{C}$

$$\bar{K} = \frac{3}{2} K_B T \Rightarrow \bar{K}_{32} = \frac{3}{2} K_B (32 + 273.15) = 6.32 \cdot 10^{-21} \text{ J}$$

TEMPERATURA IN K

$$\Rightarrow \frac{E}{\bar{K}_{32}} \approx 10$$

CAMMINO LIBERO MEDIO

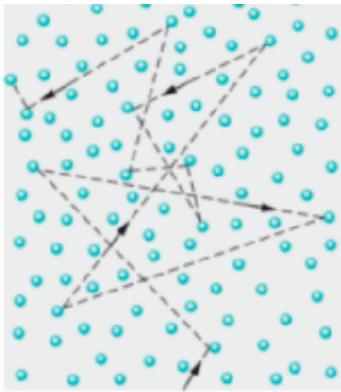


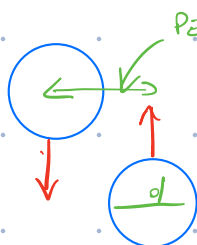
Figura 19.5 Una molecola in moto in un gas collide con altre molecole durante il suo percorso. Sebbene le altre molecole siano rappresentate in posizioni stazionarie, anch'esse sono in moto in modo simile.

CENTINAIANO A STUDIARE IL MOTO DI UN GAS PERFETTO

UNA MOLECOLA MENTRE SI MUOVE URTA LE ALTRE E CAMBIA VELOCITÀ
SIA IN MODULO CHE IN VERSO. TRA DUE COLLISIONI SI MUOVE DI
MOTO RETTILINEO UNIFORME

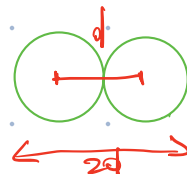
SUPPONIAMO CHE TUTTE LE MOLECOLE SIANO SFERICHE CON
DIAMETRO d

SI HA UN URTO CON UN'ALTRA PARTICELLA SE LA DISTANZA TRA I DUE CENTRI È MINORE
DI d



PER COLLISIONE LA DISTANZA DEVE ESSERE MINORE DI d

NEL CASO LIMITO



$\Rightarrow$ AREA EFFICACE πd^2

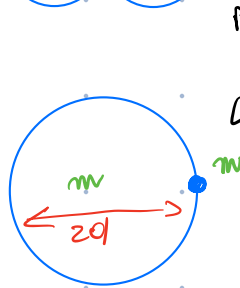
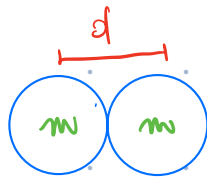
CAMMINO LIBERO MEDIO λ : DISTANZA MEDIA PERCORSA DA UNA MOLECOLA TRA DUE COLLISIONI.

$$\lambda \propto \frac{1}{P} = \frac{1}{N/V}$$

DENSITA'

$$\lambda \propto \frac{1}{d}$$

UN MODO SEMPLICE DI STUDIARE LA SITUAZIONE È IMMAGINARE UNA SOLA MOLECOLA IN MOTO E TUTTE LE ALTRE FERME. INOLTRE POSSIAMO CONSIDERARE LA MOLECOLA IN MOTO CON DIAMETRO $2d$ E LE ALTRE COME PUNTI.



LA CONDIZIONE D'URTO È LA STESSA!

LA MOLECOLA CHE SI MUOVE TRA DUE URTI CON VELOCITÀ v SPAZZA UN CILINDRO DI RAGGIO d E ALTEZZA $v\Delta t$.

← TEMPO TRA DUE URTI
FREE

DOPO UN URTO CAMBIA DIREZIONE E CREA UN ALTRO

CILINDRETTO. IN UN TEMPO Δt , ALLINEANDO

TUTTI I CILINDRI COSÌ SPEZZATI, COSTRUIAMO UN

CILINDRO DI RAGGIO d E ALTEZZA $v\Delta t$.

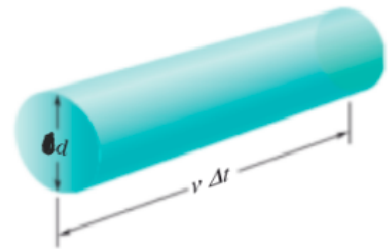


Figura 19.7 Nel tempo Δt la molecola in moto percorre un cilindro di lunghezza $v\Delta t$ e raggio d . Il cilindro è mostrato rettificato per convenienza.

N/V È IL NUMERO DI MOLECULE PER UNITÀ DI VOLUME $\Rightarrow$ IL NUMERO DI COLLISIONI

NEL VOLUME CILINDRICO SCRITTO PRIMA È $\frac{N}{V} V_{\text{cilindro}} = \frac{N}{V} \pi d^2 v \Delta t$

⇒ LA DISTANZA MEDIA PERCORSA TRA UN URTO E L'ALTRO È

$$\frac{\text{LUNGHEZZA CAMMINO IN } \Delta t}{\# \text{ COLLISIONI}} = \frac{v \Delta t}{\pi d^2 v \Delta t N/V} = \frac{1}{\pi d^2 N/V}$$

QUESTA È SOLO UN'APPROSSIMAZIONE PERCHÉ BASATA SULL'IPOTESI CHE TUTTE LE MOLECOLE SIANO FERME A PARTE UNA. SE TENIAMO CONTO DEL MOTTO DI TUTTE LE PARTICELLE

IL LIBERO CAMMINO MEDIO DIVENTA

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 N/V} = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \pi d^2 P}$$

$\uparrow$
 $PV = N k_B T$

ESEMPIO

SI CONSIDERI L'OSSIGENO A 300 K. $P = 1.01 \cdot 10^5 \text{ Pa}$. ASSUMENDO $d = 2.90 \text{ pm}$

$$\bar{v} = 450 \text{ m/s}$$

1) CAMMINO LIBERO MEDIO. $\lambda = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \pi d^2 P} \simeq 10^{-7} \text{ m} = 0.1 \mu\text{m}$

2) IL TEMPO TRA DUE URTI

$$\bar{t} = \frac{\lambda}{\bar{v}} = \frac{10^{-7} \text{ m}}{450 \text{ m/s}} \simeq 2 \cdot 10^{-10} \text{ s} = 0.2 \text{ ns}$$

DISTRIBUZIONE DELLE VELOCITÀ MOLECOLARI

FINO AD ORA ABBIAMO VISTO LA VELOCITÀ MEDIA MA SPESSE VOGLIAMO SAPERNE DI PIÙ

AD ESEMPIO QUANTE È LA FRAZIONE DI MOLECOLE CHE HANNO UNA CERTA VELOCITÀ

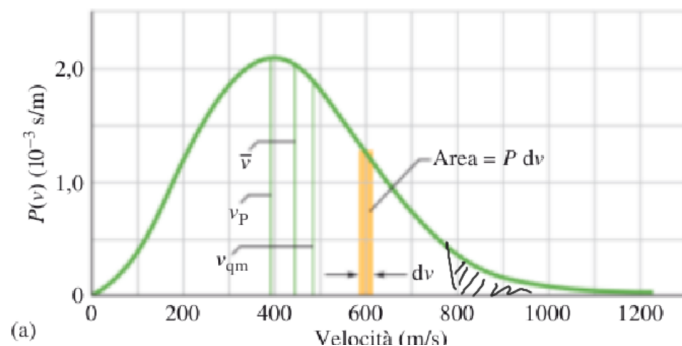
DISTRIBUZIONE DI MAXWELL

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

↑ MASSA MOLECOLARE
↑ TEMPERATURA

PROBABILITÀ CHE UNA MOLECOLA
ABBAIA UNA VELOCITÀ TRA v E $v+dv$

$$\int_0^{\infty} dv P(v) = 1 \quad \leftarrow P(v) \text{ È NORMALIZZATA}$$



SE VOGLIO CALCOLARE LA FRAZIONE DI MOLECOLE

CON VELOCITÀ SUPERIORE A v_{min}

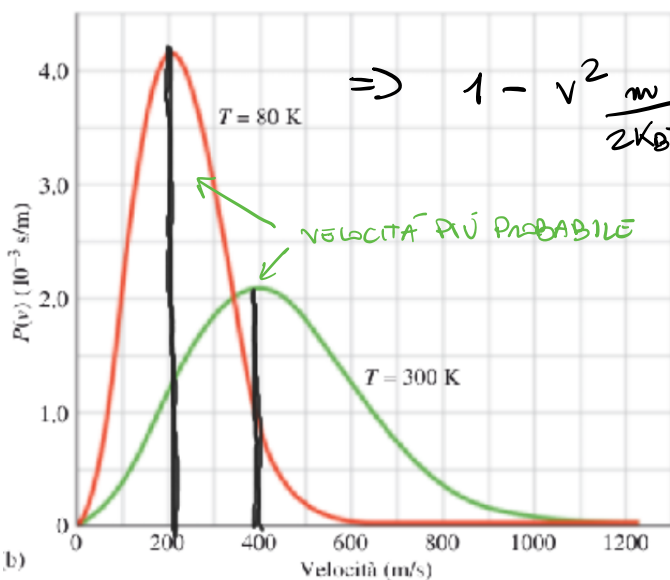
$$\Rightarrow \int_{v_{min}}^{\infty} P(v) dv$$

LA VELOCITÀ PIÙ PROBABILE SI HA QUANDO $\frac{dP(v)}{dv} = 0$

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

C = COSTANTE

$$\Rightarrow \frac{dP(v)}{dv} = C \left[2v e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} + v^2 (-2v) \frac{m}{2k_B T} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} \right] = 0$$



$$\Rightarrow 1 - v^2 \frac{m}{2k_B T} = 0$$

$$\Rightarrow v_p = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} \quad \leftarrow \text{VELOCITÀ PIÙ PROBABILE}$$

VELOCITÀ MEDIA $\bar{v} = P(v_1)v_1 + \dots + P(v_N)v_N = \sum P(v_i)v_i$

↑
FRAZIONE DI MOLECOLE
CON VELOCITÀ v_i

QUI NON CI SONO SOLO N VALORI DI VELOCITÀ MA INFINITI $\Rightarrow \sum \rightarrow \int$

$$\Rightarrow \bar{v} = \int_0^\infty P(v)v dv = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$$

$$\int_0^\infty x^{2n+1} e^{-x^2} dx = \frac{n!}{2e^{n+1}}$$

$$\bar{v}^2 = \int_0^\infty v^2 P(v) dv = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$$

$$\int_0^\infty x^{2n} e^{-x^2} dx = \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdot 7 \cdot \dots \cdot (n-1)}{2^{n+1} e^n} \sqrt{\frac{\pi}{e}}$$