

FISICA

Termodinamica

TEORIA CINETICA
DEI GAS

Autore: prof. Pappalardo Vincenzo

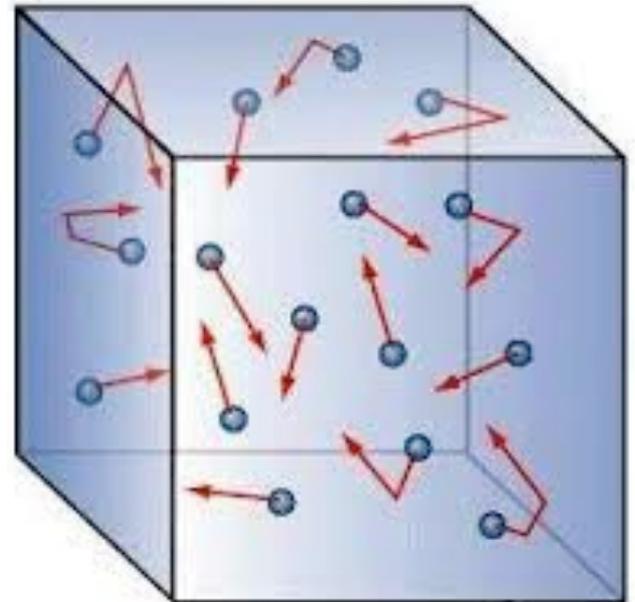
*docente di **Matematica e Fisica***



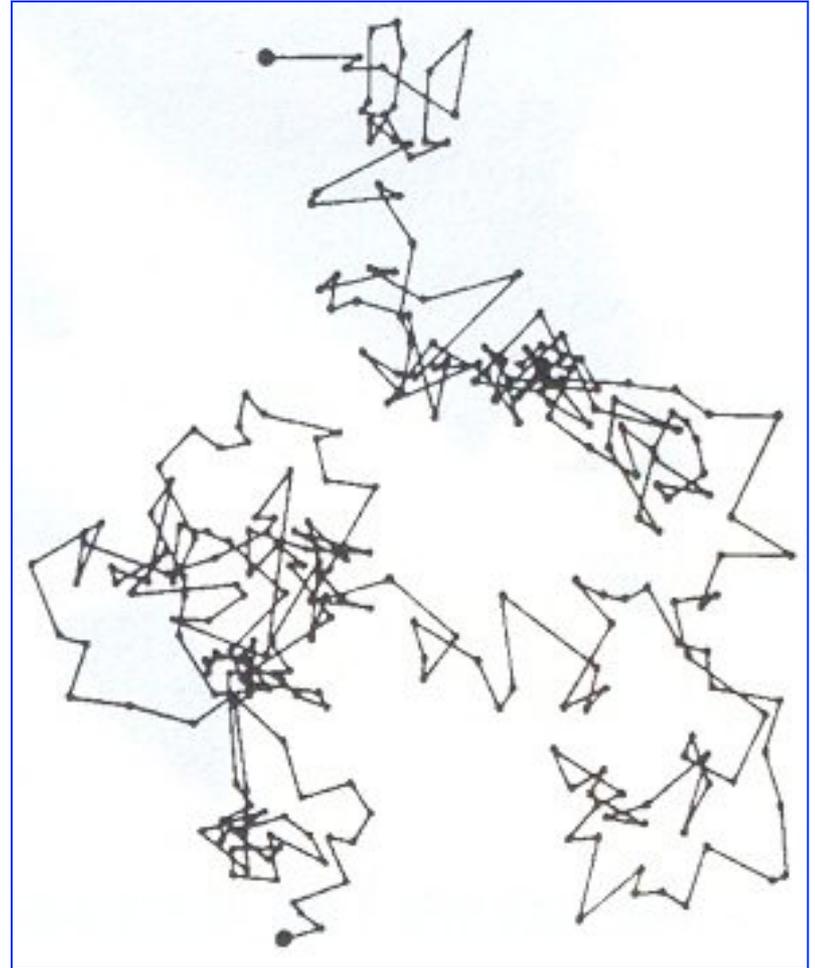
LE PRIME IDEE SUL MOTO MOLECOLARE

Anche a distanza di molti anni dalla sua formulazione iniziale, la teoria cinetica dei gas rappresenta una delle *teorie fisiche di maggiore successo*; essa ha infatti previsto, in un periodo in cui l'atomicità della materia era ancora considerata con una certa diffidenza, l'esistenza delle molecole e dei loro movimenti.

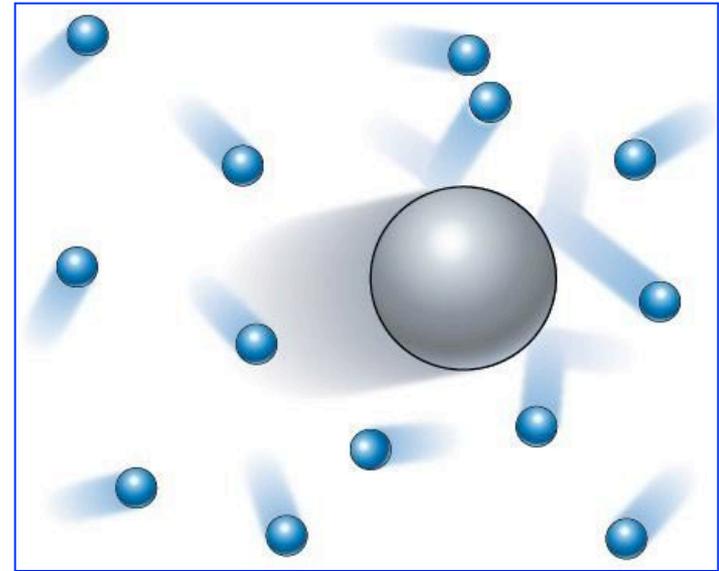
Il primo a intuire l'esistenza di una struttura corpuscolare dei gas fu il matematico **Bernoulli (1654-1705)**, il quale ipotizzò che la pressione esercitata da un gas contro le pareti di un contenitore fosse dovuta agli urti delle particelle costituenti.



Un contributo fondamentale per la corretta formulazione della teoria cinetica dei gas si ebbe nel 1827, quando il botanico **Robert Brown** osservò, con un rudimentale microscopio, che alcuni granelli di polline, una volta dispersi in acqua non restano immobili, ma sono dotati di un moto disordinato e continuo.



Solo grazie a una teoria di tipo statistico (1905) di **Einstein**, si riuscì a capire che tale moto, detto *browniano*, è una conseguenza degli urti delle molecole dell'acqua contro le particelle in sospensione e dunque *costituisce una prova sperimentale della realtà fisica del moto molecolare*.



Le particelle di fumo (o gli odori, i profumi, ecc.) si disperdono a causa degli urti con le molecole dell'aria.

MODELLO MOLECOLARE DEL GAS PERFETTO

La teoria cinetica è basata sul concetto che la materia è formata da molecole in continuo movimento.

La teoria cinetica rappresenta un modello, cioè uno strumento di ragionamento di calcolo formato da un insieme di ipotesi semplificative che aiutano a raffigurare, con un certo grado di approssimazione, un sistema fisico complicato. Le assunzioni del modello trovano giustificazioni a posteriori dalla bontà dell'accordo fra queste e i dati sperimentali.

Il modello molecolare del gas perfetto consente di interpretare in termini microscopici le proprietà macroscopiche (p, V, T) del gas.

Le principali caratteristiche del modello cinetico dei gas sono le seguenti:

1) ogni massa gassosa è costituita da un numero enorme di molecole indistinguibili.

3) le molecole si trovano in continuo e disordinato movimento (caos molecolare), per cui tutte le direzioni di moto sono ugualmente probabili.

2) le molecole sono immaginate come sferette rigide, indeformabili e di dimensioni trascurabili rispetto alla loro distanza media percorsa.

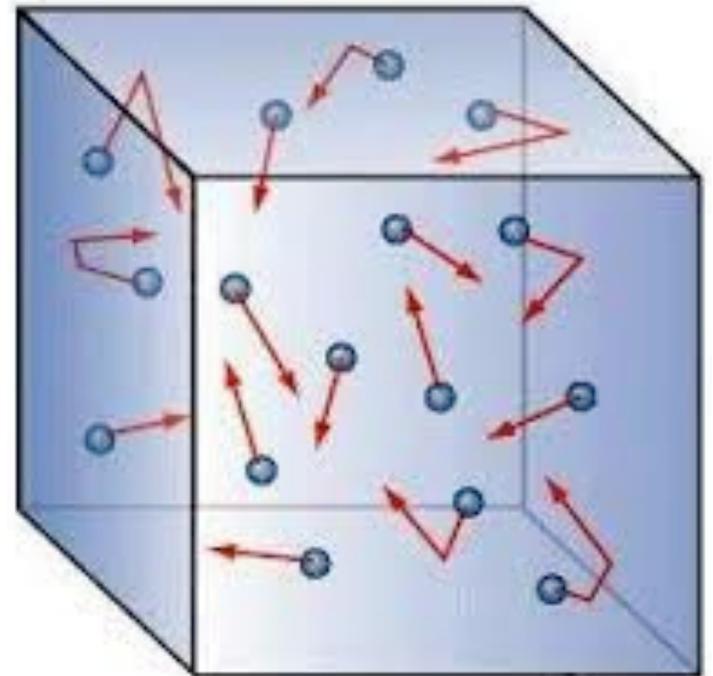
4) le forze di interazione fra le molecole si considerano praticamente nulle, e pertanto fra un urto e il successivo il moto di ogni molecola è rettilineo e uniforme.

5) gli urti delle molecole fra loro e contro le pareti del recipiente che le contiene sono perfettamente elastici, per cui l'energia cinetica complessiva si conserva.

LA PRESSIONE DEL GAS PERFETTO

Utilizzando il modello cinetico dei gas perfetti e le leggi della meccanica del punto materiale, possiamo valutare la pressione esercitata da un gas sulle pareti del suo contenitore.

Rappresenteremo le molecole come oggetti puntiformi, ignorando le collisioni fra molecola e molecola: ciascuna urterà dunque solo contro le pareti e, fra due urti successivi, sarà in moto rettilineo uniforme.



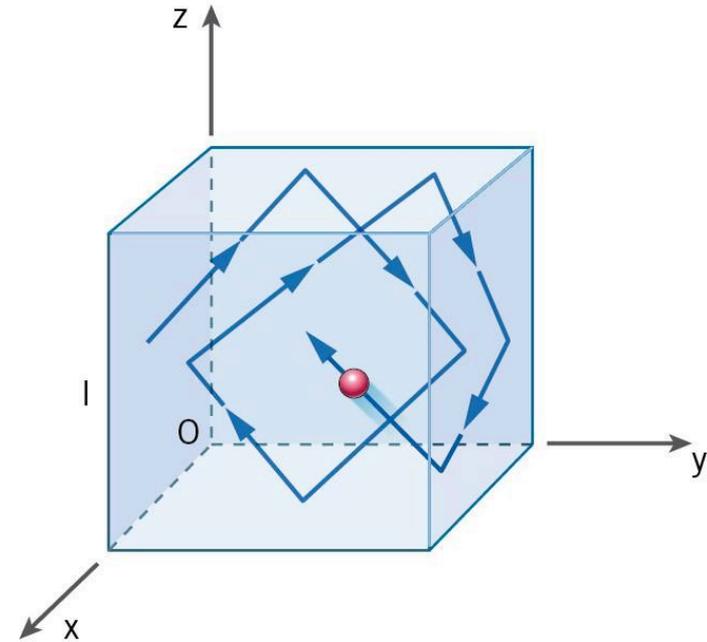
Secondo queste ipotesi, la pressione è il risultato dei ripetuti urti delle molecole contro il contenitore.

Supponiamo che il gas sia costituito da N molecole contenute in un recipiente cubico di spigolo l .

Si dimostra che:

$$p = \frac{Nm}{3V} v_{qm}^2 = \frac{\rho}{3} v_{qm}^2$$

N =molecole contenute nel recipiente di volume V ; m =massa delle molecole, identica per tutte; v_{qm} =velocità quadratica media (valore medio del quadrato della velocità); ρ =densità del gas.



Se introduciamo l'energia cinetica media delle molecole:

The diagram shows the formula for average kinetic energy, $K_{\text{media}} = \frac{K_1 + K_2 + \dots + K_N}{N}$, enclosed in a yellow box. Three labels with lines pointing to the formula are present: 'energia cinetica media (J)' points to K_{media} ; 'somma delle energie cinetiche delle molecole (J)' points to the numerator $K_1 + K_2 + \dots + K_N$; and 'numero delle molecole' points to the denominator N .

$$K_{\text{media}} = \frac{K_1 + K_2 + \dots + K_N}{N}$$

la pressione assume la forma:

The formula for pressure is shown on a yellow background: $p = \frac{2NK_{\text{media}}}{3V}$.

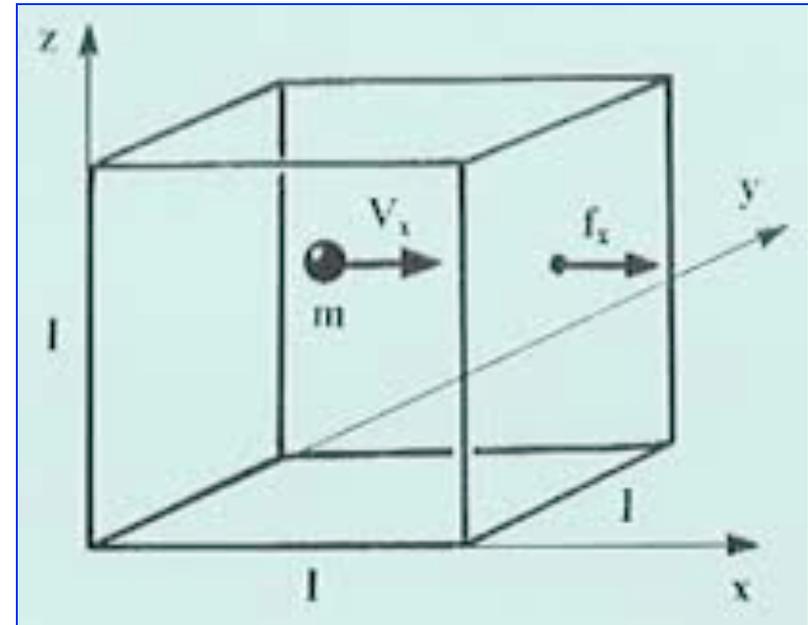
$$p = \frac{2NK_{\text{media}}}{3V}$$

LA TEMPERATURA DAL PUNTO DI VISTA MICROSCOPICO

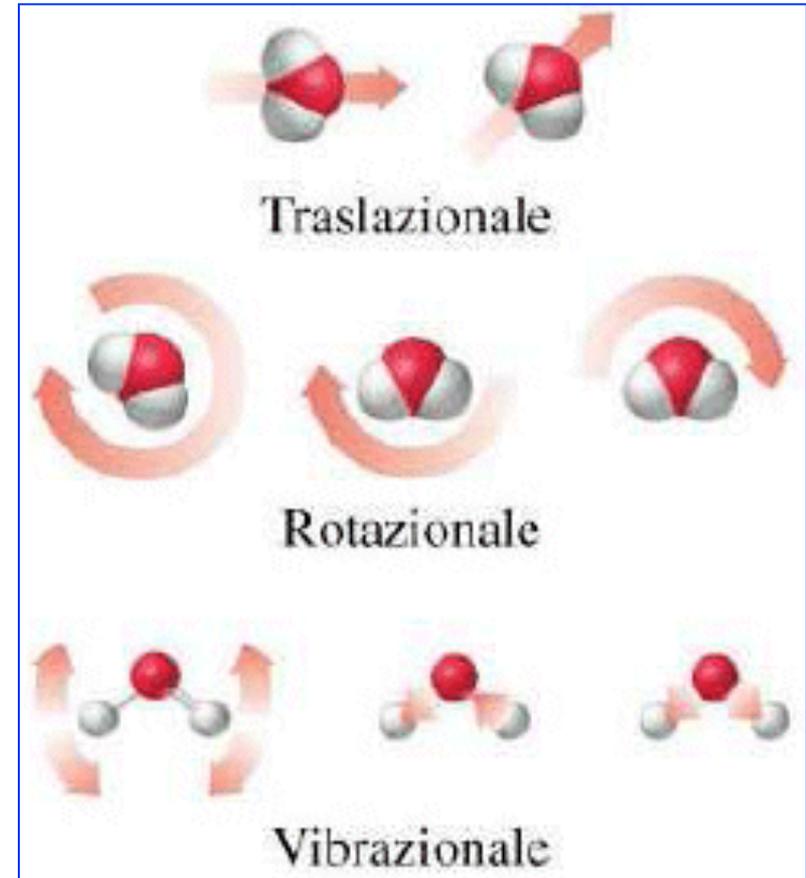
Vogliamo mostrare come la teoria cinetica ci permette di interpretare il concetto di temperatura da un punto di vista microscopico, in termini di energia associata al moto dei componenti elementari della materia.

Dimostrazione

Consideriamo un gas composto da N molecole, di uguale massa m , contenute in un recipiente. Ogni molecola avrà una diversa velocità, di modulo v , e una diversa energia cinetica $E_C = \frac{1}{2}mv^2$.



Avendo fatto l'ipotesi che le molecole del gas siano rappresentate da punti materiali, la loro **energia cinetica è solo traslazionale** (elio, neon). Se le molecole sono poliatomiche (ossigeno), però, come vedremo nel prossimo paragrafo, la loro energia cinetica possiede un termine aggiuntivo dovuto al moto rotazionale.



Utilizzando l'espressione della pressione:

$$p = \frac{Nm}{3V} v_{qm}^2 = \frac{\rho}{3} v_{qm}^2$$

e l'equazione di stato dei gas perfetti:

$$pV = Nk_B T$$

l'energia cinetica media di traslazione delle singole molecole del gas:

$$\bar{E}_c = \frac{1}{2} m v_{qm}^2$$

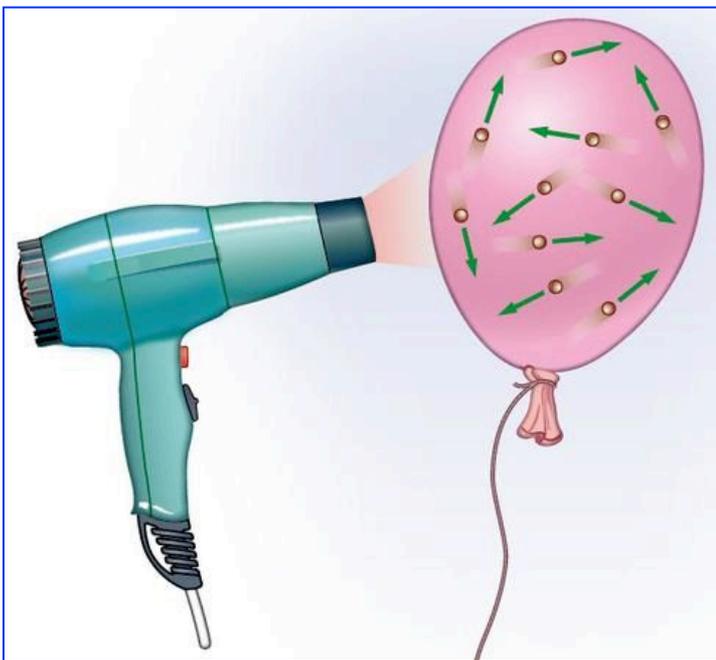
assume la seguente forma:

INTERPRETAZIONE MICROSCOPICA DELLA TEMPERATURA ASSOLUTA

L'energia cinetica media di traslazione delle molecole di un gas è direttamente proporzionale alla temperatura assoluta del gas:

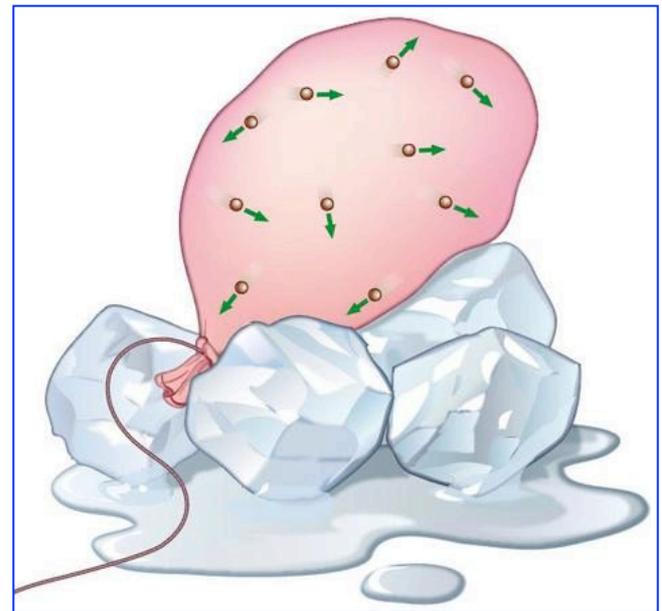
$$\bar{E}_C = \frac{3}{2} k_B T$$

La temperatura assoluta è la manifestazione macroscopica del moto di agitazione termica delle molecole. Rappresenta una misura dell'energia cinetica media degli atomi o delle molecole che formano la materia.



Quando riscaldiamo il gas, le sue molecole vanno più veloci.

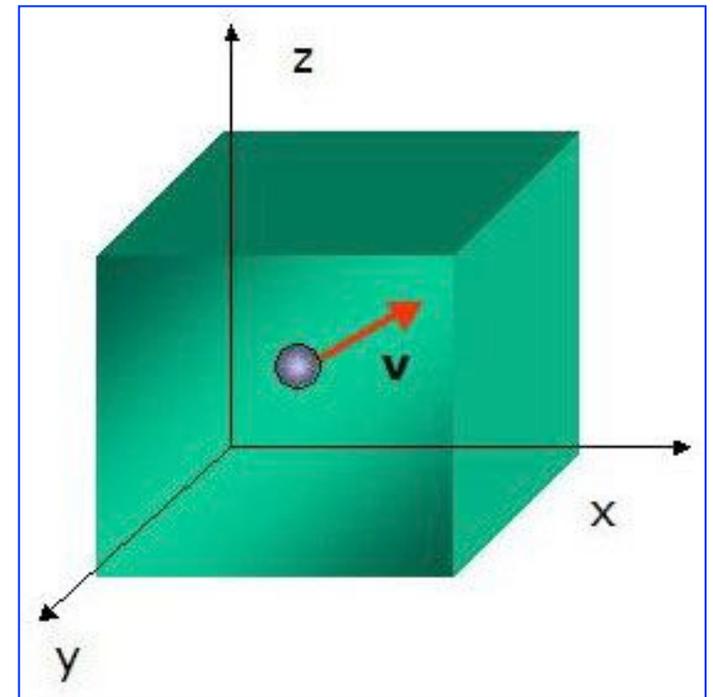
Quando raffreddiamo il gas, le sue molecole vanno più lente.



EQUIPARTIZIONE DELL'ENERGIA

Definiamo **gradi di libertà** di una molecola il numero dei parametri indipendenti necessario per determinare la sua energia cinetica.

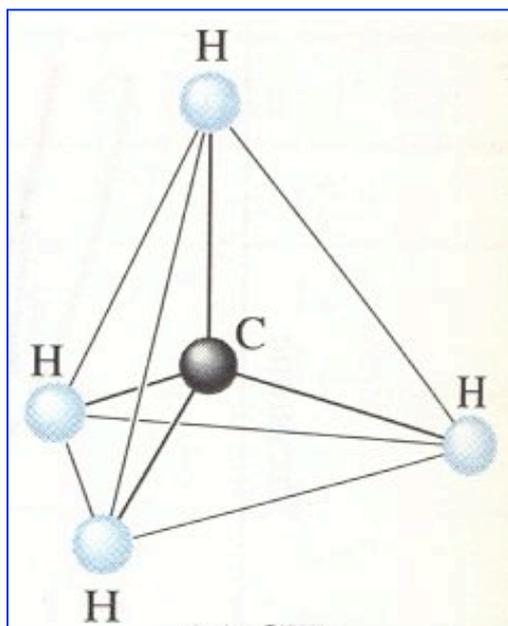
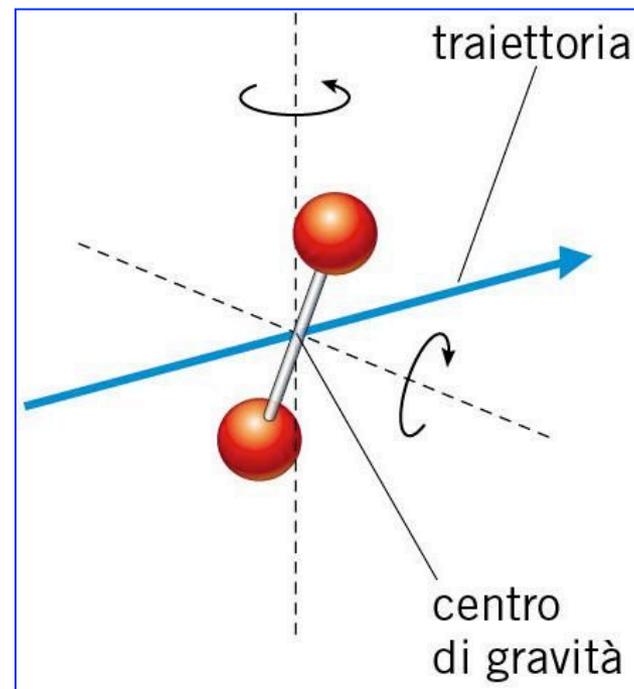
□ Per il moto traslazionale di una molecola monoatomica, rappresentata da un punto materiale, ci sono tre gradi di libertà, corrispondenti ai tre assi perpendicolari lungo i quali si può verificare tale moto.



L'energia cinetica della molecola è allora espressa dalla somma di tre quantità indipendenti.

□ Una molecola biatomica ha cinque gradi di libertà: tre per il moto traslazionale, due per il moto rotazionale.

L'energia cinetica della molecola è espressa dalla somma di cinque quantità indipendenti.



□ Una molecola poliatomica ha invece sei gradi di libertà: tre traslazionali e tre rotazionali.

L'energia cinetica della molecola è espressa dalla somma di sei quantità indipendenti.

PRINCIPIO DI EQUIPARTIZIONE DELL' ENERGIA

In un sistema in equilibrio termico alla temperatura assoluta T , a ogni grado di libertà del moto molecolare corrisponde un' energia cinetica media per molecola pari a:

$$\bar{E}_c = \frac{1}{2} k_B T$$

molecola biatomica

$$\bar{E}_c = \frac{5}{2} k_B T$$

molecola monoatomica

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

molecola poliatomica

$$\bar{E}_c = 3k_B T$$

Poiché l'energia cinetica media non può essere negativa, allora la temperatura assoluta T di un corpo non può assumere valori negativi. La minima temperatura concepibile è 0 K .

In effetti, a $T=0\text{ K}$ corrisponde $K_{\text{media}} = 0\text{ J}$: allo zero assoluto tutte le molecole di un oggetto sono ferme e non possono più essere rallentate ulteriormente. Di conseguenza, la temperatura dell'oggetto non può scendere al di sotto di questa soglia.

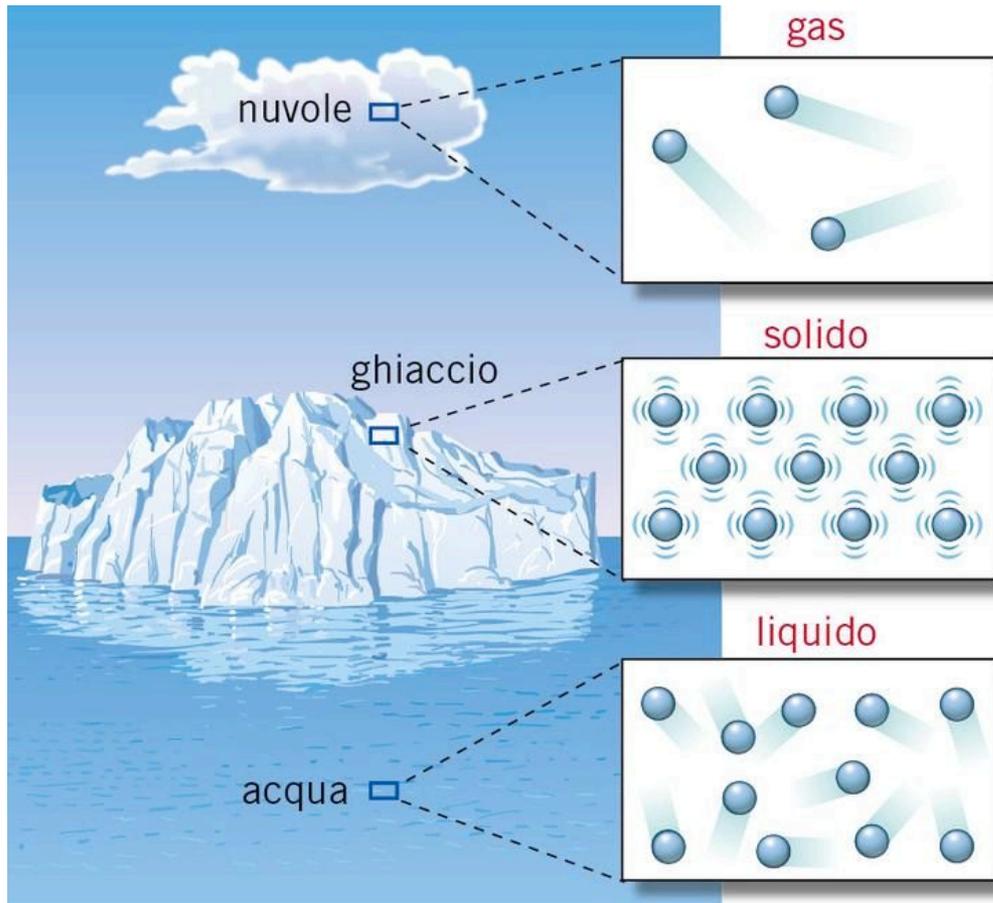
In realtà, per il principio di indeterminazione di Heisenberg (ma anche per il 3° principio della termodinamica) lo zero assoluto non può essere mai raggiunto.

moto di agitazione termica

L'energia cinetica media di traslazione dei componenti della materia (atomi e molecole) è direttamente proporzionale alla temperatura assoluta anche nei liquidi e nei solidi.

Quindi, tutta la materia è caratterizzata da un moto continuo dovuto alla temperatura, che si chiama **moto di agitazione termica**.

Le molecole del gas si muovono ad alta velocità, così come quelle dei liquidi (così si spiega il moto browniano). Gli atomi o le molecole che formano i solidi, pur occupando un posto fisso nel reticolo cristallino, oscillano continuamente attorno al loro punto di equilibrio.



Le scie di movimento suggeriscono un moto delle molecole sempre più libero man mano che una certa sostanza passa dallo stato solido a quello liquido e a quello gassoso.

Questi passaggi richiedono un aumento di temperatura e, quindi, anche un aumento della velocità media degli atomi o molecole che costituiscono il corpo.

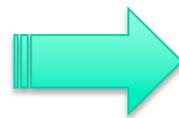
LA VELOCITÀ QUADRATICA MEDIA

Da un punto di vista statistico, la velocità quadratica media v_{qm} è definita come la radice quadrata della media dei quadrati delle velocità di N molecole:

$$v_{qm} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n v_i^2}{N}}$$

Esprimiamo la v_{qm} in funzione delle grandezze fisiche del gas. Dal confronto delle espressioni delle energie cinetiche si ottiene:

$$\frac{1}{2} m v_{qm}^2 = \frac{3}{2} k_B T$$



$$v_{qm} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$$

Ricordando che la costante di Boltzmann è $k_B = R/N_A$, e che la massa m di una molecola è data dal rapporto $m = M/N_A$, si ottiene:

$$v_{qm} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

Quali informazioni ci danno queste espressioni?

Consideriamo due gas diversi, costituiti da molecole di massa m_1 e m_2 e mantenuti alla stessa temperatura T . Indicando con v_{1qm} e v_{2qm} le velocità quadratiche medie delle molecole dei due gas, si ha:

$$v_{qm} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} \Rightarrow \frac{v_{1qm}}{v_{2qm}} = \sqrt{\frac{m_2}{m_1}}$$

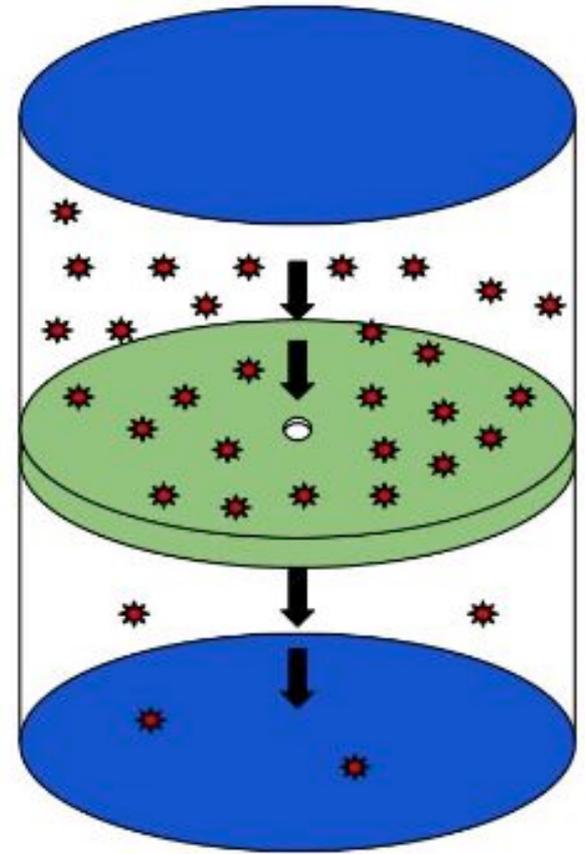
La proprietà espressa da questa formula può essere utilizzata per separare le componenti di una miscela gassosa.

Se infatti poniamo la miscela in un recipiente poroso collocato in un ambiente in cui è stato fatto il vuoto, il gas più leggero sfuggirà attraverso i pori più velocemente di quello più pesante.

Gas	v_{qm} (m/s)
idrogeno (H ₂)	1840
ossigeno (O ₂)	460
aria	485
anidride carbonica (CO ₂)	393
elio (He)	1310
azoto (N ₂)	492
neon (Ne)	584

Questa tecnica può essere sfruttata per separare composti chimici formati da isotopi diversi di uno stesso elemento.

Per esempio, attraverso successivi processi di diffusione, si riesce a separare l'uranio 235, utilizzato nei reattori nucleari, dall'uranio 238, facendo passare l'esafluoruro di uranio (UF_6) attraverso un setto poroso.



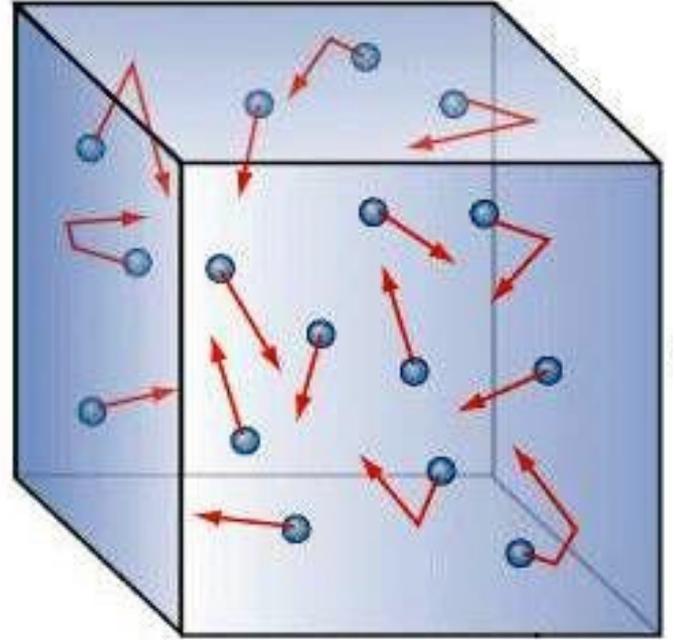
Approfondimento

Questo processo serve per ottenere uranio arricchito, che è una miscela di isotopi dell'uranio. L'uranio arricchito differisce dall'uranio naturale estratto dalle miniere per un maggior contenuto dell'isotopo ^{235}U .

L' ^{235}U è infatti l'unico isotopo esistente in natura in quantità apprezzabili che possa essere sottoposto a fissione nucleare. Nell'uranio naturale, invece, la percentuale di questo isotopo è, in peso, circa 0,72%, mentre la maggior parte del materiale è composta dall'isotopo ^{238}U .

CAMMINO LIBERO MEDIO

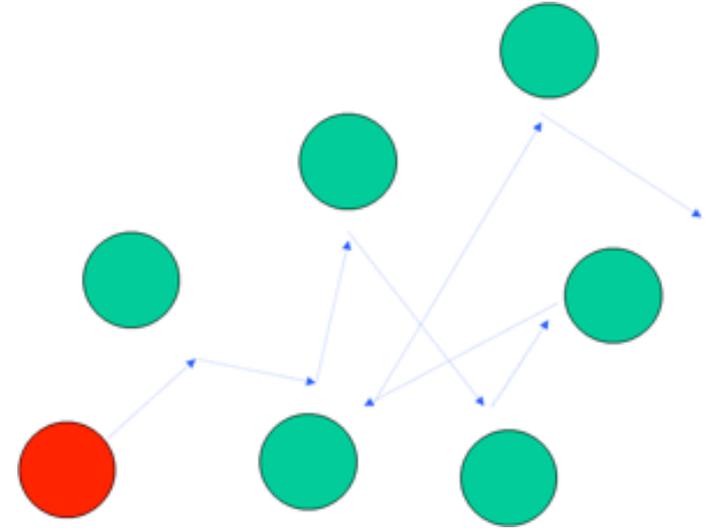
Nonostante le loro alte velocità le molecole di un gas si diffondono nell'aria piuttosto lentamente. Ciò che impedisce alle molecole di procedere in linea retta sono le collisioni che si verificano fra una molecola e l'altra.



Il modello cinetico ci permette di tenere conto di queste collisioni, a patto però di attribuire a ciascuna molecola un'estensione finita. Così si rappresentano le molecole come tante sferette rigide di raggio r , naturalmente piccolissimo, ma non nullo.

Ogni volta che due molecole vengono a contatto, compiono un urto elastico.

La distanza media che una molecola percorre, con moto rettilineo uniforme, fra due urti successivi è chiamata
cammino libero medio.



Si dimostra che il cammino libero medio è:

$$\bar{L} = \frac{1}{4\sqrt{2}\pi r^2 n}$$

n =numero di molecole puntiformi per unità di volume

La frequenza degli urti (il numero di urti in un secondo), è data da:

$$f = \frac{\bar{v}}{L} = 4\sqrt{2}\pi r^2 n \bar{v}$$

In condizioni normali di temperatura e pressione, se le molecole del gas hanno raggio r dell'ordine di 10^{-10} m, il loro cammino libero medio è dell'ordine di 10^{-7} m.

Il cammino libero medio raggiunge un valore di circa 100 m in condizioni di vuoto (pressione dell'ordine di 10^{-4} Pa).

Poiché L dipende dalle dimensioni delle molecole e dal numero n di particelle per unità di volume, *il cammino libero medio è la grandezza che meglio caratterizza il grado di vuoto raggiunto da un gas.*

ANALISI STATISTICA DEI SISTEMI TERMODINAMICI

Per studiare da un punto di vista microscopico un sistema termodinamico, costituito da un elevato numero di particelle, è necessario conoscere vari parametri che non possono essere misurati e la cui evoluzione, ammettendo che obbedisca alle leggi della meccanica newtoniana, non può essere in pratica calcolata.

Se vogliamo effettuare un tale lavoro, dobbiamo escogitare un **metodo di studio che, pur tenendo conto delle proprietà meccaniche delle molecole (velocità, energia, forze agenti, ecc.), dia di esse una descrizione media**. Naturalmente, i risultati ottenuti con questo procedimento devono corrispondere alle condizioni osservabili macroscopicamente e misurabili.

Il metodo appropriato lo fornisce la **meccanica statistica**, chiamata così perché unisce i concetti fondamentali della meccanica con i principi del calcolo delle probabilità.

La scelta del metodo statistico è avvalorata dal fatto che le misure di alcune grandezze di interesse termodinamico, come la temperatura, la pressione, ecc., in realtà rappresentano i valori medi di alcuni parametri microscopici associati al movimento delle molecole.

I metodi statistici si fondano su principi logici che valgono per ogni tipo di analisi riguardante un numero molto grande di oggetti, di prove, di gradi di libertà.

Nell'analisi statistica dei sistemi termodinamici la validità delle previsioni è garantita dal grande numero di molecole.

Consideriamo un gas in equilibrio, formato da molecole indistinguibili. In ogni istante alcune molecole si muovono più lentamente e altre più rapidamente della media delle velocità: le velocità possibili hanno moduli che vanno da zero fino a valori molto elevati. Inoltre, tutte le direzioni del moto sono ugualmente probabili.

Nell'ipotesi che il sistema non interagisca con l'esterno, esso finisce con l'assumere uno stato stazionario nel quale la distribuzione delle velocità molecolari non muta nel tempo.

Cosa significa?

Se la velocità quadratica media del gas è pari a 500 m/s, sarà costante la frazione di molecole con velocità comprese fra 500 m/s e 505 m/s, e anche quella con velocità fra 505 m/s e 510 m/s, e così via.

In linea di principio tutte le velocità sono possibili (da zero a infinito), ma **non tutte sono ugualmente probabili.**

Spetta a **Maxwell** (1831-1879) il merito di aver determinato per primo la **distribuzione delle velocità molecolari** di un gas in condizioni stazionarie.

Ma cosa si deve intendere precisamente con il termine "distribuzione"?

In un sistema termodinamico non ha interesse conoscere il numero di particelle la cui velocità assume esattamente un determinato valore, ma piuttosto è utile sapere quante hanno una velocità compresa in un certo intervallo di valori.

Maxwell calcolò che, in un gas perfetto costituito da N molecole di massa m , in equilibrio alla temperatura T , il numero ΔN di molecole che hanno velocità con modulo compreso fra v e $v+\Delta v$ è dato, nel caso in cui Δv sia piccolo rispetto alla velocità molecolare media, dall'espressione:

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

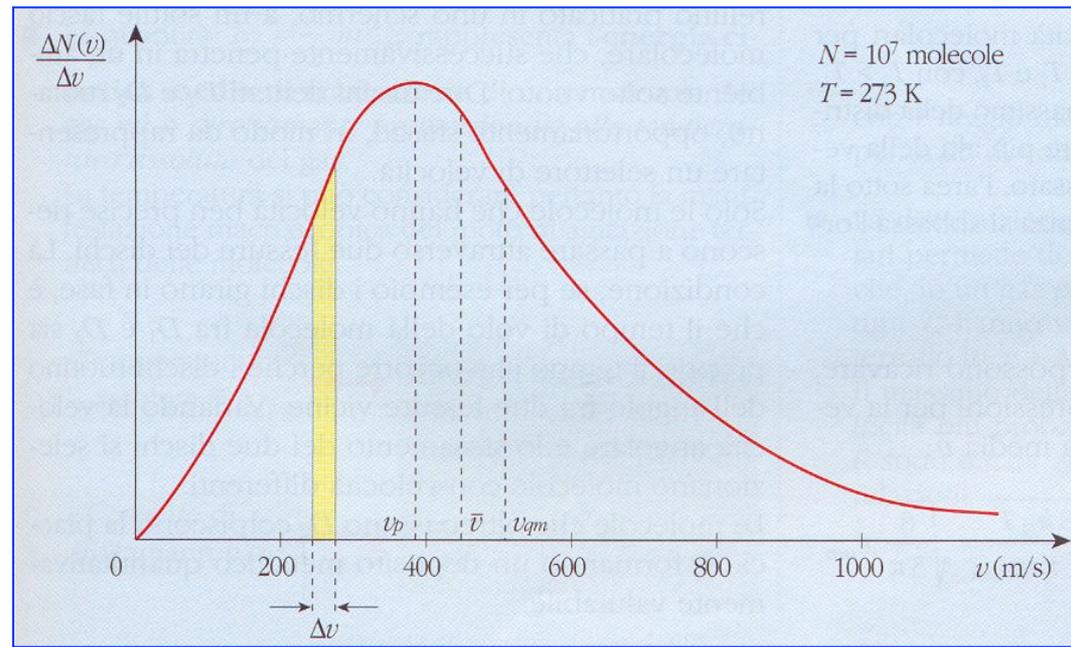
Numero di molecole
con velocità compresa
fra v e $v+\Delta v$

da cui si ricava:

*Distribuzione di Maxwell
delle velocità*

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

Curva di Maxwell:
rappresentazione
grafica della
distribuzione di Maxwell



I valori di v più comuni sono quelli prossimi al valor medio.
Valori della velocità molto piccoli o molto grandi sono,
invece, piuttosto improbabili.

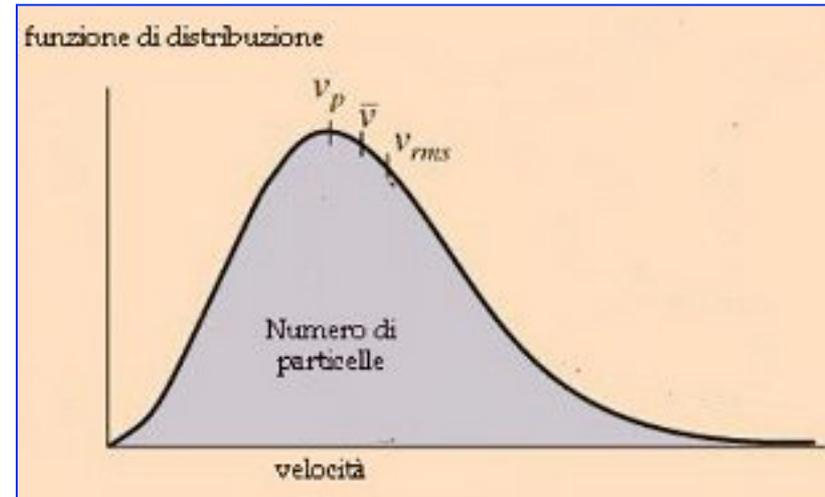
Il numero di molecole con velocità comprese fra v e $v + \Delta v$
è uguale all'area sotto il grafico (striscia gialla). L'ascissa
del massimo della curva di distribuzione rappresenta la
velocità più probabile v_p .

Dalla distribuzione di Maxwell si possono ricavare, alla temperatura T , le seguenti espressioni per la velocità più probabile e la velocità media:

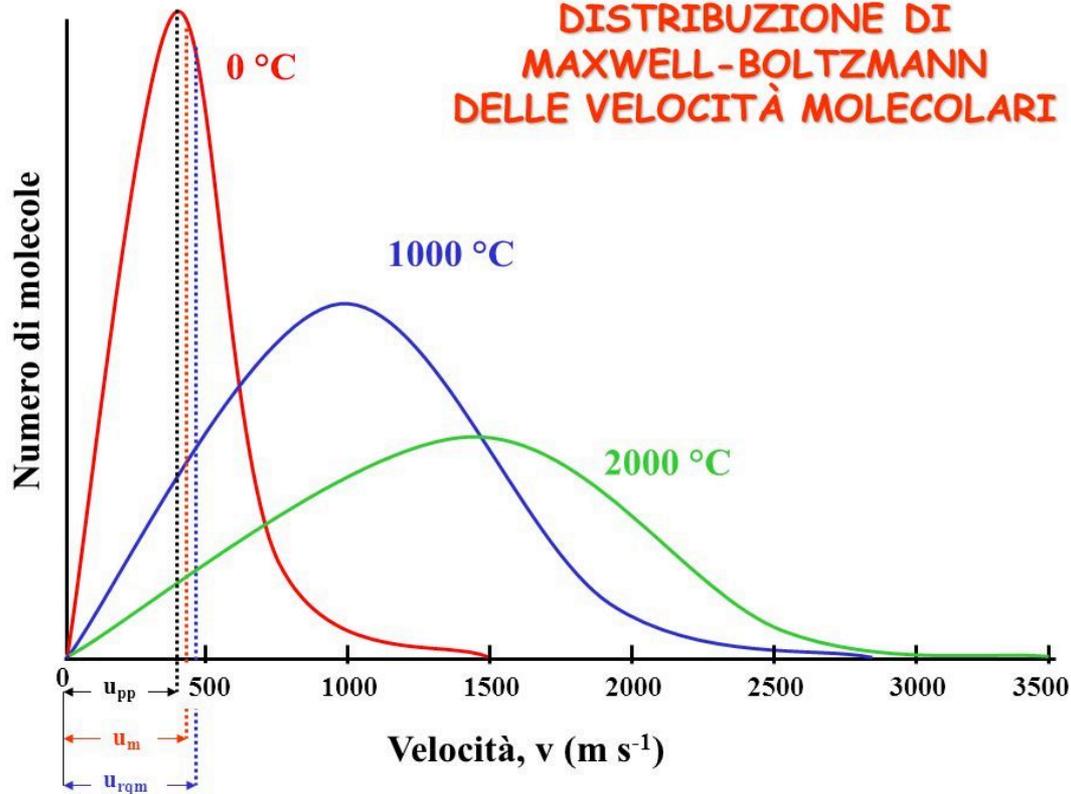
$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8}{3\pi}} v_{qm}$$

$$v_p = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{2}{3}} v_{qm}$$

L'area totale sotto la curva di Maxwell è uguale a N (numero di molecole di cui è composto il gas). Questa proprietà permette di capire come varia la forma della curva di Maxwell al variare della temperatura.



DISTRIBUZIONE DI MAXWELL-BOLTZMANN DELLE VELOCITÀ MOLECOLARI



Diminuendo la temperatura anche la velocità media delle molecole diminuisce ma, dal momento che l'area sottesa non può cambiare, aumenta il valore del massimo della curva.

Per la stessa ragione, quando T aumenta, il picco diminuisce e la curva diventa più schiacciata. Ciò significa che è più probabile trovare molecole con un valore della velocità significativamente più grande di quello medio.

ENERGIA INTERNA

L'energia interna U di un sistema fisico è l'energia complessiva di tutte le sue componenti microscopiche.

Esempio: in una goccia d'acqua, l'energia interna è l'energia totale posseduta dalle molecole d'acqua contenute nella goccia.

Le molecole di un **gas perfetto** non interagiscono tra loro e quindi possiedono soltanto energia cinetica.

L'energia interna U del gas perfetto è data dalla somma delle energie cinetiche delle sue molecole:

$$U = K_{\text{media}} \cdot N = \frac{l}{2} N k_B T$$

l = numero gradi di libertà

L'espressione precedente può essere scritta anche nella seguente forma:

energia interna di n moli

$$U = \frac{1}{2} nRT$$

Spesso non è possibile trascurare le forze di coesione tra le molecole di un gas. In tal caso il gas non si comporta più come il gas perfetto e si chiama **gas reale**.

Un gas reale possiede, oltre all'energia cinetica, anche un'energia potenziale dovuta alle forze di coesione molecolare (forze intermolecolari).

Come facciamo a calcolare l'energia interna di un gas reale?

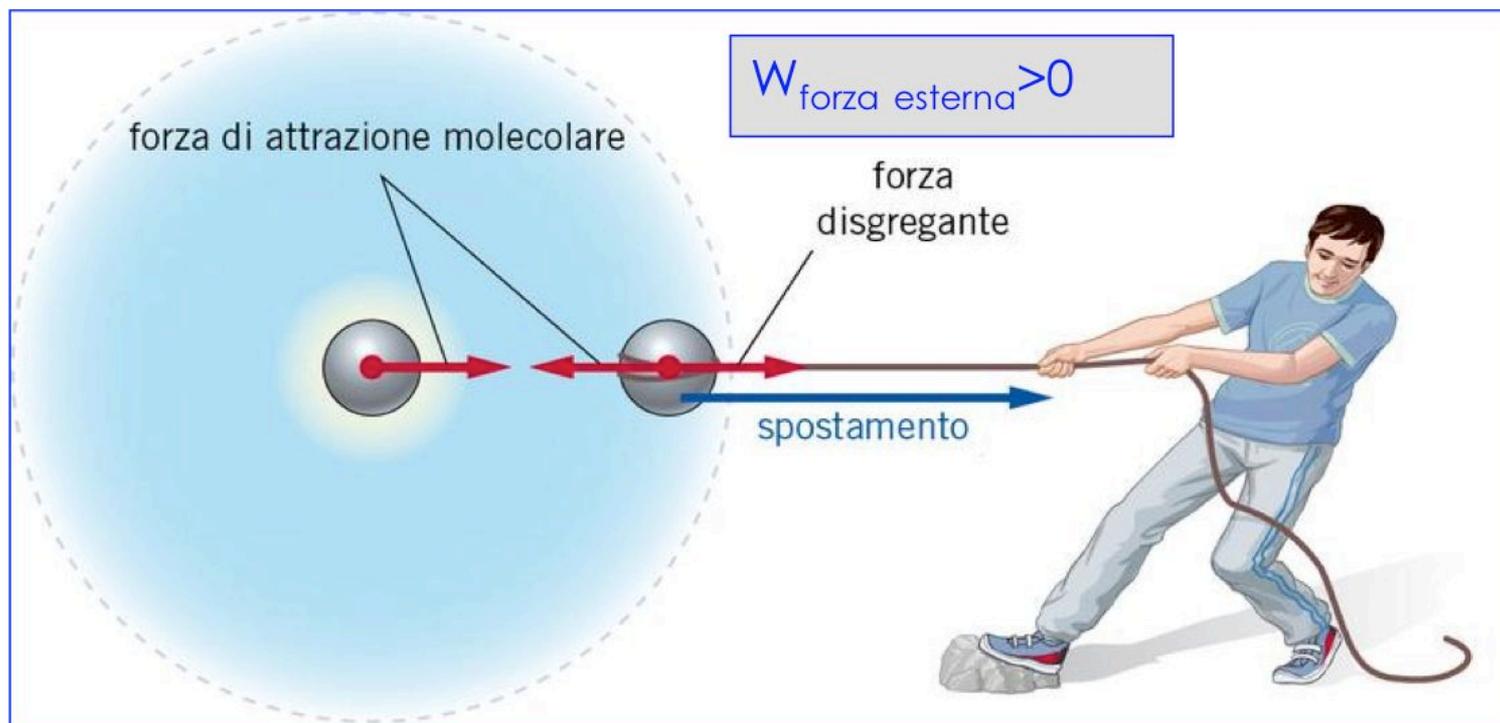
Energia cinetica

A una certa temperatura T l'agitazione delle molecole di un gas reale è uguale a quella del gas perfetto: questo ci permette di calcolare la sua energia cinetica.

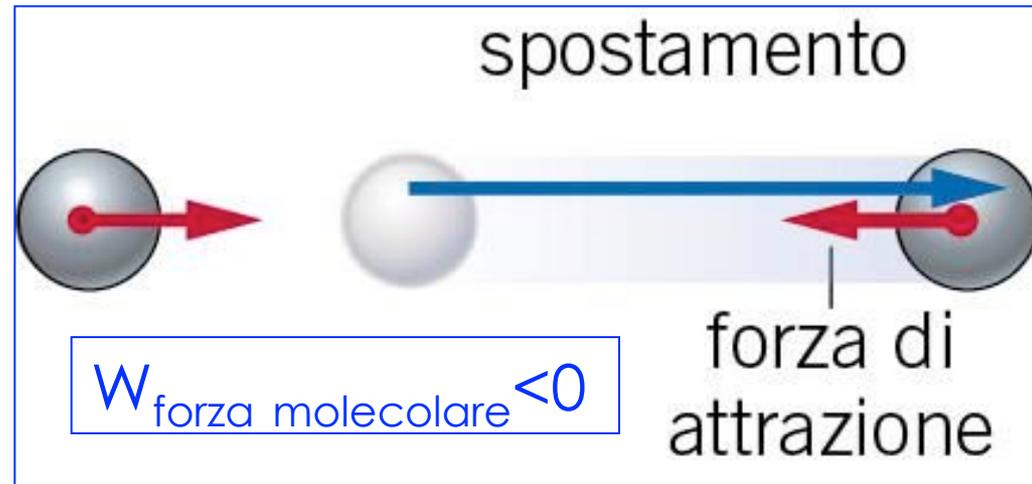
Energia potenziale

Immaginiamo di "congelare" tutte le molecole nella posizione in cui si trovano a un certo istante e disgreghiamo il sistema, portando lentamente tutte le molecole lontane l'una dall'altra.

- Il lavoro compiuto dalla forza esterna è positivo: per allontanare le molecole le une dalle altre, dobbiamo compiere un lavoro positivo (forza disgregante e spostamento hanno lo stesso verso) per poter vincere le forze di attrazione tra le molecole.



- ✓ Il lavoro compiuto dalle forze di attrazione molecolare è negativo (forze e spostamento hanno versi opposti), mentre il sistema si disgrega.



L'energia potenziale E_{pot} di un gas reale è uguale al lavoro compiuto dalle forze di attrazione molecolare quando si disgrega il sistema, portando tutte le molecole lontane l'una dall'altra.

$$E_{\text{pot}} = W_{\text{forze molecolari}} = -W_{\text{forza esterna}} \Rightarrow E_{\text{pot}} < 0$$

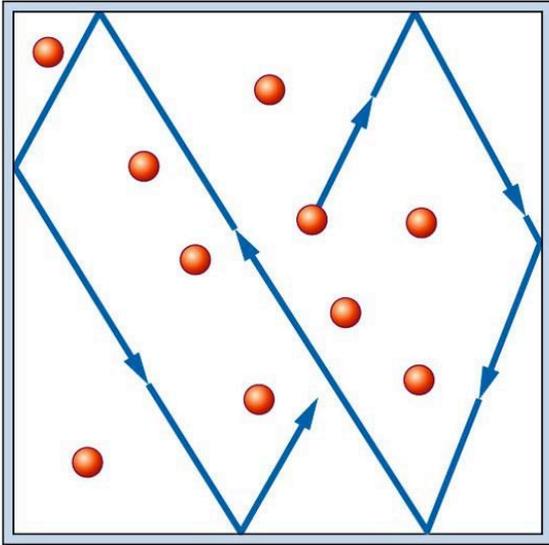
In definitiva:

L'energia interna U di un gas è data dalla somma dell'energia cinetica (positiva) e dell'energia potenziale (negativa) di tutte le molecole:

$$U = K + E_{\text{pot}}$$

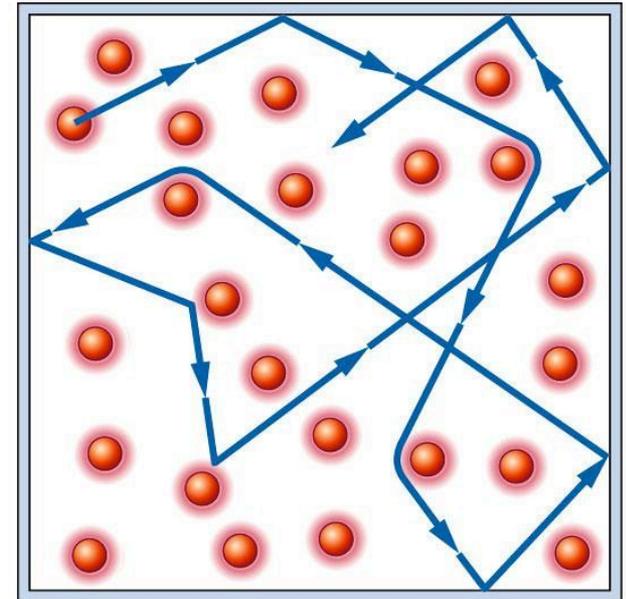
Questa definizione vale anche per i liquidi e i solidi.

GAS REALI



Un **gas perfetto** è molto rarefatto e le sue molecole sono così lontane da non risentire di alcun effetto reciproco: hanno energia cinetica ma non energia potenziale.

Un **gas reale** è denso e le molecole possono muoversi solo nel volume lasciato libero dalle altre molecole. Le molecole interagiscono tra loro, quindi risentono delle forze intermolecolari: è presente sia l'energia cinetica che potenziale.



Per i gas reali vale la seguente equazione:

Equazione di van der Waals

$$\left(p + \frac{a}{v_s^2} \right) (v_s - b) = \frac{R}{m_M} T$$

- ✓ p =pressione
- ✓ $V_s = V/M$ =volume specifico=volume occupato dal gas per unità di massa
- ✓ T =temperatura assoluta
- ✓ a, b =parametri positivi che dipendono dal particolare gas
- ✓ m_M =massa di una mole del gas considerato
- ✓ R =costante caratteristica dei gas

GAS, LIQUIDI, SOLIDI

Riassumiamo. L'energia interna di tutti i corpi (solidi, liquidi, gas) è la somma di due contributi:

$$U = \text{energia cinetica} + \text{energia potenziale} = K + E_{\text{pot}}$$

1) **Energia cinetica** – E' l'energia cinetica totale di tutte le molecole che costituiscono il sistema fisico. E' positiva e rappresenta la tendenza a disgregare o disordinare il sistema, allontanando tra loro i suoi componenti.

2) **Energia potenziale** – E' negativa e misura l'efficacia delle forze di attrazione che tendono a legare e ordinare il sistema.

Usiamo l'energia interna per classificare i sistemi fisici in gas, liquidi e solidi.

GAS

L'energia interna di un gas è positiva:

$$U > 0$$

Nello stato gassoso il contributo dell'energia potenziale è molto minore (in valore assoluto) di quello dell'energia cinetica: $E_{\text{pot}} \ll K$

Nello stato gassoso l'effetto disgregante dell'energia cinetica prevale su quello ordinante delle forze di attrazione molecolari.

LIQUIDI

L'energia interna di un liquido è circa zero:

$$U \approx 0$$

Nello stato liquido si ha una sostanziale equivalenza tra gli effetti disgreganti (energia cinetica) e quelli ordinanti (energia potenziale): $K \approx E_{\text{pot}}$

SOLIDI

L'energia interna di un solido è negativa:

$$U < 0$$

Nello stato solido le forze di attrazione molecolare (ordine) vincono sull'effetto disgregante (disordine) del moto delle molecole. L'energia potenziale (ordine) dà un contributo maggiore (in valore assoluto) di quello dell'energia cinetica (disordine): $E_{\text{pot}} > K$

Rappresentazione
qualitativa della
relazione tra energia
totale del sistema e suo
stato di aggregazione.

