

Teoria cinetica dei gas

Fisica dei gas in Termodinamica

- **Grandezze macroscopiche**
 - P, V, T tutte conseguenza del moto delle particelle
 - Pressione:
 - Urti molecole contro pareti
 - Volume:
 - Assenza di legami tra le particelle
 - Temperatura:
 - Energia cinetica posseduta dalle particelle
 - → **Teoria cinetica dei gas**
 - Descrive la relazione P, V, T \Leftrightarrow moto particelle

Numero di Avogadro

- Calore specifico \Leftrightarrow Calore specifico molare
 - Per unità di massa \Leftrightarrow per singola mole
- Utilità mole per confrontare campioni con stesso numero di particelle elementari
 - i.e. atomi, molecole...
- Mole = numero di atomi o molecole pari a quelli contenuti in una massa in grammi dell'isotopo 12 del Carbonio pari al suo numero di massa o peso atomico.
- Numero di Avogadro N_A
- Vale per qualunque atomo o molecola:
 N_A corrisponde al numero di atomi o molecole necessario a formare una massa in grammi pari numericamente al peso atomico o al peso molecolare rispettivamente della sostanza
 - $M = m \cdot N_A$
 - M Massa molare
 - m massa di una molecola o di un atomo
- Utilità mole/ N_A :
 - I gas (ideali) mostrano identico comportamento e leggi quando hanno uguali quantità in termini di moli e numeri di particelle e non in termini di massa

Gas ideali

- Si vuole mettere in relazione le grandezze macroscopiche PVT di un gas con comportamento microscopico dei componenti elementari
- Evidenze sperimentali → tutti i gas hanno comportamento simile a parità di numero di particelle coinvolte
 - Le differenze → 0 per densità → 0
 - Legge dei gas perfetti
 - R = costante dei gas
 - $k_B = R/N_A$ = costante di Boltzmann
 - Gas perfetti = modello
Gas reali → gas perfetti per densità → 0
 - Numero di molecole molto grande
 - Distanza media di separazione \gg dimensioni
 - → densità → 0 e molecole puntiformi
 - Movimenti secondo meccanica Newton ma isotropici
 - Interazioni intermolecolari elastiche e solo a breve distanza
 - Interazioni molecole pareti con urti elastici
 - Gas puro → molecole tutte identiche

$$pV = nRT$$

$$pV = NkT$$

Lavoro di un gas

Casi particolari

- **L a temperatura costante**

- **Espansione isoterma (iperboli $p = \text{cost}/V$)**

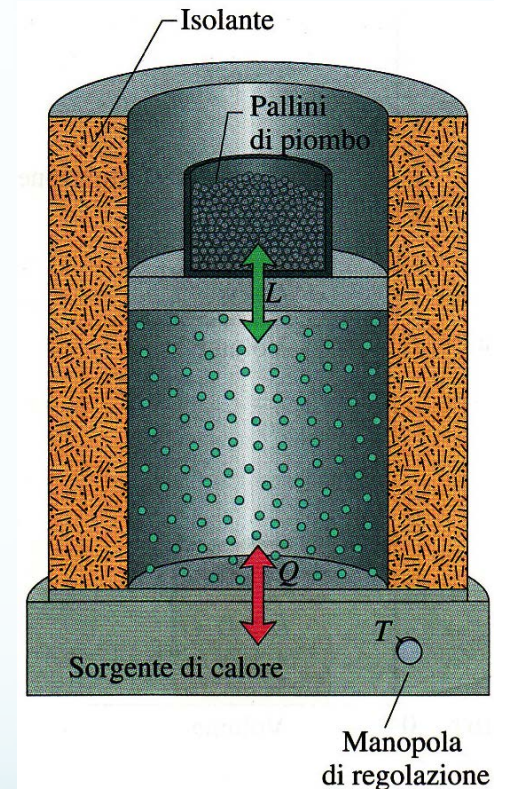
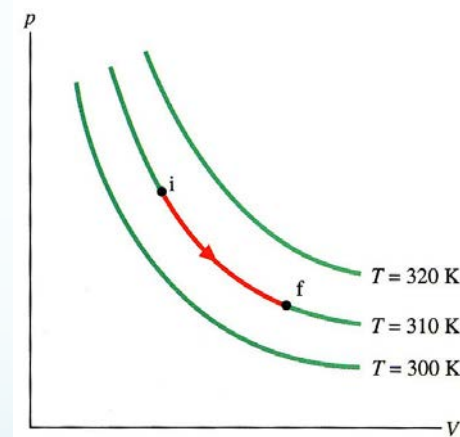
$$L = \int_{V_i}^{V_f} p dV = nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = nRT [\ln V]_{V_i}^{V_f} = nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

- **L a volume costante**

$$L = 0$$

- **L a pressione costante**

$$L = \int_{V_i}^{V_f} p dV = p \Delta V$$



Interpretazione molecolare della pressione

- N moli in scatola cubica ($V, p; T=\text{cost}$)
 - Trascuriamo le collisioni intermolecolari

$$p_x = \frac{\bar{F}_{tot,x}}{A} = \frac{\bar{F}_{tot,x}}{d^2} \quad (P_x \rightarrow \text{pressione lungo } x)$$

$$\bar{F}_{tot,x} = \sum_i^{molecole} \bar{F}_{i,x} = \sum_i^{molecole} \frac{\Delta Q_{i,x}}{\Delta t} \quad (Q_{i,x} \rightarrow \text{QdM della parete lungo } x)$$

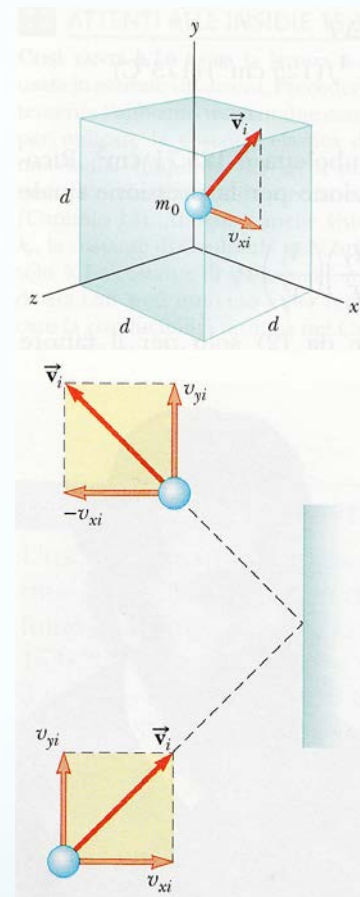
$$\Delta Q_{i,x} = -\Delta Q_{i,x}^{molec} = -(-2mv_{i,x})$$

$$\Delta t = \frac{2d}{v_{i,x}}$$

$$\bar{v}_x^2 = \frac{\sum_i^{molecole} v_{i,x}^2}{N} \Rightarrow \sum_i^{molecole} mv_{i,x}^2 = (nN_A)m\bar{v}_x^2 \quad (\bar{v}_x^2 = \text{velocità quadratica media})$$

$$p_x = \frac{\bar{F}_{tot,x}}{d^2} = \frac{1}{d^2} \cdot \sum_i^{molecole} \frac{\Delta Q_{i,x}}{\Delta t} = \frac{1}{d^2} \cdot \sum_i^{molecole} \frac{2mv_{i,x}}{2d} = \frac{1}{d^3} \cdot \sum_i^{molecole} mv_{i,x}^2 = \frac{(nN_A)m\bar{v}_x^2}{V} = \frac{(nN_A)m}{V} \cdot \frac{\bar{v}^2}{3} = \frac{2}{3} \cdot \frac{N}{V} \left(\frac{1}{2} m\bar{v}^2 \right)$$

- La pressione è $\propto v_{i,x}$
 - numero di particelle per unità di volume
 - Energia cinetica media per particella



Interpretazione molecolare della temperatura

$$pV = \frac{2}{3}N \left(\frac{1}{2} m \overline{v^2} \right)$$

$$pV = Nk_B T$$

$$\Rightarrow T = \frac{2}{3k_B} \left(\frac{1}{2} m \overline{v^2} \right)$$

$$\Rightarrow E_{tot} = N \cdot \left(\frac{1}{2} m \overline{v^2} \right) = \frac{3}{2} N k_B T = \frac{3}{2} nRT$$

$$\frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} k_B T \Rightarrow \frac{1}{2} m \overline{v_{x,y,z}^2} = \frac{1}{2} k_B T$$

- Anche T ha legame diretto con grandezze microscopiche
 - Temperatura sistema proporzionale a:
 - energia cinetica media traslazionale di **ogni** molecola
 - Energia cinetica traslazionale **totale** del sistema
 - Per gas monoatomico, E_{cin} traslazionale è l'unica forma di energia posseduta dalla particella
 - $\rightarrow E_{int}$ correlata **SOLO** a temperatura sistema
- Teorema equipartizione energia
 - L'energia di un sistema in equilibrio termico è ugualmente suddivisa tra tutti i gradi di libertà
 - Ampliabile ad altri tipi di energia (i.e. vibrazionale e rotazionale)

Velocità quadratica media

- Le velocità quadratiche medie sono molto elevate $O(10^2-10^3\text{m/s})$

$$v_{rqm} = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3RT}{M_{mol}}} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$$

- Lentezza nell'occupare il volume disponibile dovuta al moto browniano per gli urti tra molecole
 - Velocità di deriva complessiva e per particella molto più bassa

- È una velocità media

- sia nel tempo per la singola molecola
- sia tra molecola e molecola

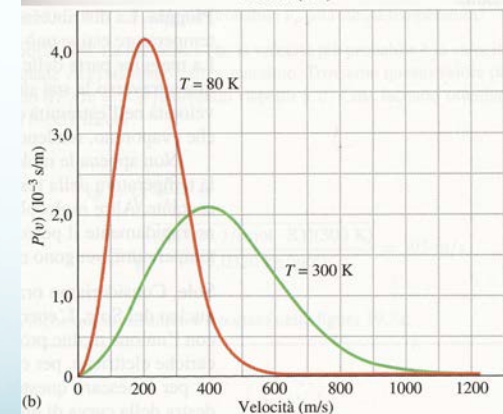
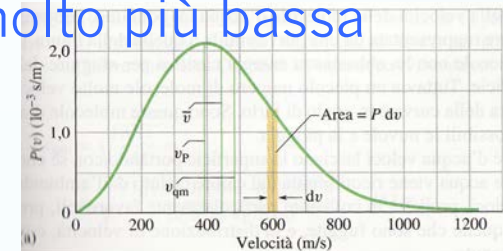
- Distribuzione velocità ⇔ Maxwell-Boltzmann

$$P(v) = 4\pi \left(\frac{M_{mol}}{2\pi RT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{M_{mol}v^2}{2RT}}$$

$$n_{\%} = \int_{v_1}^{v_2} P(v) dv$$

$$\bar{x} = \int_0^{\infty} xP(v) dv$$

- Idrogeno assente in atmosfera perchè $v_{rqm} \sim 17\% v_{fuga}$
- (~ per liquidi) → fenomeno evaporazione e raffreddamento

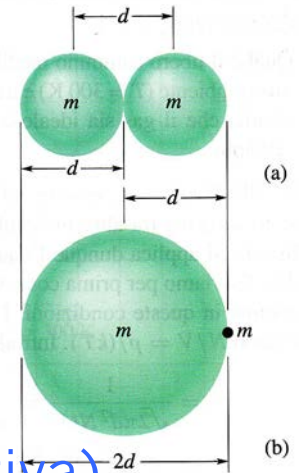
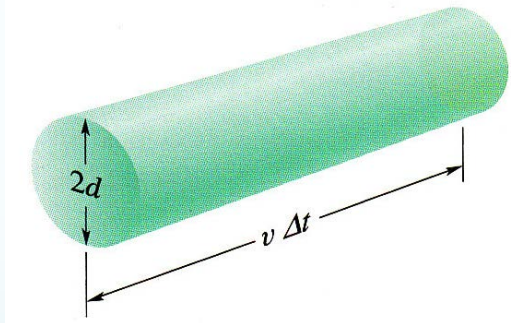


Libero cammino medio

- Urti anche tra particelle → distanza media tra collisioni
 - Solo molecola in studio si muove
 - Dimensione $d'=2*d$ e le altre puntiformi



$$V_{cil} = (\pi d^2) \cdot (v \cdot \Delta t) \quad N_{coll} = V_{cil} \cdot (N / V) \quad \Rightarrow \quad \lambda = \frac{L}{N_{coll}} = \frac{1}{\pi d^2 (N / V)}$$



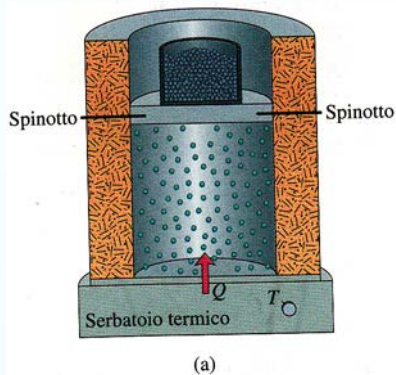
- in realtà si muovono tutte (in V_{cil} si usa velocità relativa)

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{1}{\pi d^2 (N / V)}$$

- Aria: $\lambda_{mare} = 0.1 \mu m$ $\lambda_{100km} = 16 cm$ $\lambda_{300km} = 20 km$

Calori specifici molari

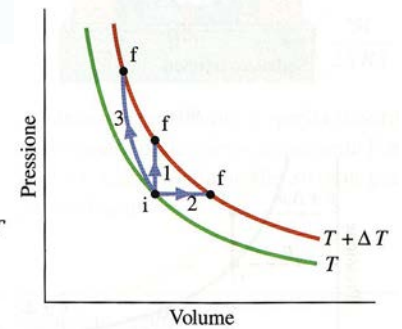
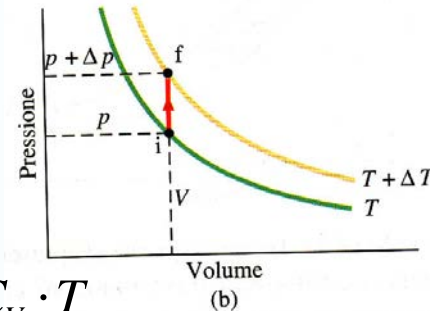
- $C_{V,m} = Q/(\Delta T \cdot n)$ a volume costante



$$\Rightarrow Q = nC_V \Delta T$$

$$\Delta E_{\text{int}} \left(= \frac{3}{2} nR \cdot \Delta T \right) = Q - L$$

$$C_V = \frac{3}{2} R \quad \Leftrightarrow \quad E_{\text{int}} = nC_V \cdot T$$



- $\rightarrow \Delta E_{\text{int}} \Leftrightarrow T$ ma indipendente da tipo di trasformazione

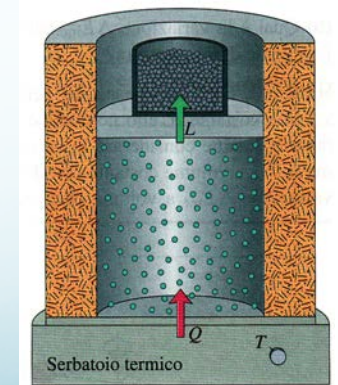
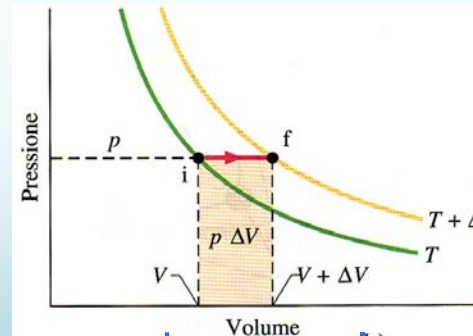
- $C_{P,m} = Q/(\Delta T \cdot n)$ a pressione costante

$$\Rightarrow Q = nC_P \Delta T$$

$$\Delta E_{\text{int}} (= nC_V \cdot \Delta T) = Q - L$$

$$L = p \cdot \Delta V = nR \cdot \Delta T$$

$$C_P = C_V + R$$

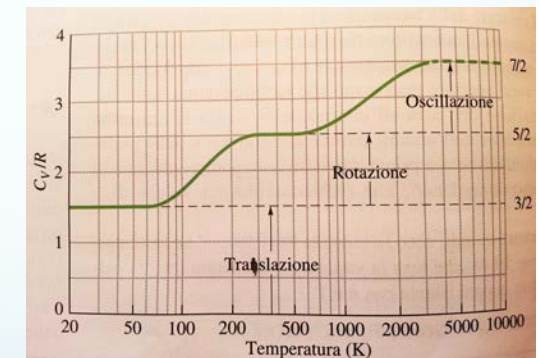
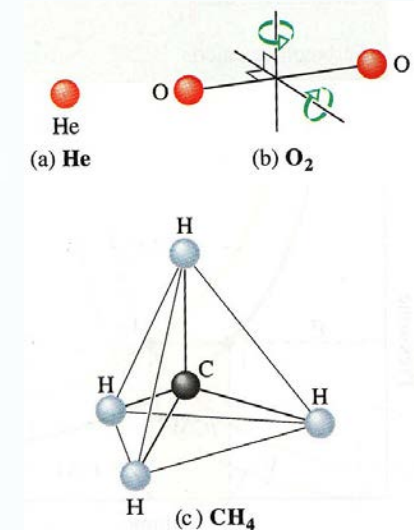


- $C_p > C_v$ perchè Energia serve anche per lavoro

Gradi di libertà ↔ gas poliatomici

- E_{int} non solo traslazionale ma anche vibrazionale e rotazionale!
- Teorema equipartizione energia
 - Per ogni grado di libertà (f) è associata $E_{\text{int},f} = 1/2kT$
($E_{\text{int},f} = 1/2RT$ per ogni mole)

$$E_{\text{int}} = \left(\frac{f}{2}\right)nRT \quad C_V = \left(\frac{f}{2}\right)R \quad \Rightarrow \quad E_{\text{int}} = nC_V T$$



Molecola	Esempio	Gradi di libertà			Calori specifici molari previsti	
		Traslazionali	Rotazionali	Totali (f)	C_V (eq. 19.51)	$C_p = C_V + R$
Monoatomica	He	3	0	3	$\frac{3}{2}R$	$\frac{5}{2}R$
Biatomica	O ₂	3	2	5	$\frac{5}{2}R$	$\frac{7}{2}R$
Poliatomica	CH ₄	3	3	6	$3R$	$4R$