

Unità Didattica N° 17

La teoria cinetica dei gas

- 1) Le prime idee sul moto molecolare**
- 2) Atomi e molecole**
- 3) Modello molecolare di gas perfetto**
- 4) Urti molecolari e pressione**
- 5) Energia cinetica e temperatura**
- 6) Legge di Avogadro**
- 7) Cammino libero medio**
- 8) Gradi di libertà di un sistema fisico**
- 9) Principio di equipartizione dell'energia**
- 10) La teoria cinetica dei gas in sintesi**

Le prime idee sul moto molecolare

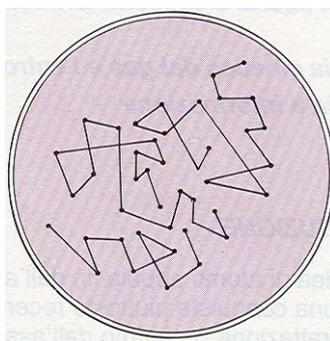
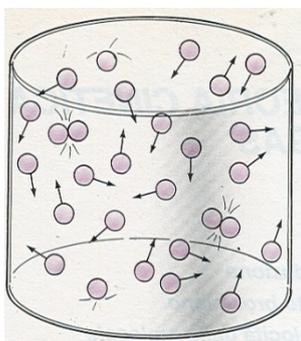
Leucippo e Democrito, argomentando su un piano logico, sono stati i primi ad affermare che la materia non può essere divisibile all'infinito, ma deve essere costituita da particelle ultime, gli atomi, la cui forma e disposizione determinano le qualità delle cose percepite dai sensi: essi si muovono vorticosamente, aggregandosi tra di loro e generando in tal modo i composti. Circa un secolo e mezzo più tardi, Epicuro riprese l'ipotesi che l'universo fisico fosse discontinuo e che esistessero particelle infinitesime, immutabili ed eterne, aventi proprietà puramente quantitative. Queste particelle dovevano essere separate dallo spazio vuoto al cui interno si muovono e si uniscono, formando i composti. Due secoli e mezzo più tardi il poeta latino Lucrezio riprese nella sua grande opera poetica "De Rerum Natura" la concezione corpuscolare dell'universo fisico. Poi fu il silenzio più assoluto sulla discontinuità della materia. Dobbiamo giungere a Lavoisier (1743-1794) ed a Dalton per avere una concezione atomistica in termini moderni del mondo che ci circonda. Gay-Lussac enuncia la legge dei volumi definiti: quando due gas si combinano per formare un terzo gas, i volumi dei componenti e del composto stanno in rapporti esprimibili mediante numeri interi piccoli. Ad esempio, due volumi di idrogeno si combinano con un volume di ossigeno per produrre due volumi di vapore acqueo. L'interpretazione atomica si presentava come una delle possibili ipotesi, ma non era l'unica né quella necessaria. Le proprietà elastiche dei gas e l'esistenza della pressione esercitata da un gas sulle pareti del recipiente che lo contiene avevano suggerito, fin dai tempi di Newton, che i gas fossero composti da particelle in continuo movimento. L'idea era stata sviluppata da Bernoulli intorno al 1740 ed infine Joule, nel 1848, era stato in grado di ricavare un'espressione per la pressione di un gas contenuto in un dato volume. Dapprima la teoria cinetica si sviluppò avendo come soggetto un corpo gassoso e successivamente venne estesa ai corpi liquidi e solidi. Già nel 1738 Daniel Bernoulli aveva spiegato la pressione esercitata da un gas come il risultato di innumerevoli urti delle sue molecole contro le pareti del recipiente che lo conteneva. La teoria cinetica molecolare entrò ufficialmente nella storia della scienza nella seconda metà dell'Ottocento per merito di James Clerk Maxwell e Ludwig Boltzmann. Mentre Maxwell risolse per primo il problema della distribuzione più probabile delle velocità molecolari nel caso di un gas costituito da un gran numero di particelle, Boltzmann pose le basi della **termodinamica statistica**, fondandola sul moto incessante e disordinato delle molecole.

Nella teoria cinetica alle molecole viene attribuito un moto anche quando il gas si trova in equilibrio termico. Dapprima l'idea fu quella di attribuire a tutte le molecole la stessa velocità a patto che esse

si trovassero nello stato di equilibrio termico. Ma il modello cinetico risulta più plausibile se alle molecole vengono attribuite velocità diverse. Questa innovazione è opera di James Clerk Maxwell. Le molecole possiedono velocità differenti sia per modulo che per direzione e verso. Maxwell riuscì a dimostrare che le velocità delle molecole di un gas si distribuiscono attorno ad un valore medio secondo una particolare legge detta “distribuzione di Maxwell”. Secondo tale distribuzione le velocità delle molecole variano da un valore zero ad un valore infinito, ma esiste una probabilità molto elevata che il maggior numero di esse abbia valori compresi in un intervallo limitato. Le molecole, urtandosi continuamente e casualmente tra di esse, modificano le proprie velocità, ma in condizioni di equilibrio termico la loro velocità media rimane immutata. E' questa velocità media, o meglio l'energia cinetica media delle molecole, che dà ragione della temperatura del gas e della sua pressione. I meccanismi ora descritti sono simili a quelli validi per i liquidi ed i solidi. Infatti i corpi solidi possono essere pensati come composti di molecole occupanti posizioni rigidamente prestabilite (reticoli cristallini), ma non immobili, bensì dotate di moti armonici oscillatori attorno a quelle posizioni. Le molecole sono trattenute nella loro posizione di equilibrio da forze dette di coesione, ma l'ampiezza delle oscillazioni aumenta con l'aumentare della temperatura. L'energia interna è spiegabile come la somma di tutte le energie associabili alle molecole ed agli atomi della sostanza considerata. Il calore posseduto da un corpo è quella parte di energia interna dovuta all'energia cinetica di traslazione delle molecole e degli atomi.

Un fenomeno che avvalorava l'ipotesi di una natura corpuscolare della materia è il **moto browniano**. **Robert Brown** (1773-1858) ebbe occasione di osservare un singolare fenomeno: alcuni granuli di polline galleggianti in una soluzione acquosa invece di restare fermi, descrivevano uno strano e complicato movimento come quello indicato in figura. Il modello atomico della materia consente una spiegazione semplice di tale movimento. Le molecole del liquido sono in continuo movimento e urtano in modo del tutto casuale il granulo di polline. L'urto di una o più molecole provenienti dalla stessa direzione è sufficiente a spostare il granulo di polline di un tratto apprezzabile prima di essere spinto lungo un'altra direzione da un urto successivo.

Modello di gas monoatomico in cui si suppone che tutti gli urti siano perfettamente elastici



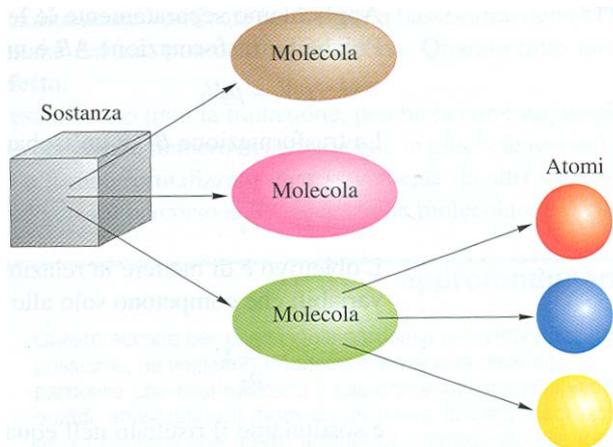
Moto browniano di un granello di polline sospeso sulla superficie di una soluzione acquosa

Conclusione

La teoria cinetica dei gas, mediante opportune ipotesi e usando metodi statistici, riconduce le proprietà macroscopiche di una gas (pressione, volume, temperatura, capacità termica,..) a quelle microscopiche molecolari. Storicamente nasce come una teoria capace di fornire un modello meccanico dei fenomeni termici, e rappresenta la forma più semplice di meccanica statistica.

Atomi e molecole

Per capire meglio i meccanismi che regolano i fenomeni termici, è necessaria un'analisi microscopica della materia, e quindi dei suoi costituenti. Gli oggetti naturali , suddivisi a seconda delle loro proprietà in sostanze, sono formati da una miriade di piccolissimi agglomerati, chiamati molecole. La molecola, a sua volta, è costituita da una o più particelle, gli atomi, uniti tra loro tramite forze di coesione che li mantengono stabili nel tempo. Gli atomi si differenziano fra loro per il volume e per il peso. In natura esistono 92 tipi di atomi e ognuno di questi prende il nome di elemento chimico. Nell'universo l'elemento più diffuso è l'idrogeno. Le molecole possono essere formate da un solo atomo (molecole monoatomiche), da due atomi (molecole biatomiche) o da tre o più atomi (molecole poliatomiche). L'acqua (H_2O) è una molecola formata da due atomi di idrogeno (H) e uno di ossigeno (O). L'ossigeno (O_2) si presenta in natura come un gas disciolto nell'aria. La sua molecola è formata da due atomi dello stesso elemento.



- L'unità di massa atomica è la dodicesima parte dell'isotopo del carbonio $^{12}_6\text{C}$

$$1\text{UMA} = 1\text{u} = 1\text{u.m.a.} = \frac{1}{12}m_{^{12}_6\text{C}} = 1,6605655 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

- La massa atomica relativa (**A**) di un elemento è il rapporto tra la massa m_{at} dell'atomo e

$$\text{l'unità di massa atomica} \quad A = \frac{m_{at}}{u} \quad m_{at} = A \cdot u = A \cdot \text{u.m.a.} = A \cdot \text{UMA}$$

- **A** grammi di un elemento dicesi **grammo atomo** (g_{at}) dell'elemento considerato.
- La **massa molecolare** (**M**) di una molecola è la somma delle masse atomiche degli atomi che compongono la molecola.
- $M g_r$ di una sostanza dicesi **mole** (mol) della sostanza.
- Una chilomolecola (o una mole) di una sostanza qualsiasi, allo stato solido, liquido o aeriforme, contiene lo stesso numero N_A di molecole. Tale numero N_A prende il nome numero di Avogadro .

$$N_A = 6,02295 \cdot 10^{26} \frac{\text{numero di molecole}}{\text{kmol}} \quad N_A = 6,02295 \cdot 10^{23} \frac{\text{numero di molecole}}{\text{mol}}$$

$$n = \frac{m}{M} = \frac{m}{N_A \cdot m_{mol}} \quad N = n \cdot N_A = N_A \cdot \frac{m}{M} = \frac{m_{sostanza}}{m_{mol}}$$

- Una **chilomolecola** (kmol) di qualunque gas nelle **condizioni normali** ($t = 0^\circ\text{C}$,

$p^* = 1\text{atm} = 101325 \frac{N}{m^2} = 101325 p_a$) occupa sempre lo stesso volume (detto **volume molare**):

$$V_{mol}^* = 22,421 \frac{m^3}{k\text{-mole}} = 22,421 \frac{dm^3}{g\text{-mole}} = 22,421 \frac{\text{litri}}{g\text{-mole}} = 22415 \frac{cm^3}{mol}$$

- **Altra definizione di mole di una sostanza**

Una mole è la quantità di materia che contiene $N_A = 6,02295 \cdot 10^{23} \frac{\text{numero di molecole}}{\text{mol}}$, cioè la

massa, espressa in grammi, di $N_A = 6,02295 \cdot 10^{23}$ molecole della sostanza considerata.

Esempio

1 atomo di idrogeno (**H**) ha massa atomica relativa $A=1,00797$, massa dell'atomo $m_{at} = A \cdot u = 1,00797 \cdot 1,6605655 \cdot 10^{-27} \text{ kg} = 1,6798 \cdot 10^{-27} \text{ kg} = 1,6798 \cdot 10^{-24} g_r$, massa molecolare

relativa $M = 2A = 2 \cdot 1,00797 = 2,01594$, massa della molecola

$$\bar{m} = M \cdot u = 2,01594 \cdot 1,6665655 \cdot 10^{-27} \text{ kg} = 3,359696 \cdot 10^{-27} \text{ kg} = 3,359696 \cdot 10^{-24} \text{ g}_r.$$

Risulta: una mole di idrogeno è uguale a M g_r di idrogeno, cioè: $1 \text{ mole}_H = M \cdot u = 2,01594 \text{ kg}$

Per calcolare quante molecole contiene una mole di idrogeno basta dividere la massa della mole di idrogeno per la massa di una molecola di idrogeno (H_2). Questo rapporto ci fornisce il numero di Avogadro N_A .

$$N = N_A = \frac{\text{massa della mole di idrogeno}}{\text{massa della molecola di idrogeno}} = \frac{2,01594}{3,359696 \cdot 10^{-24}} = \frac{1 \text{ mole}_H}{\bar{m}_H} = 6,023 \cdot 10^{23} \frac{\text{molecole}}{\text{mole}}$$

Considerazioni interessanti sulla massa molecolare di un gas perfetto

Il **valore numerico della massa molecolare M** va trovato nella tavola periodica degli elementi. Il suo valore, che è un numero puro, ci consente di calcolare la misura della mole o della chilomole.

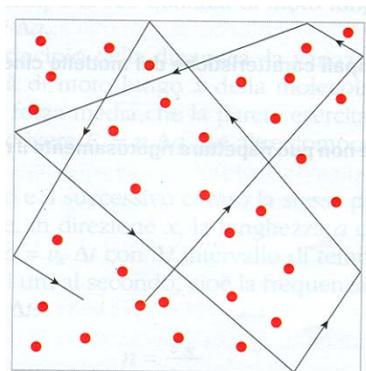
$$\text{Numericamente abbiamo: } M \frac{\text{g}_r}{\text{mole}} = M 10^3 \frac{\text{g}_r}{\text{kmole}} = M 10^{-3} \frac{\text{kg}}{\text{mole}} = M \frac{\text{kg}}{\text{kmole}}$$

Modello molecolare del gas perfetto

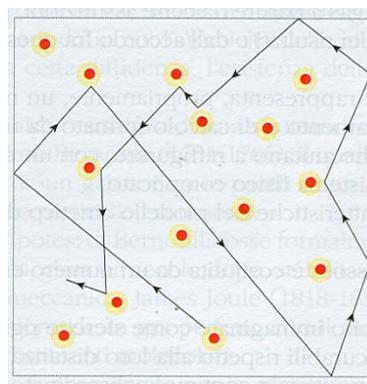
Dal punto di vista molecolare il modello di gas perfetto ci fa supporre che:

- 01)** ogni massa gassosa è costituita da un numero enorme di molecole indistinguibili
- 02)** le molecole sono immaginate come **sferette rigide, indeformabili** e di dimensioni trascurabili rispetto alla loro distanza media.
- 03)** le molecole si trovano in continuo e disordinato movimento, per cui **tutte le direzioni di moto sono ugualmente probabili** Il moto di tali molecole? obbedisce alle leggi di Newton
- 04)** Ogni molecola possiede velocità vettoriale \vec{v}_i ed energia cinetica $\frac{1}{2} m v_i^2$
- 05)** E' **nulla la forza di coesione** fra le varie molecole
- 06)** E' **nullo il peso** di ciascuna molecola
- 07)** Le molecole interagiscono con le pareti e tra di loro soltanto con **urti elastici**. Questo ci consente di affermare che la somma delle energie cinetiche di tutte le molecole è costante al variare del tempo, mentre quella di ogni singola molecola può variare in conseguenza degli urti.
- 08)** Tra due urti successivi il **moto** di ciascuna molecola è **rettilineo ed uniforme**.

Nel modello cinetico più semplice di un gas perfetto, le molecole sono considerate come oggetti puntiformi che compiono urti elastici solamente contro le pareti del contenitore. Fra un urto ed un altro le molecole si muovono di moto rettilineo uniforme.



Rappresentazione schematica dell'interazione fra le molecole di un gas reale. Quando due molecole si avvicinano, le loro traiettorie vengono modificate dall'azione delle forze intermolecolari.



Urti molecolari e pressione

La teoria cinetica è basata sul concetto che la materia è formata da molecole in continuo movimento. Adesso analizziamo in maniera schematica ed elementare quale relazione intercorre tra la pressione esercitata dal gas, la temperatura del gas e la velocità delle molecole del gas. Supponiamo di operare in regime stazionario, ossia con un sistema le cui variabili macroscopiche non varino al variare del tempo. Consideriamo, per semplicità una scatola cubica di volume V contenenti n moli di un gas perfetto. Il gas ha $N = n \cdot N_A$ molecole. Sia \bar{m} la massa di ciascuna molecola ed $m = N \cdot \bar{m} = n \cdot N_A \cdot \bar{m}$ la massa del gas contenuto nella scatola cubica. Risulta:

- 01) $N = n \cdot N_A$ il numero di molecole della quantità di gas in esame
- 02) \bar{m} = massa di ogni molecola
- 03) n = numero di chilomolecole di gas contenute nel cubo
- 04) N_A = numero di Avogadro
- 05) $m = N \cdot \bar{m} = n \cdot N_A \cdot \bar{m}$ massa totale del gas perfetto contenuta nel cubo
- 06) V il volume del recipiente che contiene il gas
- 07) p la pressione esercitata dal gas sulle pareti interne del recipiente che lo contiene
- 08) \vec{v}_i la velocità vettoriale di una generica molecola del gas

09) $\langle v^2 \rangle = \frac{v_1^2 + v_2^2 + \dots + v_i^2 + \dots + v_N^2}{N}$ la **media quadratica o energetica**,

cioè il valore medio del quadrato delle velocità delle singole molecole

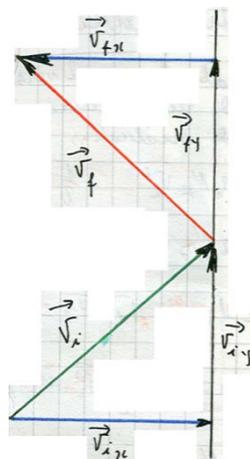
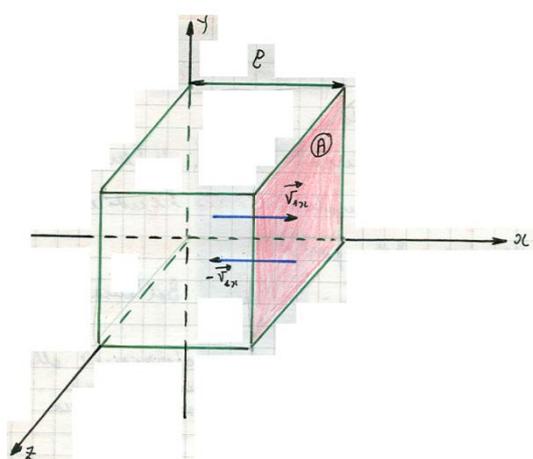
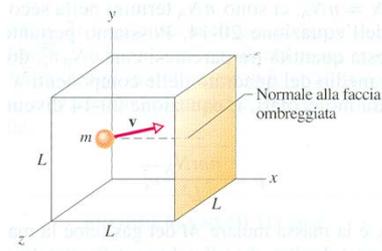
10) $\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle$ **energia cinetica media** di ogni molecole

11) $\rho = \frac{m}{V}$ **massa volumica** del gas

Una scatola cubica di lato L contenente n moli di un gas ideale.

Una molecola di massa \bar{m} e velocità vettoriale \vec{v} sta per collidere con la parete ombreggiata. Dopo l'urto elastico l'unico cambiamento nella quantità di moto della molecola avviene lungo l'asse x , in quanto v_x diventa $-v_x$, mentre \vec{v}_y e

\vec{v}_z non mutano.



In un urto obliquo di una molecola avente velocità vettoriale \vec{v}_i si inverte il verso del solo componente normale alla parete **A**

$$\vec{v}_{fx} = -\vec{v}_{ix} \quad \vec{v}_{fy} = \vec{v}_{iy} \quad \vec{v}_{fz} = \vec{v}_{iz}$$

Sia \vec{v}_1 la velocità vettoriale di una delle N molecole del gas ad un certo istante; nel suo procedere la molecola urta, rimbalza ma a causa del numero elevatissimo di molecole presenti e del piccolo volume da esse occupata, è lecito ammettere che, se la molecola devia o rallenta, un'altra contemporaneamente assumerà la stessa velocità \vec{v}_1 . Ritenuta lecita tale ammissione, si può pensare che ciascuna molecola, nel tragitto da una parete all'altra, possa conservare inalterata la sua velocità in modulo, direzione e verso. Risulta: $\vec{v}_1 = v_{1x} \cdot \vec{i} + v_{1y} \cdot \vec{j} + v_{1z} \cdot \vec{k}$ con: $v_1^2 = v_{1x}^2 + v_{1y}^2 + v_{1z}^2$

Nell'urto della molecola $N^{\circ}1$ contro la parete (A) del cubo la componente v_{1x} della velocità \vec{v}_1 si muta in $-v_{1x}$, mentre le componenti v_{1y} e v_{1z} rimangono invariate e non contribuiscono alla

variazione della quantità di moto della molecola $N^{\circ}1$. Quindi soltanto la componente v_{1x} determina una variazione nella quantità di moto della molecola $N^{\circ}1$ che ha urtato la parete (A). L'urto della prima molecola su di una parete normale all'asse x avviene con la seguente variazione della quantità di moto: $\Delta q = q_f - q_i = -\bar{m} \cdot v_{1x} - \bar{m} \cdot v_{1x} = -2\bar{m} \cdot v_{1x}$.

Nel tempo t la molecola $N^{\circ}1$ percorre il tratto $s = t \cdot v_{1x}$.

$$\frac{s}{2\ell} = \frac{t \cdot v_{1x}}{2\ell} = \text{numero di volte in cui la molecola } N^{\circ}1 \text{ urterà la parete (A).}$$

Per un urto la variazione della quantità di moto è $-2\bar{m} \cdot v_{1x}$, allora per $\frac{t \cdot v_{1x}}{2\ell}$ urti la variazione della quantità di moto riferita alla molecola $N^{\circ}1$ considerata sarà:

$$-2\bar{m} \cdot v_{1x} \cdot \frac{t \cdot v_{1x}}{2\ell} = -\bar{m} \cdot \frac{t}{\ell} \cdot v_{1x}^2$$

Per tutte le $N = n \cdot N_A$ molecole del gas che urtano la parete **A** la variazione complessiva ΔQ della quantità di moto sarà data da:

$$\Delta Q = -\bar{m} \cdot \frac{t}{\ell} \cdot v_{1x}^2 - \bar{m} \cdot \frac{t}{\ell} \cdot v_{2x}^2 - \bar{m} \cdot \frac{t}{\ell} \cdot v_{3x}^2 - \dots = -\bar{m} \cdot \frac{t}{\ell} \cdot (v_{1x}^2 + v_{2x}^2 + v_{3x}^2 + \dots)$$

Ma per il teorema della variazione della quantità di moto avremo:

$$F \cdot t = \Delta Q \Rightarrow F \cdot t = -\bar{m} \cdot \frac{t}{\ell} \cdot (v_{1x}^2 + v_{2x}^2 + v_{3x}^2 + \dots) \quad F = -\frac{\bar{m}}{\ell} \cdot (v_{1x}^2 + v_{2x}^2 + v_{3x}^2 + \dots)$$

Dove F è la forza che la parete **A** esercita sul gas. Per la terza legge della dinamica le molecole esercitano sulla parete **A** una forza f uguale ed opposta della forza F , per cui è:

$$f = \frac{\bar{m}}{\ell} \cdot (v_{1x}^2 + v_{2x}^2 + v_{3x}^2 + \dots) = \text{forza che il gas esercita sulla parete } \mathbf{A}$$

$$p = \frac{f}{S} = \frac{f}{\ell^2} = \text{pressione che il gas esercita sulla parete } \mathbf{A}$$

$$p = \frac{\bar{m}}{\ell^3} \cdot (v_{1x}^2 + v_{2x}^2 + v_{3x}^2 + \dots) \quad \text{ma } \ell^3 = V \quad pV = \bar{m} \cdot (v_{1x}^2 + v_{2x}^2 + v_{3x}^2 + \dots) \quad \mathbf{B}$$

Utilizzando gli stessi ragionamenti per le altre due facce del cubo otteniamo le seguenti relazioni:

$$pV = \bar{m} \cdot (v_{1y}^2 + v_{2y}^2 + v_{3y}^2 + \dots) \quad \mathbf{C} \quad pV = \bar{m} \cdot (v_{1z}^2 + v_{2z}^2 + v_{3z}^2 + \dots) \quad \mathbf{D}$$

I primi membri di queste tre uguaglianze sono uguali in quanto, in un gas in quiete macroscopica, esclusa l'azione della gravità, vale la **legge di Pascal**: p è costante su tutte le facce del cubo. Sommando membro a membro le **A**, **B**, **C** otteniamo:

$$3pV = \bar{m} \cdot (v_{1x}^2 + v_{2x}^2 + v_{3x}^2 + \dots) + \bar{m} \cdot (v_{1y}^2 + v_{2y}^2 + v_{3y}^2 + \dots) + \bar{m} \cdot (v_{1z}^2 + v_{2z}^2 + v_{3z}^2 + \dots)$$

$$3pV = \bar{m} \cdot (v_1^2 + v_2^2 + v_3^2 + \dots)$$

Essendo: $\overline{v^2} = \frac{v_1^2 + v_2^2 + v_3^2 + \dots}{N} = \frac{v_1^2 + v_2^2 + v_3^2 + \dots}{n \cdot N_A}$ **il valore medio del quadrato delle velocità**

delle molecole del gas, cioè la media aritmetica del quadrato delle velocità delle molecole del gas, possiamo scrivere: $3pV = \bar{m} \cdot n \cdot N_A \cdot \overline{v^2} = m \cdot \overline{v^2}$

$$pV = \frac{1}{3} \bar{m} \cdot n \cdot N_A \cdot \overline{v^2} = \frac{2}{3} n \cdot N_A \cdot \left(\frac{1}{2} \bar{m} \cdot \overline{v^2} \right) \quad (\text{equazione di Joule-Clausius})$$

$\frac{1}{2} \bar{m} \cdot \overline{v^2} =$ **energia cinetica media di ciascuna molecola del gas**

$m = n \cdot N_A \cdot \bar{m} =$ **massa totale del gas**

$$pV = \frac{1}{3} m \cdot \overline{v^2} \quad p = \frac{1}{3} \frac{m}{V} \cdot \overline{v^2} = \frac{1}{3} \rho \cdot \overline{v^2}$$

<<La pressione esercitata da un gas perfetto sulle pareti del recipiente che lo contiene è direttamente proporzionale alla sua massa volumica ed alla velocità quadratica media delle sue molecole.>>

$$p = \frac{1}{3} \rho \cdot \overline{v^2} \Rightarrow \overline{v^2} = \frac{3p}{\rho} \Rightarrow \overline{v} = v_{qm} = \sqrt{\frac{3p}{\rho}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$$

Questa formula esprime la velocità quadratica media (cioè la radice quadrata della media quadratica) delle molecole di un gas perfetto in funzione della pressione e della massa volumica del gas.

N.B. La radice quadrata di $\overline{v^2}$ è una sorta di velocità media, denominata velocità quadratica media delle molecole ed è rappresentata dal simbolo v_{qm} . Il suo nome la descrive abbastanza bene: si eleva al quadrato ogni velocità, si trova la media aritmetica di tutte queste velocità al quadrato, e poi si estrae la radice quadrata.

Energia cinetica e temperatura

Per un gas perfetto vale l'equazione di Clapeyron-Clausius $pV = nRT$

Questo ci consente di scrivere la seguente uguaglianza:

$$\frac{2}{3} n \cdot N_A \cdot \left(\frac{1}{2} \bar{m} \cdot \bar{v}^2 \right) = n \cdot R \cdot T \quad \frac{2}{3} N_A \cdot \left(\frac{1}{2} \bar{m} \cdot \bar{v}^2 \right) = R \cdot T \quad \frac{1}{2} \bar{m} \cdot \bar{v}^2 = \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} \cdot T = \frac{3}{2} k_B T$$

<<L'energia cinetica media di traslazione \bar{E}_c di una molecola di un gas perfetto è direttamente proporzionale alla temperatura assoluta del gas:

$$\bar{E}_c = \frac{1}{2} \bar{m} \cdot \bar{v}^2 = \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} \cdot T = \frac{3}{2} k_B T$$

Dunque la temperatura assoluta è la manifestazione macroscopica del moto di agitazione termica delle molecole>>>

$$k_B = \frac{R}{N_A} = 1,3804 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{°K}} = \text{costante di Boltzmann}$$

<<La temperatura assoluta di un corpo, proporzionale alla energia cinetica media delle molecole del corpo, è la manifestazione macroscopica del moto di agitazione termica delle sue molecole>>

Legge di Avogadro

Volumi uguali di gas diversi, nelle stesse condizioni di pressione e di temperatura, contengono lo stesso numero di molecole.

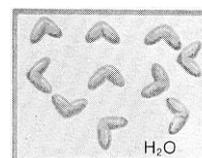
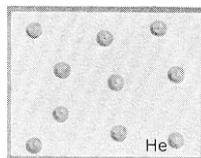
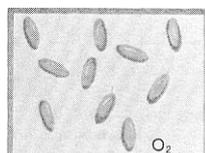
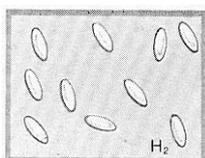
Consideriamo due gas diversi messi in recipienti diversi e siano $(p_1; V_1; T_1; n_1)$ e $(p_2; V_2; T_2; n_2)$ rispettivamente le loro pressioni, volumi, temperature assolute, numero di moli.

Noi abbiamo dimostrato che:

$$p_1 V_1 = \frac{1}{3} \bar{m}_1 \cdot n_1 \cdot N_A \cdot \bar{v}_1^2 \quad \frac{1}{2} \bar{m}_1 \cdot \bar{v}_1^2 = \frac{3}{2} k_B T_1 \quad p_2 V_2 = \frac{1}{3} \bar{m}_2 \cdot n_2 \cdot N_A \cdot \bar{v}_2^2 \quad \frac{1}{2} \bar{m}_2 \cdot \bar{v}_2^2 = \frac{3}{2} k_B T_2$$

$$p_1 = p_2 \quad , \quad V_1 = V_2 \quad , \quad T_1 = T_2 \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{2} \bar{m}_1 \cdot \bar{v}_1^2 = \frac{1}{2} \bar{m}_2 \cdot \bar{v}_2^2 \quad \wedge \quad \frac{1}{3} \bar{m}_1 \cdot n_1 \cdot N_A \cdot \bar{v}_1^2 = \frac{1}{3} \bar{m}_2 \cdot n_2 \cdot N_A \cdot \bar{v}_2^2 \quad \Rightarrow$$

$$\frac{1}{2} \bar{m}_1 \cdot \bar{v}_1^2 = \frac{1}{2} \bar{m}_2 \cdot \bar{v}_2^2 \quad \wedge \quad \cancel{\frac{1}{3}} \bar{m}_1 \cdot n_1 \cdot N_A \cdot \cancel{\bar{v}_1^2} = \cancel{\frac{1}{3}} \bar{m}_2 \cdot n_2 \cdot N_A \cdot \cancel{\bar{v}_2^2} \quad \Rightarrow \quad n_1 \cdot N_A = n_2 \cdot N_A \quad \Rightarrow \quad N_1 = N_2$$



Volumi uguali di gas diversi contengono lo stesso numero di molecole se hanno uguale pressione e stessa temperatura (Legge di Avogadro)

Cammino libero medio

Ciò che impedisce alle molecole di un gas di muoversi in linea retta sono gli urti che si verificano fra una molecola e l'altra. Il modello cinetico permette di tenere conto di questi urti, a patto di attribuire ad ogni molecola un volume piccolo quanto vogliamo ma finito. Le molecole vengono rappresentate come delle sferette rigide di raggio r , 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** λ . Otteniamo il suo valore applicando la seguente

$$\text{formula: } \lambda = \frac{V}{4\sqrt{2} \cdot \pi \cdot r^2 \cdot N} = \frac{1}{4\sqrt{2} \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \frac{N}{V}} = \frac{1}{4\sqrt{2} \cdot \pi \cdot r^2 \cdot n^*}$$

Dove: V = volume del recipiente che contiene il gas perfetto

R = raggio di ciascuna molecola del gas N = numero di molecole del gas considerato

$$n^* = \frac{N}{V} = \text{numero di molecole per unità di volume}$$

Gradi di libertà di un sistema fisico

Il numero f di parametri fra loro indipendenti necessari per individuare la posizione di un punto materiale o di un sistema fisico viene detto **gradi di libertà** di quel punto materiale o di quel sistema. Con maggiore precisione possiamo dire che il numero f di parametri necessari per descrivere il moto di un sistema fisico individua il numero dei **gradi di libertà** del sistema. La posizione di un punto nello spazio è completamente individuata da tre coordinate rettangolari x, y, z , cioè il punto materiale può muoversi nello spazio soli in 3 direzioni fra loro indipendenti. Il punto così definito possiede 3 **gradi di libertà**.

Se per qualche ragione il punto materiale è vincolato a muoversi lungo un piano i suoi **gradi di libertà** si riducono a 2 e se è vincolato a muoversi lungo una retta ad 1. Un corpo rigido libero di muoversi in tutte le direzioni ha 6 **gradi di libertà**: 3 **gradi di libertà** traslazionali e 3 **gradi di libertà** associati alle rotazioni indipendenti che può compiere rispetto a 3 assi mutuamente ortogonali.

Principio di equipartizione dell'energia

Le molecole di un gas, se sono assimilabili a punti materiali, hanno energia cinetica puramente traslazionale. Le molecole composte da due o più atomi hanno una struttura interna più complessa e quindi le loro proprietà cinematiche sono come quelle dei corpi estesi. Oltre al moto di traslazione è necessario considerare anche il moto di rotazione della molecola, schematizzata come un corpo rigido. Definiamo **gradi di libertà** di una molecola il numero f dei parametri indipendenti necessario per determinare la sua energia cinetica.

Principio di equipartizione dell'energia: In un sistema in equilibrio termico alla temperatura assoluta T , ad ogni grado di libertà del moto molecolare corrisponde una energia cinetica media per molecola pari a $\frac{1}{2}k_B T$ (oppure $\frac{1}{2} \frac{R}{N_A} T$ per ogni mole).

Le molecole di un gas perfetto monoatomico presentano 3 **gradi di libertà** e la loro energia, esclusivamente cinetica traslazionale, ha tre termini quadratici. In questo caso

l'energia cinetica associata ad ogni singola molecola è: $E_c = \frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2$

Mentre l'energia cinetica media di ogni singola molecola di un gas monoatomico è: $\frac{3}{2}k_B T$

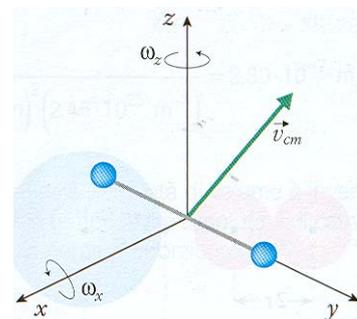
Una molecola biatomica può essere schematizzata come un manubrio rigido con due masse fissate agli estremi. Oltre a compiere traslazioni, la molecola può ruotare attorno ai 3 assi ortogonali x, y, z . La rotazione attorno all'asse y (direzione che contiene i 2 atomi della molecola) dà un contributo trascurabile rispetto all'energia cinetica in quanto il momento d'inerzia della molecola rispetto a tale asse è piccolissimo. Di conseguenza, dobbiamo attribuire alla molecola biatomica 5 **gradi di libertà**: 3 per il moto del centro di massa e 2 per le rotazioni attorno ai 2 assi ortogonali passanti per il centro di massa.

L'energia cinetica associata ad ogni singola molecola è:

$$E_c = \frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2 + \frac{1}{2}I_x\omega_x^2 + \frac{1}{2}I_z\omega_z^2$$

L'energia cinetica media di ogni singola molecola di un gas biatomica è: $\frac{5}{2}k_B T$

Una molecola biatomica può compiere un moto traslatorio (descritto dalle 3 componenti ortogonali della velocità del suo centro di massa) e un moto rotatorio, che può essere scomposto in 2 rotazioni indipendenti (con velocità angolari ω_x e ω_z) intorno due assi x e z ortogonali fra loro ed <all'asse della molecola.



Una molecola con più di due atomi ha 6 gradi di libertà, 3 rotazionali e 3 traslazionali.

Se consideriamo un cristallo formato da atomi distribuiti con regolarità nello spazio, che oscillano attorno alle loro posizioni di equilibrio interagendo con gli atomi circostanti mediante forze elastiche di richiamo, l'energia cinetica di ogni atomo è:

$$E_c = \frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2 + \frac{1}{2}I_x\omega_x^2 + \frac{1}{2}I_y\omega_y^2 + \frac{1}{2}I_z\omega_z^2$$

L'energia cinetica media di ogni singolo atomo è: $6 \cdot \frac{1}{2}k_B T = 3k_B T$

Supponiamo di avere una molecola poliatomica che possa traslare, ruotare e vibrare.

L'energia cinetica di ogni molecola è:

$$E_c = \frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2 + \frac{1}{2}\mathcal{J}_x\omega_x^2 + \frac{1}{2}\mathcal{J}_y\omega_y^2 + \frac{1}{2}\mathcal{J}_z\omega_z^2 + \frac{1}{2}kx^2 + \frac{1}{2}ky^2 + \frac{1}{2}kz^2$$

L'energia cinetica media di ogni singola molecola è: $8 \cdot \frac{1}{2}k_B T = 4k_B T$

In genere, l'energia cinetica vibrazionale è trascurabile rispetto alle altre due forme di energia cinetica.

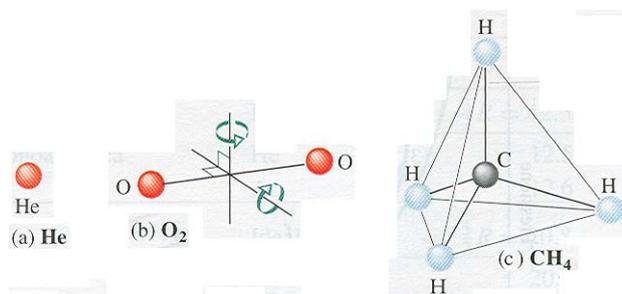
L'energia interna di un gas è la somma di tutte le energie di traslazione, rotazione e vibrazione delle molecole che lo costituiscono.

Detto f il numero di gradi di libertà della sua molecola, un gas ideale contenente N molecole,

oppure $n = \frac{N}{N_A}$ moli, per il principio di equipartizione dell'energia ha una energia interna

totale uguale a: $U = N f \frac{1}{2}k_B T = \frac{1}{2} n f R T$? $1eV = 1,6 \cdot 10^{-19} J$

Modelli di molecole utilizzati nella teoria cinetica: **(a) elio**, una tipica **molecola monoatomica**; **(b) ossigeno**, una tipica **molecola biatomica** (sono mostrati due assi di rotazione); **(c) metano**, una tipica **molecola poliatomiche**.



Molecola	Esempio	Gradi di libertà			Calori specifici molari	
		Traslazionali	Rotazionali	Totali (f)	C_V	$C_p = C_V + R$
Monoatomica	He	3	0	3	$\frac{3}{2}R$	$\frac{5}{2}R$
Biatomica	O_2	3	2	5	$\frac{5}{2}R$	$\frac{7}{2}R$
Poliatomiche	CH_4	3	3	6	$3R$	$4R$

$$\bar{v} = v_{qm} = \sqrt{\frac{3p}{\rho}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} = \text{velocità quadratica media di una molecola di gas perfetto}$$

$$v_p = v_{qm} \cdot \sqrt{\frac{2}{3}} = \text{velocità più probabile di una molecola di un gas perfetto}$$

$$\bar{v} = v_{qm} \cdot \sqrt{\frac{8}{3\pi}} = \text{velocità media di una molecola di un gas perfetto}$$

La velocità media di una molecola di un gas perfetto è leggermente diversa dalla sua velocità quadratica media

La teoria cinetica dei gas perfetti in sintesi

La teoria cinetica dei gas, mediante opportune ipotesi ed usando metodi statistici, riconduce le proprietà macroscopiche di un gas (pressione, temperatura, volume) a quelle microscopiche (molecolari). Storicamente la teoria cinetica dei gas è nata come teoria capace di fornire un modello meccanico dei fenomeni termici. Dal punto di vista molecolare il modello di gas perfetto ci fa supporre che:

- 01)** Le molecole sono **punti materiali** aventi volume nullo e massa finita m .
- 02)** Ogni molecola possiede velocità vettoriale \vec{v}_i ed energia cinetica $\frac{1}{2}mv_i^2$
- 03)** Il **moto delle molecole è casuale** ed obbedisce alle leggi di Newton
- 04)** E' **nulla la forza di coesione** fra le varie molecole
- 05)** E' **nullo il peso** di ciascuna molecola
- 06)** Il numero delle molecole è grande (questa ipotesi è giustificata dalla grandezza del numero di Avogadro N_A)
- 07)** Le molecole interagiscono con le pareti e tra di loro soltanto con gli **urti elastici**. Questo ci consente di affermare che la somma delle energie cinetiche di tutte le molecole è costante al variare del tempo, mentre quella di ogni singola molecola può variare in conseguenza degli urti.
- 08)** Tra due urti successivi il **moto** di ciascuna molecola è **rettilineo ed uniforme**.
- 09)** Le molecole sono indistinguibili

Siano:

- 01)** m la massa di ogni molecola
- 02)** m_{tot} la massa complessiva del gas perfetto considerato
- 03)** N il numero di molecole presenti nella quantità di gas in esame
- 04)** \vec{v}_i la velocità vettoriale di una generica molecola del gas
- 05)** V il volume del recipiente che contiene il gas
- 06)** p la pressione esercitata dal gas sulle pareti interne del recipiente
- 07)** N_A il numero di Avogadro
- 08)** $\langle v^2 \rangle = \frac{v_1^2 + v_2^2 + \dots + v_i^2 + \dots + v_N^2}{N}$ la **velocità quadratica media**, cioè il valore medio del quadrato delle velocità delle singole molecole

09) $\frac{1}{2}m \langle v^2 \rangle$ **energia cinetica media** di ogni molecole

10) **n** è il numero di chilomolecole presenti nel gas

Si dimostra che: $p \cdot V = \frac{2}{3}n \cdot N_A \cdot \frac{1}{2}m \langle v^2 \rangle$ $p \cdot V = \frac{1}{3}m_{\text{tot}} \cdot \langle v^2 \rangle$

Ma per un gas perfetto vale l'equazione di Clapeyron-Clausius $pV = nRT$, per cui possiamo

scrivere: $\cancel{n} RT = \frac{2}{3} \cancel{n} \cdot N_A \cdot \frac{1}{2}m \langle v^2 \rangle$ $RT = \frac{2}{3}N_A \cdot \frac{1}{2}m \langle v^2 \rangle$ $\frac{1}{2}m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} \cdot \frac{R}{N_A} T$

$$\frac{1}{2}m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} \cdot K \cdot T \quad \text{con} \quad K = \frac{R}{N_A} = 1,3804 \frac{\text{J}}{^\circ\text{K}} \quad \text{costante di Boltzmann}$$

<<Per un gas perfetto l'energia cinetica media di ogni molecola è direttamente proporzionale alla temperatura assoluta del gas.>>

Viene pertanto naturale ipotizzare che l'energia cinetica media traslazionale delle molecole di un gas perfetto sia l'indice della sua temperatura assoluta. Quindi la temperatura assoluta di un gas perfetto è la manifestazione macroscopica del moto di agitazione termica delle sue molecole.

$$\bar{v} = v_{\text{qm}} = \sqrt{\frac{3p}{\rho}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3K_B T}{m_{\text{totale}}}} \quad \text{è la formula che esprime la velocità quadratica media}$$

delle molecole di un gas perfetto in funzione della pressione e della massa volumica del gas.

Nel modello di gas perfetto **vi sono due incongruenze:**

- a) avere ipotizzato nullo il volume di ciascuna molecola
- b) avere trascurato le forze di coesione molecolare.

Per salvare questo modello basterà precisare che **molecola puntiforme** significa **molecola avente volume trascurabile rispetto al volume disponibile** e che le forze d'interazione molecolare sono trascurabili, cioè si suppone che l'intervallo di tempo interessato all'urto molecolare sia piccolo rispetto all'intervallo di tempo durante il quale la molecola procede di moto rettilineo uniforme.

Un gas reale molto rarefatto (piccolo numero di molecole per unità di volume) **ed a temperatura elevata può essere schematizzato come un gas perfetto.**

Quindi un gas perfetto è un gas reale molto rarefatto avente temperatura relativamente alta.

Termometro a gas perfetto

La notevole proprietà dei gas perfetti di avere un coefficiente di dilatazione termica indipendente dalla natura del gas, sommata al fatto che esiste una perfetta linearità tra variazioni di temperatura e variazioni di volume o di pressione, suggerisce l'idea che la sostanza termometrica ideale è proprio costituita da un gas perfetto (cioè un gas reale sufficientemente rarefatto). Ciò premesso è ovvio che, in linea di principio, si possono realizzare due tipi di termometro a gas: uno a **volume costante** e l'altro a **pressione costante**.

Nel primo caso il volume **V** del gas è mantenuto costante e la variazione di pressione è proporzionale alla variazione di temperatura. Nel secondo caso si mantiene costante la pressione **p** del gas e la misura della temperatura è data dalla sola variazione del volume. Teoricamente parlando, i due metodi sono **equivalenti**, ma il primo è più comodo e per questo motivo è l'unico usato. Il principio di funzionamento di un termometro a gas a volume costante è sintetizzato nello schema della figura. Per effettuare una misura di temperatura, l'altezza del mercurio contenuto nel tubo posto alla sinistra del tubo ad **U** viene sempre mantenuta ad un livello prefissato **O**, per assicurare un volume di gas costante nel bulbo **B**.

Un termometro a gas a volume costante è costituito da un bulbo **B** di vetro, quarzo o platino riempito di **idrogeno** o **elio** o **azoto**.

Il bulbo **B** viene posto nell'ambiente **A** di cui vogliamo misurare la temperatura ed è collegato, mediante il capillare **C**, ad un tubo ad **U** contenente mercurio il quale, a sua volta, è collegato con un serbatoio **R** pure pieno di mercurio. Il ramo di destra del tubo ad **U** ed il serbatoio **R** comunicano con l'atmosfera.

La formula $t = \frac{1}{\beta} \cdot \frac{p_t - p_o}{p_o}$ ci consente di calcolare la temperatura di un qualsiasi corpo.

Essa proviene dalla seconda legge di Volta e Gay-Lussac detta anche legge di Charles o delle isovolumiche: $p = p_o(1 + \beta t)$ $V = \text{costante}$ $p = p_o + p_o \beta t$ $p - p_o = p_o \beta t$

Si immerge dapprima **B** nel ghiaccio fondente. Il mercurio, raggiunto l'equilibrio termico, assumerà una posizione di equilibrio. Allora, manovrando il serbatoio **R**, si farà in modo che il mercurio del ramo di sinistra raggiunga il livello 0 della scala **S**.

Il dislivello fra i due rami del tubo ad **U** ci permette di calcolare la pressione p_o a 0°C utilizzando la legge di Stevino: $p = p_{\text{atm}} + \rho g h$

dove ρ è la **massa volumica** del mercurio e g è l'accelerazione di gravità del luogo dove si trova il termometro.

Si immerge poi il bulbo **B** in **A** ; il mercurio si sposterà nuovamente e raggiunto l'equilibrio termico si manovrerà ancora **R** in modo che nel ramo di sinistra il livello del mercurio coincida con lo 0 della scala . **Il volume del gas è rimasto costante** . Si legge di nuovo il dislivello **h** fra i due rami del tubo ad **U** e in tal modo si conosce p_t , cioè il valore della pressione del gas alla temperatura **t** da misurare . Se il gas contenuto nel bulbo **B** è perfetto allora la temperatura del corpo può essere calcolata utilizzando la seguente formula: $t = \frac{1}{\beta} \cdot \frac{p_t - p_0}{p_0}$

In realtà bisogna eseguire alcune correzioni che tengano conto della variazione del volume del bulbo **B** e delle deviazioni del gas reale presente nel bulbo rispetto alla legge del gas perfetto .