

# Teoria cinetica dei gas

Approccio microscopico che rendere conto delle proprietà macroscopiche dei gas

Si basa nella meccanica newtoniana e nell'analisi statistica del moto delle molecole

## Ipotesi

1. Il gas è costituito da molte molecole identiche di massa  $m$  e dimensioni trascurabili
2. le molecole non hanno una struttura interna
3. le molecole non esercitano forze a distanza tra loro:  $E_p = 0$ ,  $E_k \neq 0$
4. gli urti sono perfettamente elastici: si conservano  $\vec{P}$  e  $E_k$
5. le molecole si muovono in direzioni casuali
6. gli urti sono di durata trascurabile

# Moto browniano

Robert Brown (1823) osserva attraverso il suo microscopio i granelli di polline sospesi in acqua in un incessante movimento di tipo *casuale*

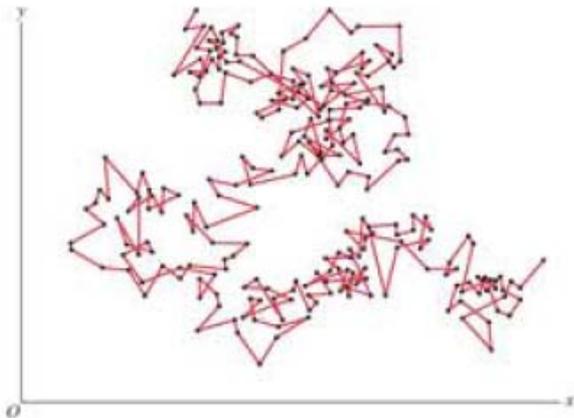
Albert Einstein (1905) (all'oscuro dei lavori di Brown! (che era un botanico...)): il moto "browniano" come evidenza della struttura atomica della materia: la particella immersa nel fluido viene bombardata dalle molecole del fluido in costante agitazione termica.

Il moto erratico è dovuto al lieve sbilancio degli urti delle molecole con la particella in un intervallo di tempo  $\Delta t$

Einstein: valore medio di  $\Delta x^2$  per una particella di raggio  $a$  sospesa in un gas

$$\overline{(\Delta x)^2} = \frac{RT}{3\pi\eta a N_A} \Delta t$$

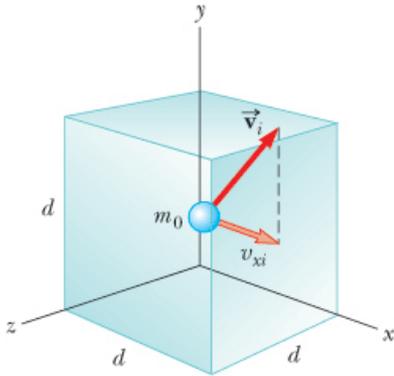
$\eta$  rappresenta la viscosità del gas



J.B Perrin: misure ogni  $\Delta t=30$  s

# Pressione

Descriviamo la pressione a partire dalle collisioni delle molecole.



Consideriamo  $N$  molecole all'interno di una scatola di lato  $d$

Sia  $\vec{v}_i$  la velocità della molecola  $i$ -esima

$$\vec{v}_i = (v_{xi}, v_{yi}, v_{zi})$$

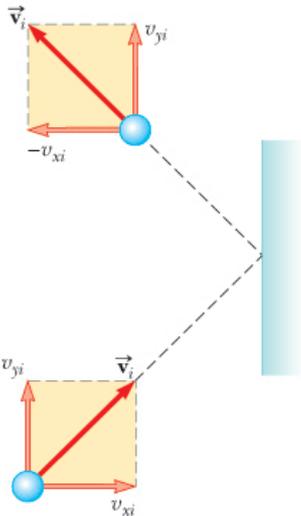
In ogni collisione con le pareti, la molecola rimbalza e inverte la componente della velocità normale alla superficie, le altre due componenti rimangono immutate.

$$\Delta p_{xi} = -mv_{xi} - (mv_{xi}) = -2mv_{xi}$$

(la stessa quantità di moto viene impartita alla parete del recipiente ma con segno opposto)

La particella torna indietro fino a urtare la parete opposta. Il tempo percorso tra due collisioni con la stessa parete è

$$\Delta t_i = 2d / v_{xi}$$



# Pressione (2)

La forza media sulla parete dovuta alla  $i$ -esima particella è

$$\bar{F}_i = \frac{\Delta p_{xi}}{\Delta t_i} = \frac{2mv_{xi}}{2d/v_{xi}} = \frac{mv_{xi}^2}{d}$$

La forza media totale dovuta alle  $N$  molecole risulta

$$\bar{F} = \sum_i \bar{F}_i = \frac{m \sum_i v_{xi}^2}{d}$$

La pressione è

$$p = \frac{\bar{F}}{d^2} = \frac{m \sum_i v_{xi}^2}{d^3} = \frac{m \sum_i v_{xi}^2}{V}$$

valore medio del quadrato della velocità secondo  $x$

$$\overline{v_x^2} = \frac{1}{N} \sum_i v_{xi}^2 \quad \rightarrow$$

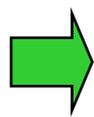
$$p = \frac{mN}{V} \overline{v_x^2}$$

siccome

$$\overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2}$$

$$\text{e } \overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2}$$

$$\rightarrow \overline{v_x^2} = \frac{1}{3} \overline{v^2}$$



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

# Temperatura ed energia cinetica

Abbiamo dedotto la pressione sulle pareti dovute agli urti delle molecole

$$p = \frac{mN}{3V} \overline{v^2} = \frac{2}{3} \frac{N}{V} \left( \frac{1}{2} m \overline{v^2} \right) = \frac{1}{3} \rho \overline{v^2}$$

Questa è la stessa pressione all'interno del recipiente (principio di PASCAL)

Per un gas ideale vale

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

$$\frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} kT$$

La temperatura è una misura dell'energia cinetica media associata al moto casuale delle molecole

che da una comprensione microscopica della temperatura

# Velocità molecolari

velocità quadratica media

$$v_{qm} = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3\rho}{p}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

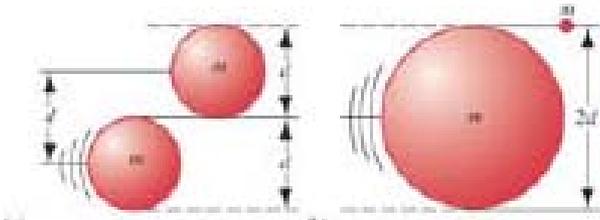
## Alcune velocità quadratiche medie

| Gas                 | Massa molare (g/mol) | $v_{qm}$ a 20°C (m/s) | Gas             | Massa molare (g/mol) | $v_{qm}$ a 20°C (m/s) |
|---------------------|----------------------|-----------------------|-----------------|----------------------|-----------------------|
| H <sub>2</sub>      | 2.02                 | 1 902                 | NO              | 30.0                 | 494                   |
| He                  | 4.00                 | 1 352                 | O <sub>2</sub>  | 32.0                 | 478                   |
| H <sub>2</sub> O    | 18.0                 | 637                   | CO <sub>2</sub> | 44.0                 | 408                   |
| Ne                  | 20.2                 | 602                   | SO <sub>2</sub> | 64.1                 | 338                   |
| N <sub>2</sub> o CO | 28.0                 | 511                   |                 |                      |                       |

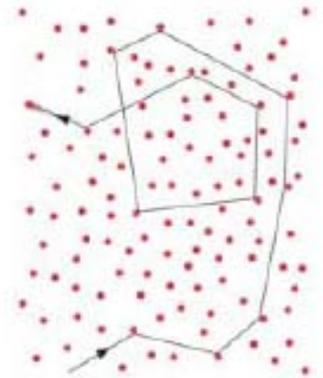
La velocità di diffusione delle molecole in un gas è di gran lunga inferiore alla loro velocità quadratica media a causa delle collisioni con le altre molecole del gas

# Libero cammino medio

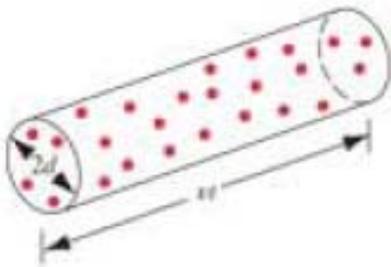
Il libero cammino medio  $\lambda$  è la distanza media intercorsa da una molecola tra due collisioni successive.



supponiamo che le molecole siano sferiche e che abbiano un diametro  $d$ .



La collisione avviene se la distanza tra i centri delle molecole è minore di  $d$ . E' equivalente pensare la nostra molecola con raggio  $2d$  e le altre puntiformi.



in un tempo  $t$  la molecola spazza il volume di un cilindro di volume

$$V = \pi d^2 vt$$

Il numero di molecole nel volume  $V$  è:

$$N_{cil} = \frac{N}{V} V_{cil} = \frac{N\pi d^2 vt}{V}$$

che risulta il numero medio di urti

# Libero cammino medio (2)

Il libero cammino medio è la distanza media tra due urti:

$$\lambda = \frac{L_{cil}}{N_{cil}} = \frac{vt}{N_{cil}} = \frac{vtV}{N\pi d^2 vt} = \frac{V}{N\pi d^2}$$

gas perfetto:  $pV = NkT \rightarrow \frac{V}{N} = kT / p \rightarrow \lambda = \frac{kT}{\pi d^2 p}$

In realtà le molecole puntiformi si muovono con velocità media  $\bar{v}$  e si dimostra che il libero cammino medio risulta

$$\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 p}$$

Esempio: molecole d'aria

livello del mare  $\lambda \approx 10^{-7}$  m

a 100 km di altezza  $\lambda \approx 10^{-1}$  m

a 300 km di altezza  $\lambda \approx 10^4$  m

# Distribuzione delle velocità molecolari

$$v_{qm} = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3p}{\rho}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

velocità quadratica media

Vogliamo conoscere come le velocità delle molecole si distribuiscono attorno alla velocità quadratica media

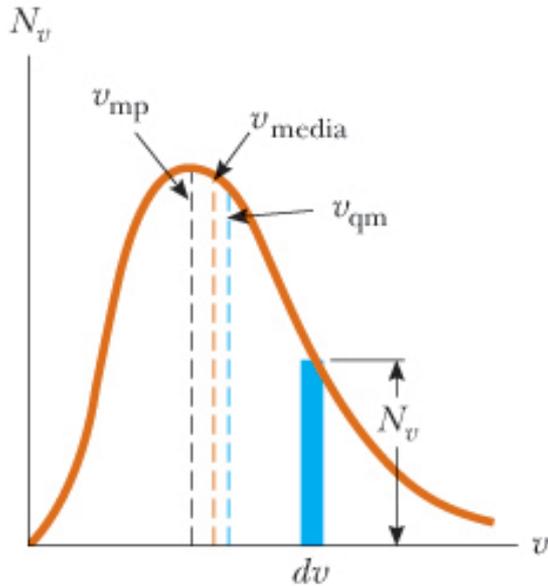
Distribuzione di Maxwell (1860) delle velocità per un gas a temperatura  $T$  costituito da  $N$  molecole di massa  $m$ :

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

$$N = \int_0^{\infty} N(v) dv$$



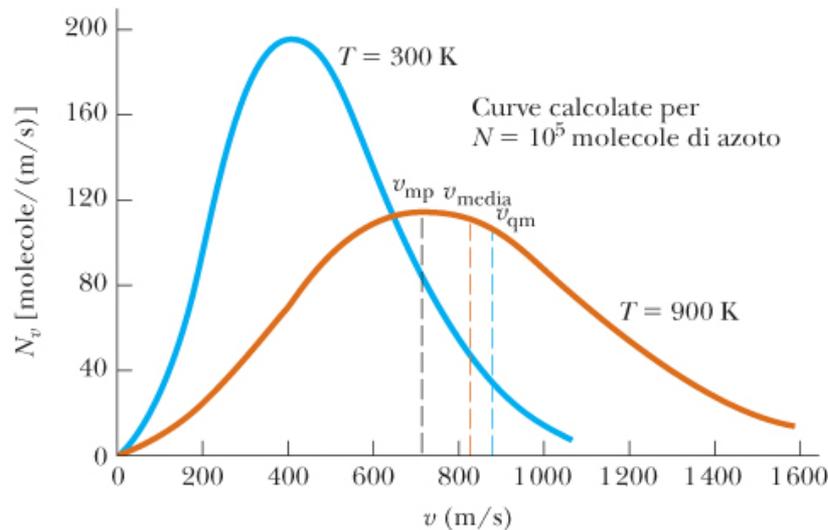
# Distribuzione di Maxwell delle velocità



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

$N(v)dv$  numero di molecole con velocità tra  $v$  e  $v+dv$

La velocità risulta maggiore per masse minori e aumenta con la temperatura.



L'idrogeno ha maggiore probabilità di sfuggire dall'alta atmosfera di quanta ne abbiano O e N

# Distribuzione di Maxwell (2)

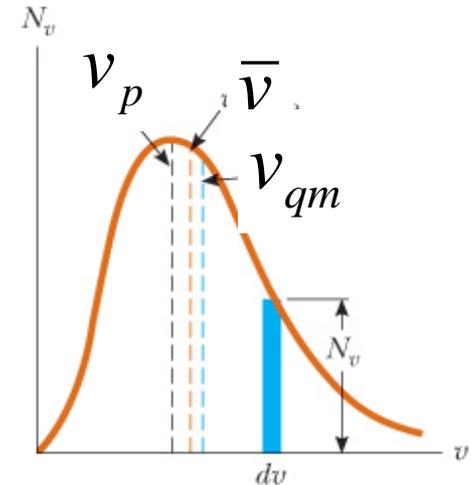
Velocità più probabile:  
massimo valore di  $N(v)$

$$dN(v)/dv = 0$$

$$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

Velocità media

$$\bar{v} = \frac{1}{N} \int_0^{\infty} v N(v) dv = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$



Velocità quadratica media

$$\overline{v^2} = \frac{1}{N} \int_0^{\infty} v^2 N(v) dv = \frac{3kT}{m}$$

$$v_{qm} = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

Energia cinetica per molecola  
(monoatomica, solo traslazionale):

$$E_{k,tot} = \sum_i \frac{1}{2} m v_i^2 = \frac{1}{2} m N \overline{v^2}$$
$$E_k = \frac{3}{2} kT$$

# Distribuzione di Maxwell-Boltzmann

Il numero di molecole con energia cinetica traslazionale tra  $E$  ed  $E+dE$  è uguale al numero di molecole con velocità tra  $v$  e  $v+dv$

$$N(E)dE = N(v)dv$$

$$N(E) = N(v) \frac{dv}{dE}$$

$$E = \frac{1}{2}mv^2 \Rightarrow v = \sqrt{\frac{2E}{m}} \quad \longrightarrow \quad dv/dE = \sqrt{\frac{1}{mE}}$$

Distribuzione dell'energia di Maxwell-Boltzmann

$$N(E) = \frac{2N}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{(kT)^{3/2}} \sqrt{E} e^{-E/(kT)}$$

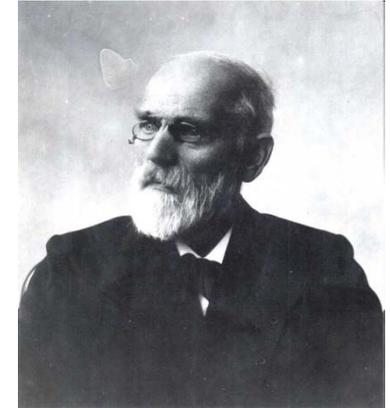
Indipendente dalla massa delle molecole!

# Equazione di stato dei gas reali (1873)

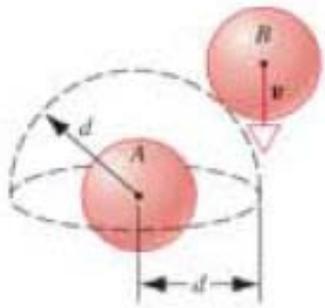
$$\left( p + \frac{an^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

$a$  e  $b$  da determinare sperimentalmente

Johannes D. van der Waals  
(1837-1923) Nobel 1910



## Termini correttivi all'equazione dei gas perfetti



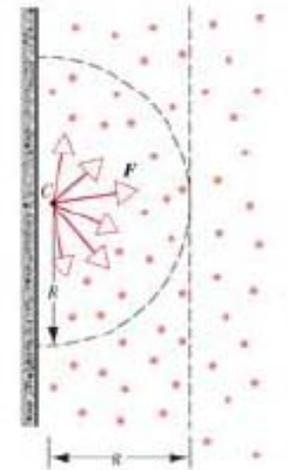
**Correzione di volume:** si sottrae a  $V$   
il volume delle molecole

$$b = \frac{1}{2} N_A \left( \frac{4}{3} \pi d^3 \right) \approx 2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$$

$$d \approx 2.5 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

## Correzione di pressione:

La risultante delle forze (attrattive) nell'interazione con le altre molecole non si compensano per le molecole che si trovano presso le pareti del recipiente. La pressione sulla parete risulta minore alla pressione interna.



# VFI Atomic Radii



# Forze intermolecolari

- Forze di natura elettromagnetica
- molecole neutre (carica netta)
- forza attrattiva: le cariche delle molecole si spostano
- di corto raggio d'azione: tra urti le traiettorie sono rettilinee
- repulsive a distanze molto ravvicinate: le molecole si respingono negli urti

$r_0 \approx 3,5 \cdot 10^{-10} \text{ m}$  : distanza di equilibrio

- punto di inversione del moto:  $2,5 \cdot 10^{-10} \text{ m}$
- assenza di interazione:  $10^{-9} \text{ m}$

In un gas, l'energia totale è positiva

In un solido l'energia è negativa (molecole legate)

