

# TEORIA CINETICA DEI GAS (CENNI)





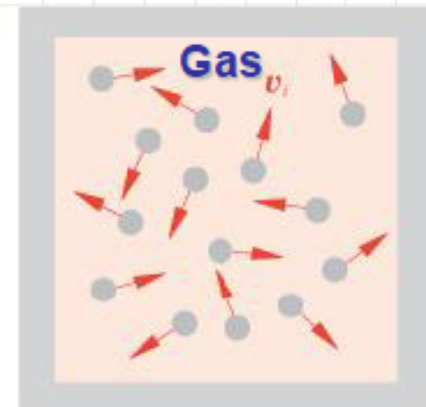
# Teoria cinetica

- La teoria cinetica stabilisce un collegamento tra il comportamento **macroscopico** di un gas e il suo comportamento **microscopico**.
- Le grandezze macroscopiche **Pressione e Temperatura etc.** sono strettamente dipendenti dalle grandezze microscopiche **N numero delle molecole e Velocità delle molecole etc.**
- La teoria cinetica 'classica' costituisce l'ultimo trionfo della **meccanica newtoniana** nella descrizione dei fenomeni naturali: anche i fenomeni microscopici possono essere affrontati e spiegati sulla base delle **leggi di Newton** e dei **principi di conservazione**
- Alcune sue previsioni **Non** sono però in accordo con i dati sperimentali: solo lo sviluppo della **meccanica quantistica** ha potuto fornire una descrizione pienamente soddisfacente dei fenomeni su scala atomica

# Modello Meccanico del Gas

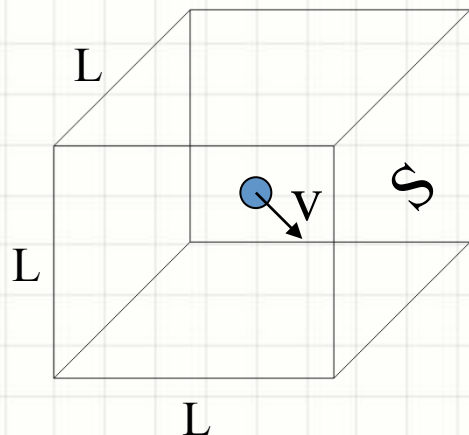


## IPOSTESI gas perfetto:



1. un gas non è una sostanza continua, ma un insieme di un numero molto grande di *molecole* (ordine di grandezza del num di Avogadro)
2. Le molecole sono assimilabili a sfere rigide piccolissime (**punti materiali**) di massa  $m$ . Il volume occupato dalle molecole è trascurabile rispetto a quello del recipiente.
3. le molecole interagiscono fra di loro o con le pareti del contenitore solo **per urto elastico** (si **conserva quantità di moto ed energia cinetica**),
4. Non ci sono forze intermolecolari, se non durante gli urti. Sono trascurabili le forze attrattive agenti tra le molecole (**en. Interna è nulla**) e quindi le molecole si muovono di moto rettilineo uniforme
5. Il movimento delle molecole è del tutto **casuale**, non essendoci posizioni o direzioni privilegiate obbedendo alle leggi di Newton

# L'origine della pressione



La pressione esercitata dal gas è dovuta agli urti delle molecole contro le pareti del contenitore.

$$\vec{F} = \frac{\Delta \vec{p}}{\Delta t}$$

Nell'urto contro la parete, perpendicolare all'asse  $x$ , la molecola subisce una variazione della quantità di moto:

$$\Delta \vec{p} = \vec{p}_f - \vec{p}_i = -mv_x - (mv_x) = -2mv_x$$

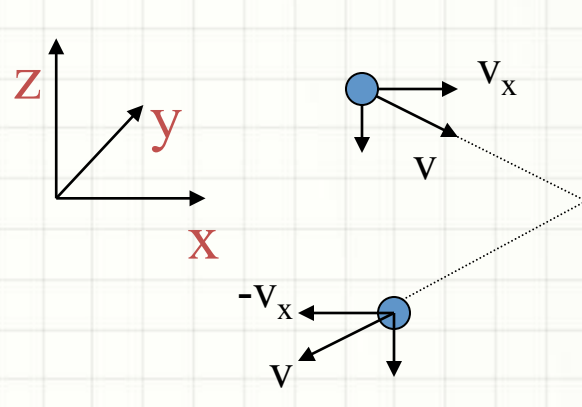
forza agente sulla particella in 1 urto:

$$F_x = -\frac{2mv_x}{\Delta t}$$

( **3° principio della dinamica** )

forza agente sulla parete in 1 urto:

$$F_x = \frac{2mv_x}{\Delta t}$$

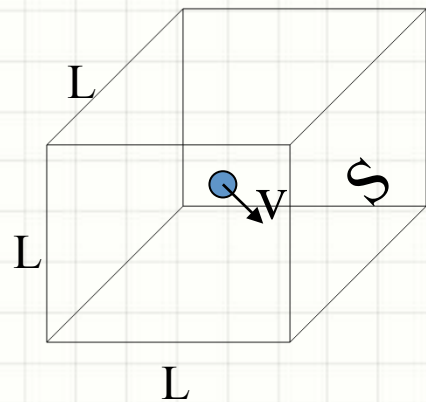


# L'origine della pressione

Dopo l'urto la molecola si muove verso la parete opposta con velocità  $v_x$ , e, dopo un altro urto, torna indietro verso la parete 1

Quindi percorre la distanza  $2L$  con velocità  $v_x$  impiegando un tempo  $\Delta t = 2L/v_x$

Pertanto la **forza media** esercitata dalla molecola contro la parete 1 è



$$F = \frac{\Delta p}{\Delta t} = \frac{2 \cdot m \cdot v_x}{\frac{2L}{v_x}} = \frac{2 \cdot m \cdot v_x^2}{2L} = \frac{m \cdot v_x^2}{L}$$

Che determina la pressione

$$\text{Pressione} = \frac{F}{A} = \frac{F}{L^2} = \frac{m \cdot v_x^2}{L^3} = \frac{m \cdot v_x^2}{V}$$

# L'origine della pressione



Consideriamo il contributo di tutte le **N molecole** invece della velocità  $v_x$  faremo riferimento alla velocità media:

$$P = \frac{m \cdot (\overline{v_x^2})}{V} \quad \rightarrow \quad P = N \frac{m (\overline{v_x^2})}{V} = \frac{N}{V} m \cdot (\overline{v_x^2})$$

Considerazioni analoghe si possono fare nelle altre due direzioni  $y$  e  $z$ .  
*Dato che le* tre componenti  $v_x, v_y, v_z$  sono mediamente equivalenti, cioè, **ogni direzione è ugualmente probabile**:

$$\overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2} = 3\overline{v_x^2}$$

$$P = N \frac{m (\overline{v_x^2})}{V} = \frac{1}{3} \frac{N}{V} m \cdot (\overline{v^2})$$

Eq. Joule – Clausius  
Kroning

# L'origine della pressione



$$E_c = \frac{1}{2} \cdot m \cdot \overline{v^2} \quad \text{energia cinetica media di traslazione di una molecola}$$

$$\rightarrow P = \frac{2}{3} \frac{N}{V} \left( \frac{1}{2} m \cdot \overline{v^2} \right) = \frac{2}{3} \frac{N}{V} \overline{E}_c$$

La pressione di un gas ideale è direttamente proporzionale all'energia cinetica media di traslazione delle sue molecole (al numero delle molecole, inversamente proporzionale al volume)

$$PV = \frac{2}{3} N \left( \frac{1}{2} m \cdot \overline{v^2} \right) = \frac{2}{3} N \overline{E}_c \quad \rightarrow$$



# Temperatura

Teoria Cinetica  
(ipotesi teorica)

Equazione di stato dei gas  
(risultato sperimentale)

$$PV = \frac{2}{3} N \overline{E}_c$$

$$PV = NkT$$

$$\frac{2}{3} N \overline{E}_c = NkT$$

$$k_B = \frac{R}{N_a} = 1.3810^{-23} \text{ J/K}$$

$$nR = nN_a k_B$$

$$\overline{E}_c = \frac{3}{2} kT$$

## La temperatura assoluta:

1. è direttamente proporzionale alla sola energia cinetica media molecolare. Scaldando un gas aumentiamo la velocità media delle sue molecole, raffreddandolo diminuiamo la velocità media delle molecole
2. La grandezza *termica macroscopica* ha quindi una *interpretazione meccanica microscopica*.



# Energia interna di un gas ideale



L'energia interna di una sostanza è la somma di tutte le energie: potenziali, cinetiche, rotazionali, delle molecole che la compongono

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

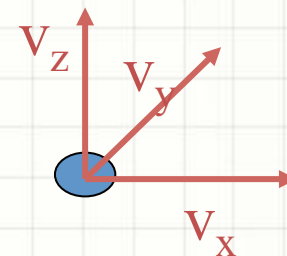
$$\Rightarrow \quad \frac{1}{2}m\left(\overline{3v_x^2}\right) = \frac{3}{2}kT \Rightarrow \quad \frac{1}{2}m\left(\overline{v_x^2}\right) = \frac{1}{2}kT$$

**Principio di equipartizione dell'energia:** ad ogni grado di libertà è associata un'energia pari a  $\frac{1}{2}kT$

**In un gas ideale (monoatomico):** (energia potenziale = 0) L'energia totale del sistema è la somma dell'energia cinetica nelle tre direzioni di moto, 3 gradi di libertà

$$U = \frac{3}{2}nRT$$

$$c_v = \frac{1}{n} \frac{dU}{dT} = \frac{3}{2}R$$



# Energia interna di un gas ideale



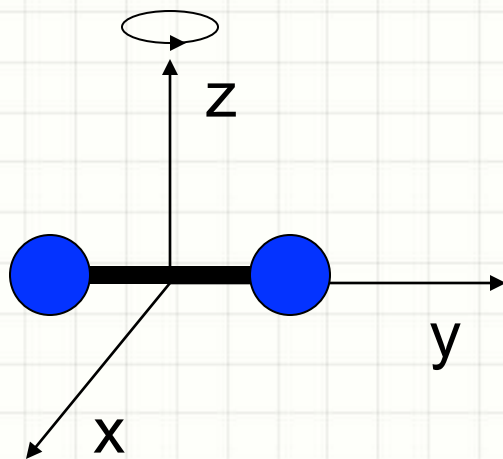
**Gas biatomic** si hanno 5 gradi di libertà complessivi:

3 **traslazionali** nelle tre direzioni dello spazio (come nel caso monoatomico)

2 **rotazionali**.

$$U = \frac{5}{2} nRT$$

$$c_v = \frac{1}{n} \frac{dU}{dT} = \frac{5}{2} R$$



- Nell'espansione libera di un gas ideale, ci si aspetta quindi **che l'energia interna del gas non vari**
- Dalla relazione tra  $U$  e  $T$ , ne concludiamo che la teoria cinetica predice che in un'espansione libera di un gas ideale, **la temperatura non cambi**
- **Previsione è verificata sperimentalmente**

# Limiti della meccanica classica

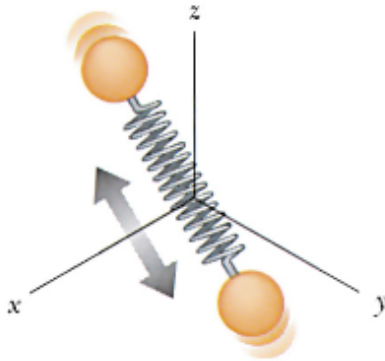
Per **un gas biatomico**:

Sperimentalmente si trova che all'aumentare di  $T$  e quindi dell'energia interna aumenta  $q$ , il numero di gradi di libertà attivati. Ossia:

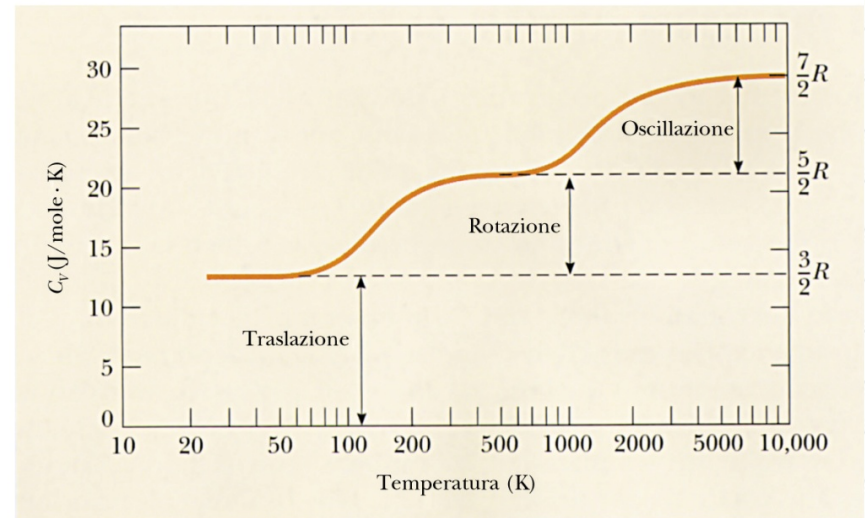
Per piccole  $T$ ,  $q = 3$

per  $T$  intermedie  $q = 5$

per grandi  $T$ ,  $q = 7$  (sia aggiunge un moto di vibrazione di entrambi gli atomi lungo la congiungente)



**Questo fatto non è spiegabile in meccanica classica, ma solo in meccanica quantistica.**



# Concetto di probabilità



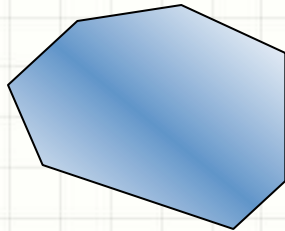
Rivediamo **il II principio della termodinamica** nella meccanica statistica, introducendo prima i concetti di probabilità legato allo stato di equilibrio:

- Un osservatore termodinamico non è in grado di distinguere il **comportamento dei singoli atomi** ma di valutarne le proprietà medie e definirne lo **stato macroscopico**.
- La **variazione dello stato microscopico** non comporta necessariamente **una variazione dello stato macroscopico** (ad ogni stato macroscopico possono corrispondere un gran numero di stati microscopici)
- si tratta di **calcolare la probabilità** che il sistema si trovi in un determinato **macrostato**, il calcolo viene affrontato **contando** quanti **stati microscopici** corrispondono a quel **macrostato**

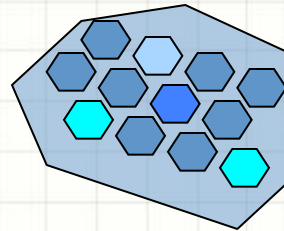


# Entropia e numero di microstati

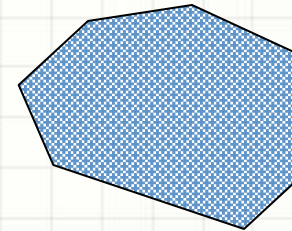
Come viene raggiunto l'equilibrio termodinamico in un sistema isolato che parte da una condizione di non equilibrio ?



$t = 0$  fuori equilibrio



$t = t_1$  equil. parziale



$t = t_2$  equil. completo

Un **sistema termodinamico isolato** tende ad evolversi verso stati di **probabilità crescente** fino a raggiungere la configurazione di equilibrio termico corrispondente allo stato macroscopico **associato al maggior numero di stati microscopici accessibili**.  
E' estremamente improbabile che una volta raggiunto lo stato di equilibrio, il sistema torni indietro





# Entropia e numero di microstati

Definiamo la funzione di stato “entropia” connessa alla probabilità termodinamica:

$$S = \ln W$$

Ossia legata al logaritmo del numero  $W$  di microstati distinti corrispondenti allo stato macroscopico in cui il sistema si trova.

Un **sistema termodinamico isolato, qualunque trasformazione spontanea è accompagnata da un aumento di entropia**  $\Delta S \geq 0$

Il numero di microstati associati ad uno stato macroscopico può essere assunto come grado **di disordine del sistema**. Tanto maggiore è il numero di microstati, tanto più grande è il disordine. L'entropia è una misura del disordine: **il disordine di un sistema isolato aumenterà sempre o tutt'al più rimarrà costante.**