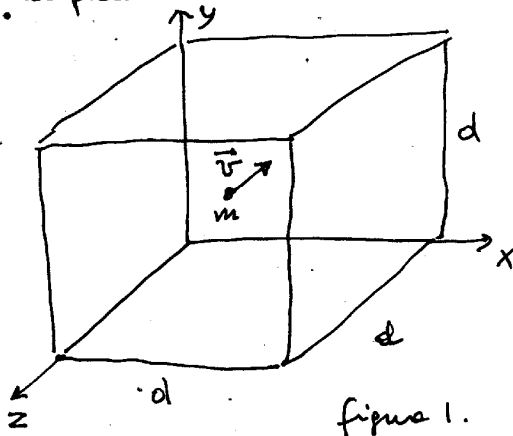


La legge dei gas perfetti può essere interpretata con un semplice modello meccanico dei gas se si fa l'ipotesi (ormai ben verificata da numerosi esperimenti) che un gas è costituito da un numero enorme di molecole animate da un moto casuale. La teoria che spiega la legge dei gas perfetti a partire da un modello microscopico di un gas perfetto viene detta TEORIA CINETICA DEI GAS.

Le ipotesi fondamentali del modello.

- 1 - Un gas è costituito da particelle piccolissime (molecole) che si trovano mediamente a distanze parvoli l'una dall'altra se confrontate con le dimensioni della molecola.
- 2 - le forze fra le molecole sono trascurabili tranne che nei casi in cui esse urtano fra loro.
- 3 - si trascurano gli urti fra le molecole e si considerano solamente gli urti con le pareti del contenitore che vengono considerati elastici.
- 4 - le velocità delle molecole sono distribuite in modo del tutto casuale lungo qualunque direzione.

Con queste ipotesi possiamo considerare un gas costituito da N particelle identiche di massa m contenute in un recipiente di lato d e di forma cubica.



Consideriamo una molecola che viaggia con velocità \vec{v} come in figura. Per le ipotesi 2 e 3 la particella si muove di moto rettilineo ed uniforme finché non urta la parete in $x = d$.

XXVI 21

In figura 2 è rappresentato schematicamente il percorso di una molecola la cui velocità giace nel piano $x y$.

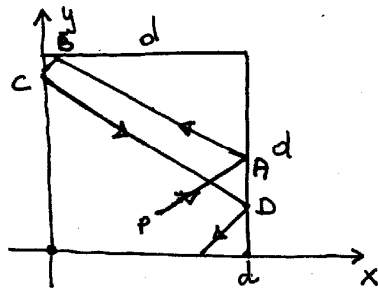


figura 2

La particella si trova inizialmente in P, urta contro la parete $x=d$ in A, poi sulla parete $y=d$ in B, poi su $x=0$ in C e, infine, urta nuovamente sulla parete $x=d$ in D e così via. Ogni volta che la particella urta la parete $x=d$ essa rimbalza indietro. Per le leggi dell'urto elastico, la componente della velocità parallela alla parete (v_y) non cambia, mentre quella ortogonale (v_x) cambia segno. Dunque, se prima dell'urto la velocità è

$$\vec{v}_i = v_x \vec{i} + v_y \vec{j}$$

dopo l'urto essa è $\vec{v}_f = -v_x \vec{i} + v_y \vec{j}$. Ne consegue

che la particella subisce una variazione di quantità di moto

$$\Delta \vec{p} = m \vec{v}_f - m \vec{v}_i = -2m v_x \vec{i}$$

Dopo che la particella compie il percorso ABCD prima di urtare nuovamente sulla parete $x=d$ e subire ancora una variazione di quantità di moto uguale o prima.

Dunque, se Δt è il tempo necessario alla particella per tornare sulla parete $x=d$, allora la forza media a cui è soggetta la particella in conseguenza di tale urto è

$$\vec{F}_p = \frac{\Delta \vec{p}}{\Delta t} = -\frac{2m v_x}{\Delta t} \vec{i}$$

Ora, durante l'intero percorso da A a D, la componente x della velocità della particella resta la stessa (qualora urta in B v_x resta inalterato). Inoltre nella

riplenaria in C v_x cambia segno ma non valore assoluto. XXVI ②
 Dunque, siccome lo spazio percorso lungo x per andare
 da A a D è $2d$, il tempo Δt è pari a

$$\Delta t = \frac{2d}{v_x}$$

che, sostituito nell'espressione della forza media agente nella
 particella fornisce

$$\vec{F} = - \frac{m v_x^2}{d} \vec{z} \quad (1)$$

D'altra parte, se la parete esercita sulla particella la forza media
 in eq. (1), allora, per il principio di azione e reazione la
 forza esercitata dalla particella ^{sulla parete} sarà uguale ed opposta. Si
 osserva che la forza (1) è perpendicolare alla parete, dunque, essa
 è una forza di pressione. La pressione media esercitata
 dalla particella sulla parete è, perciò ($\vec{p} = \frac{\vec{F}}{S} = \frac{\vec{F}}{d^2}$):

$$p = \frac{m v_x^2}{d^3} \quad (2)$$

Ora, come abbiamo detto, il gas è costituito da un numero
 enorme N di particelle che viaggiano in tutte le direzioni
 con velocità diverse. Dunque, se v_{ix} è la componente x
 della velocità di una generica particella, la pressione totale
 agente sulla superficie sarà

$$p = \frac{\sum_{i=1}^N m v_{ix}^2}{d^3} = \frac{N m \overline{v_x^2}}{d^3} \quad (3)$$

dove abbiamo definito la grandezza $\overline{v_x^2} = \frac{\sum_{i=1}^N v_{ix}^2}{N}$ (4)
 che rappresenta il valore medio del
 quadrato delle componenti x delle velocità delle particelle.

In generale le velocità delle particelle saranno distribuite
 in modo del tutto casuale nello spazio (ISOTROPIA dello SPAZIO).
 Ciò significa che se il numero di particelle è molto elevato,
 allora, ^{il prodotto} i valori medi delle velocità delle molecole lungo i
 tre assi x , y e z dovranno essere uguali. Questo è lo
 stesso motivo per cui se si lancia un dado un numero enorme

XXVI 2.

di volte, il numero di volte che "uscirà" la faccia con il numero 1 sarà statisticamente lo stesso con cui uscirà una qualunque altra faccia. Di conseguenza deve risultare

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} \quad (5)$$

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

cioè
$$\overline{v_x^2} = \frac{1}{3} \overline{v^2} \quad (6)$$

dove $\overline{v^2}$ rappresenta il valore medio dei quadrati dei moduli delle velocità. Ne consegue che, se consideriamo che d^3 è il volume V della scatola contenente il gas e se utilizziamo la (6), la (3) diventa

$$pV = \frac{N}{3} m \overline{v^2} = \frac{2}{3} N \overline{k} \quad (7)$$

dove $\overline{k} = \frac{1}{2} m \overline{v^2}$ è l'energia cinetica media delle molecole contenute nel gas.

D'altra parte, in un gas perfetto sappiamo che, in condizioni di equilibrio vale la legge

$$pV = N k_B T \quad (8)$$

dove k_B è la costante di Boltzmann. Dunque, uguagliando la (7) e la (8) si ottiene:

$$\overline{k} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} k_B T \quad (9)$$

Il nostro modello estremamente semplificato di gas perfetto ci ha, perciò, permesso di spiegare due fatti importanti:

1) - La pressione di un gas esercitata sulle pareti di un contenitore non è altro che la manifestazione macroscopica dell'enorme numero di urti che le molecole del gas hanno continuamente con le pareti. Poiché il numero di molecole presenti anche in un gas molto rarefatto è sempre un numero enorme, noi non possiamo distinguere i singoli urti ma quello che "sentiamo" è l'effetto medio.

2 - Il parametro termodinamico Temperatura assoluta XXVI ③

T ha un ben preciso significato meccanico. Essa dà una misura diretta dell'energia media cinetica posseduta dalle molecole del gas. Più è alta la temperatura e più è alta l'agitazione molecolare. In particolare, ricordo il modello classico, la temperatura di 0 K corrisponde al caso estremo in cui l'energia cinetica media è nulla, cioè tutte le molecole sono ferme. Questo fatto dà anche una semplice spiegazione per molti fenomeni già discussi in precedenza. Ad esempio, abbiamo detto che non è possibile raggiungere la temperatura di 0 K e, in particolare, temperature inferiori a 0 K . Questo è evidente perché, $T < 0$ corrisponderebbe ad una energia cinetica negativa e ciò è impossibile essendo $K = \frac{1}{2} m v^2$ una grandezza sempre positiva!

Anche il fatto che qualunque materiale tende, normalmente, a dilatarsi con la temperatura è conseguenza diretta del fatto che l'agitazione delle molecole aumenta all'aumentare della temperatura e, conseguentemente, le distanze medie fra le molecole.

La teoria cinetica dei gas perfetti qui discussa è basata su ipotesi semplificative piuttosto "forti". Ad esempio, abbiamo assunto che le molecole fossero assimilabili a punti materiali e abbiamo, perciò, trascurato i possibili modi di rotazione di queste. Inoltre abbiamo assunto gli urti con le pareti elastici. I risultati ottenuti e, in particolare, la relazione (9) sono, però, molto generali e possono anche essere ritrovati utilizzando una teoria più completa che tenga conto anche dei modi di rotazione e della non elasticità degli urti.

II - I GRADI DI LIBERTA' di UNA MOLECOLA.

e IL PRINCIPIO DI EQUIPARTIZIONE
DELL' ENERGIA

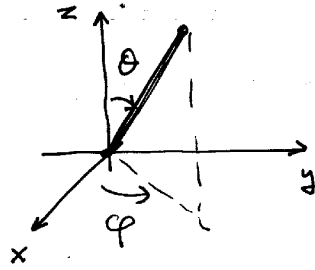
Nel semplice modello da noi considerato, la molecola era un ammasso come tanti materiali. Dunque, la posizione istantanea della molecola è individuata univocamente dalle coordinate istantanee x_c, y_c, z_c del suo centro di massa. Analogamente, l'energia cinetica della molecola è dovuta solamente all'energia di traslazione

$$K = \frac{1}{2} m (\dot{x}_c^2 + \dot{y}_c^2 + \dot{z}_c^2)$$

associata con il moto del centro di massa. In questo caso si dice che il sistema ha TRE GRADI DI LIBERTA' perché la sua energia è individuata da tre soli parametri \dot{x}_c, \dot{y}_c e \dot{z}_c .

Una molecola più complessa, costituita da più atomi, però, non è più individuata solamente da tre soli gradi di libertà. Ad esempio, una molecola rigida costituita da due atomi come H_2, O_2, \dots è ammissibile ad un bastoncino di lunghezza d fissa (distanza fra gli atomi). Questa molecola, oltre a spostarsi con un moto traslatorio può anche ruotare. A causa degli urti continui fra le molecole e fra le molecole e il contenitore, ci si deve perciò aspettare che una tale molecola possiede anche una energia cinetica media \bar{K}_R associata con il moto di rotazione. In particolare, per individuare la posizione istantanea di tale molecola è necessario conoscere la posizione del suo centro di massa, cioè le tre coordinate x_c, y_c e z_c ma anche l'orientazione del bastoncino. Questo può essere fatto, ad

esempio, dando gli angoli θ e φ polari che il XXVI (4) biatomico forma (vedi figura) cioè due altri



gradi di libertà. In questo caso, perciò, il sistema ha 5 gradi di libertà, cioè la sua energia cinetica dipende dalle tre componenti v_{cx}, v_{cy}, v_{cz} della velocità del centro di

massa ma anche dall'energia associata con le rotazioni della molecola ($\dot{\theta}, \dot{\varphi}$).

Utilizzando i modelli generali della FISICA STATISTICA si può dimostrare che l'energia di un sistema in equilibrio termodinamico si ripartisce uniformemente fra i suoi gradi di libertà (traslazionali o rotazionali) cioè l'energia associata ad ogni grado di libertà è mediamente

$$E = \frac{K_B T}{2}$$

Questa legge è nota come "PRINCIPIO DI EQUIPARTIZIONE DELL'ENERGIA". Dunque, una molecola monoatomica che ha 3 soli gradi di libertà, ha energia totale cinetica media pari a $3 \times \frac{K_B T}{2}$ in accordo con la (9), mentre una molecola biatomica avrà un'energia media

$$E_b = \frac{5}{2} K_B T \quad (10)$$

di cui una parte ($\frac{3}{2} K_B T$) è dovuta all'energia di traslazione del centro di massa e la restante ($K_B T$) è dovuta all'energia di rotazione associata con i due gradi di libertà angolari. L'energia totale cinetica di un gas monoatomico di N molecole è, perciò:

$$K_m = \frac{3}{2} N K_B T = \frac{3}{2} n R T \quad (11)$$

mentre, per un gas biatomico:

$$K_b = \frac{5}{2} N K_B T = \frac{5}{2} n R T \quad (12)$$

Può essere interessante calcolare quale è l'ordine ^{XXVI 4} di grandezza delle velocità medie delle molecole di un gas a temperatura ambiente ($T_c = 20^\circ\text{C} \Rightarrow T = 293\text{ K}$).

Poiché $\frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} k_B T$, allora si definisce velocità quadratiche media delle molecole la grandezza:

$$v_{qm} = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3 k_B T}{m}} \quad (13)$$

Come si vede v_{qm} cresce ed diminuisce della massa, a parità di temperatura. Dunque, la velocità di molecole di un gas di idrogeno sarà, ad esempio, più elevata di quella di un gas di ossigeno. Per l'idrogeno, ad esempio, che è costituito da due atomi, $m = 3.34 \times 10^{-27}\text{ kg}$;

$k_B = 1.38 \times 10^{-23}\text{ J/K}$, e, dunque

$$v_{qm} = 1.9 \times 10^3\text{ m/s} = 6.9 \times 10^3\text{ Km/h}$$

Si noti come la velocità quadratiche media delle molecole sia estremamente elevata!!

Nel caso di molecole più pesanti come quelle di ossigeno (O_2), la massa è 16 volte quella dell'idrogeno. Di conseguenza, per la (13) la velocità quadratiche media è $\frac{1}{4}$ di quella dell'idrogeno.

La relazione (13) viene sfruttata per separare le componenti leggere dalle componenti più pesanti in una miscela di due gas. Il principio è il seguente: la miscela viene messa in un recipiente. Dopodiché viene aperto un rubinetto che collega il recipiente ad un secondo recipiente. A questo punto le molecole della miscela che arrivano nella regione del rubinetto escono e entrano nel secondo recipiente. Le molecole che viaggiano più rapidamente, cioè quelle più leggere, entrano più volte le parti del primo contenitore e, quindi, arrivano

con maggior probabilità nella regione dove si trova l'apertura del rubinetto. Dunque, almeno in una fase iniziale nel secondo contenitore sarà presente una maggior percentuale di gas leggero. Ripetendo più volte questa operazione, si può, perciò, separare il gas più leggero da quelli più pesanti.

È importante che lo studente non faccia confusione fra il concetto di velocità quadratica media v_{qm} e quella di velocità media. La velocità media delle molecole di gas è il valor medio dei vettori velocità \vec{v}_i delle N molecole contenute nel gas. Dunque

$$\vec{v} = \frac{\sum_{i=1}^N \vec{v}_i}{N} \quad (14)$$

Se il gas è contenuto in un contenitore fermo, allora anche il centro di massa del sistema di molecole contenute nel recipiente dovrà essere medesimamente fermo.

$$\text{Ma} \quad \vec{v}_{CM} = \frac{\sum_{i=1}^N m \vec{v}_i}{\sum_{i=1}^N m} = \frac{\sum_{i=1}^N m \vec{v}_i}{Nm} = \frac{\sum_{i=1}^N \vec{v}_i}{N} = \vec{v} = 0 \quad (15)$$

dunque, $\vec{v} = 0$. In effetti, dato il moto completamente casuale delle molecole, ci si deve aspettare che, mediamente, le molecole si muovano in tutte le direzioni e versi.

In particolare, per ogni molecola che viaggia nel verso positivo di un dato asse x con velocità $\vec{v} = v \vec{i}$ ci possiamo aspettare che ce ne sia un'altra che viaggia in verso opposto praticamente con la stessa velocità (in modulo) cioè con velocità $-v \vec{i}$. Dunque, il valor medio delle velocità sarà, statisticamente, nullo. Questo sarà tanto più vero quanto più il numero di molecole è elevato.

SOMMARIO

• Scale di Temperature :

A) Celsius ($^{\circ}\text{C}$) $\rightarrow T_c$

T_c (punto di fusione acqua) = 0°C , T_c (punto ebollizione) = 100°C

B) Kelvin

$$T = T_c + 273.15$$

C) FAHRENHEIT

$$T_F = \frac{9}{5} T_c + 32$$

- TERMOMETRI A LIQUIDO
 - TERMOMETRI A GAS
- } procedure di taratura del termometro

• COEFFICIENTI DI DILATAZIONE

- volumetrica : $\alpha_v = \frac{1}{V} \frac{dV}{dT} \quad (^{\circ}\text{C})^{-1}$

- di superficie : $\alpha_s = \frac{1}{S} \frac{dS}{dT} \quad (^{\circ}\text{C})^{-1}$

- lineare : $\alpha_L = \frac{1}{L} \frac{dL}{dT} \quad (^{\circ}\text{C})^{-1}$

Relazione fra α_v , α_s e α_L : $\alpha_v = 3\alpha_L$, $\alpha_s = 2\alpha_L$

• IL COMPORTAMENTO ANOMALO DELL'ACQUA

• GAS PERFETTI

- L'equazione di Stato : $pV = nRT$
- $pV = nN_A K_B T$

$R = 8.31 \frac{\text{J}}{\text{mole K}}$, $n = \text{numero moli}$, $N_A = 6.023 \times 10^{23}$

$K_B = \frac{R}{N_A} = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ (COSTANTE DI BOLTZMANN)

- CURVA ISOTERMA ($T = \text{costante}$) $p = \frac{A}{V}$

con $A = \text{costante}$

- TRASFORMAZIONI REVERSIBILI e IRREVERSIBILI

SOMMARIO

• LA TEORIA CINETICA DEI GAS. PERFETTI

- ipotesi: 1) distanze intermolecolari grandi
2) forze trascurabili
3) urti fra molecole trascurabili
4) distribuzione delle velocità casuale.

$$\Rightarrow \bar{K}_m = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} K_B T \quad \left(\begin{array}{l} \text{energia media di} \\ \text{ciascuna molecola} \\ \text{per molecole monatomiche} \end{array} \right)$$

- gradi di libertà e legame con l'energia cinetica media:

$$K_b = \frac{5}{2} K_B T \quad (\text{molecola biatomica})$$

$$K_v = \frac{\gamma}{2} K_B T \quad (\text{molecole con } \gamma \text{ gradi di libertà})$$

- definizione di velocità quadratica media

$$v_{\text{cm}} = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3K_B T}{m}}$$