La teoria cinetica dei gas

Giuseppe Dalba

Sommario

Questi appunti sono un breve riassunto della teoria del moto di un insieme di molecole confinate, in debole interazione fra di loro, trattato con strumenti statistici, normalmente chiamata *teoria cinetica dei gas*. Vedremo come un piccolo numero di ipotesi sulla dinamica microscopica di queste molecole permette di esprimere le grandezze macroscopiche energia, pressione e temperatura in funzione di un solo parametro microscopico, la *velocità quadratica media* $\left\langle v_{qm}^2 \right\rangle$.

Indice

1 La teoria cinetica dei gas

Per cominciare lo studio della teoria cinetica dei gas è necessario definire il sistema fisico in esame e mettere in evidenza le ipotesi sulla dinamica di questo sistema. Col termine "gas" (che deriva dalla parola greca "caos") indicheremo semplicemente un insieme di molecole in moto casuale, all'interno di un contenitore (che può anche essere arbitrariamente grande), soggetto alle seguenti ipotesi:

- le molecole del gas urtano *elasticamente* l'una contro l'altra e contro le pareti del contenitore;
- il numero N delle molecole è *molto grande*; la distanza fra molecole rimane comunque grande in confronto alle dimensioni lineari delle stesse;
- le forze esterne (a parte quelle in gioco durante gli urti con le pareti del recipiente) sono in prima approssimazione *trascurabili*.

Possiamo trarre immediatamente alcune conseguenze dalle ipotesi che abbiamo posto. Intanto, siccome abbiamo assunto di poter trascurare le forze esterne, non vi è nessuna posizione privilegiata all'interno del contenitore; quindi la densità numerica ρ (il numero medio di molecole per unità di volume) sarà uniforme: $\rho = N/V$.

Per lo stesso motivo avremo isotropia riguardo alla direzione del moto: tutte le direzioni per la velocità di una particella sono egualmente probabili, o anche, in media le molecole che si muovono in una direzione sono uguali in numero alle molecole che si muovono nella direzione opposta. Di conseguenza ogni flusso di quantità di moto, energia o massa attraverso una qualsiasi superficie all'interno del gas è in media nullo.

Ovviamente non sarà nulla l'energia cinetica media delle particelle, altrimenti ci troveremmo allo zero assoluto della temperatura. Notiamo anche che le molecole sono considerate prive di struttura interna (gli urti infatti possono essere solo elastici).

La teoria cinetica dei gas si propone di capire le proprietà dei gas nei termini della teoria molecolare. Queste proprietà saranno trattate i termini statistici dal momento che il numero delle particelle è per ipotesi molto grande (si noti comunque che non esiste una soluzione in forma chiusa al problema del moto di più di due particelle interagenti).

1.1 La velocità quadratica media e le grandezze macroscopiche

Vedremo in questa sezione che le grandezze macroscopiche per un gas perfetto possono tutte essere ricondotte all'agitazione termica delle molecole del gas. Un parametro molto importante che quantifica questa agitazione è la cosiddetta *velocità quadratica media* ("Root Mean Square Velocity" in inglese) delle particelle, definita come:

$$\left\langle v_{_{qm}}^2 \right\rangle = \frac{1}{N} \sum_i v_i^2$$

dove $\vec{v}_i$ è la velocità della i-esima molecola. Siccome per ogni molecola la velocità ha la stessa probabilità di puntare in una qualunque direzione e siccome $v_i^2 = v_{xi}^2 + v_{yi}^2 + v_{zi}^2$, concludiamo che il valore medio del quadrato di una singola componente è un terzo della velocità quadratica media:

$$\left\langle v_{xi}^2 \right\rangle = \left\langle v_{yi}^2 \right\rangle = \left\langle v_{zi}^2 \right\rangle = \frac{1}{3} \left\langle v_{_{qm}}^2 \right\rangle$$

1.1.1 Urti microscopici e pressione

Il fenomeno macroscopico della pressione (forza per unità di superficie) deriva dagli urti microscopici delle molecole del gas conto le pareti del recipiente. Per dimostrare questa affermazione assumiamo senza ledere le generalità del caso che il contenitore sia un cubo di lato ℓ.

Quando una molecola collide con una parete c del recipiente e rimbalza (ricordiamo che gli urti sono elastici), essa trasferisce alla parete una quantità di moto in modulo pari a $\Delta q_i = 2m|v_{ci}|$, poichè la componente c della velocità $\vec{v}_i$ cambia segno. Il rimbalzo successivo contro questa parete avverrà dopo un tempo pari a quello necessario a percorrere due volte il contenitore ad una velocità pari a v_{ci}, cioè dopo $\Delta T_i = 2\ell/|v_{ci}|$.

Su ogni parete viene esercitata dunque da ogni molecola una forza media pari a $\langle \Delta q_i / \Delta T_i \rangle$. Sommando tutte le molecole otteniamo la forza media esercitata su di una parete dal gas:

$$\langle F \rangle = \sum_i \left\langle \frac{\Delta q_i}{\Delta T_i} \right\rangle = N \left\langle \frac{m|v_{ci}|^2}{\ell} \right\rangle = \frac{Nm \left\langle v_{_{qm}}^2 \right\rangle}{3\ell}$$

dove negli ultimi due passaggi è stata sostituita l'espressione di v_{ci}^2 in termini della velocità quadratica media, ed è stato usato il fatto che le quantità medie non dipendono dall'indice delle particelle. Dalla forza media si ricava immediatamente la pressione dividendo per la superficie della parete (che nel nostro caso è ℓ^2):

$$P = \frac{Nm \left\langle v_{_{qm}}^2 \right\rangle}{3\ell^3} = \frac{Nm \left\langle v_{_{qm}}^2 \right\rangle}{3V} = \frac{1}{3} m\rho \left\langle v_{_{qm}}^2 \right\rangle$$

dove abbiamo riconosciuto che $\ell^3 = V$, ed abbiamo sostituito N/V con la densità numerica media di molecole ρ (che, come già detto, deve essere uniforme). Abbiamo quindi ricavato l'espressione di una quantità macroscopica, la pressione P, in termini di una proprietà microscopica, la velocità quadratica media.

1.1.2 Energia cinetica ed energia interna

Occupiamoci ora dell'energia interna di un gas. L'ipotesi fondamentale sulla quale è costruito il modello di gas perfetto è, come abbiamo visto, che le forze di coesione fra le molecole e ogni altra iterazione che non sia un urto elastico sono trascurabili, per cui non è necessario considerare un termine per l'energia potenziale nelle equazioni dinamiche. Questo implica che l'unica forma di energia con cui avremo a che fare è l'energia cinetica delle singole molecole:

$$U = \sum_i \frac{1}{2} m v_i^2 = \frac{1}{2} m N \left\langle v_{qm}^2 \right\rangle = \frac{1}{2} m \rho V \left\langle v_{qm}^2 \right\rangle$$

dove nell'ultimo passaggio abbiamo sostituito il numero di molecole con il prodotto fra la densità numerica ed il volume del recipiente. Di nuovo, siamo riusciti ad esprimere una quantità macroscopica (l'energia interna del sistema) attraverso una quantità microscopica (la velocità quadratica media). Sappiamo già che anche la pressione è legata alla velocità quadratica media, quindi possiamo ottenere una relazione fra l'energia, la pressione ed il volume:

$$P = \frac{1}{3} m \rho \left\langle v_{qm}^2 \right\rangle \qquad \Rightarrow \qquad U = \frac{3}{2} PV$$

1.1.3 Temperatura e velocità microscopiche

Per arrivare ad una equazione di stato per il gas perfetto, è necessario trovare una relazione fra la temperatura (quantità macroscopica) e la velocità quadratica media (microscopica). Il *teorema di equipartizione dell'energia*, la cui dimostrazione esula dall'ambito di questi appunti, può in effetti essere ricavato a partire dalla dinamica microscopica. Esso prova, sotto ipotesi molto larghe sulle interazioni in gioco, che ogni grado di libertà microscopico contribuisce la stessa quantità di energia, precisamente $\frac{1}{2} k_B T$ (dove k_B è la costante di Boltzmann). Nel nostro caso le molecole sono trattate come sistemi privi di gradi di libertà interni, quindi abbiamo solo i tre gradi di libertà relativi alle translazioni:

$$\frac{1}{2} m \left\langle v_{qm}^2 \right\rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

Sostituendo dunque $\left\langle v_{qm}^2 \right\rangle$ nell'espressione per l'energia otteniamo un legame fra sole quantità macroscopiche:

$$U = \frac{1}{2} m N \left\langle v_{qm}^2 \right\rangle = \frac{3}{2} N k_B T$$

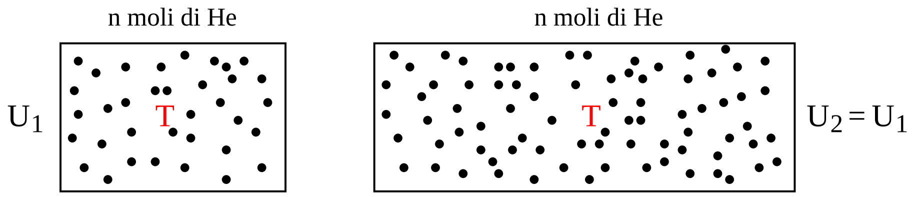
L'energia cinetica associata al moto traslatorio dipende quindi unicamente dalla temperatura: essa è indipendente dalla pressione e dal volume. Questo risultato segue direttamente dall'aver trascurato ogni forma di energia potenziale fra le molecole. Quella che abbiamo scritto è in effetti l'equazione di stato del gas perfetto; essa viene normalmente scritta in termini di P, V e T e la possiamo ricavare esprimendo U attraverso P e V:

$$U = \frac{3}{2} PV \qquad \Rightarrow \qquad PV = N k_B T$$

Esprimendo N come prodotto del numero di Avogadro N_a e della quantità di materia (il "numero di moli") n abbiamo infine:

$$PV = n N_A k_B T = nRT$$

dove $R = N_A k_B$ è la *costante universale dei gas perfetti.* Notiamo esplicitamente che per un gas perfetto l'energia interna dipende solo dalla temperatura e non dal volume occupato dal gas: eguali quantità di gas alla stessa temperatura hanno la stessa energia interna, anche se occupano volumi diversi:

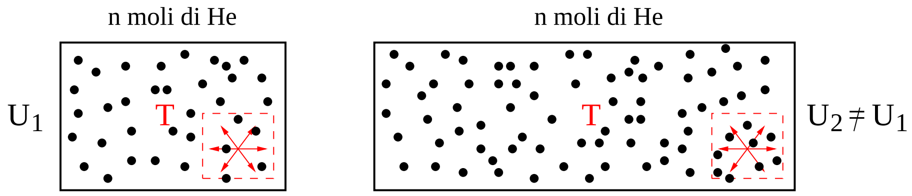


1.2 Gas reali ed interazioni molecolari

1.2.1 Energia interna ed equazione di stato in un gas reale

Abbiamo visto che l'energia interna di un gas perfetto dipende solo dalla temperatura. L'indipendenza dell'energia interna dal volume occupato è dovuta al fatto che le interazioni fra le molecole sono considerate trascurabili.

L'energia interna di un gas reale dipende invece anche dal volume occupato dal gas, cioè $U = U(T, V)$. Infatti, in un gas reale le forze intermolecolari non sono trascurabili e perciò l'energia interna oltre che cinetica è anche potenziale. Essa cioè dipende dalla distanza intemolecolare e quindi dalla densità e, di conseguenza, a parità di numero di molecole, dal volume occupato.



Quali sono le variazioni sull'equazione di stato dovute alle interazioni molecolari? Per ricavare una formula generale ricorriamo al teorema del viriale per scrivere l'energia cinetica totale del gas:

$$E_K = -\frac{1}{2}\left\langle \sum_i \vec{F}_i \cdot \vec{r}_i + \sum_{ij} \vec{F}_{ij} \cdot \vec{r}_{ij} \right\rangle = -\frac{1}{2}\left\langle \sum_i \vec{F}_i \cdot \vec{r}_i \right\rangle - \frac{1}{2}\left\langle \sum_{ij} \vec{F}_{ij} \cdot \vec{r}_{ij} \right\rangle$$

notiamo comunque che ora E_K non coincide più necessariamente con l'energia interna U, poichè le interazioni fra molecole non sono più trascurabili. Nell'espressione precedente, il primo termine è il contributo delle forze esterne (ovvero le reazioni delle pareti del contenitore quando vengono colpite dalle molecole), il secondo quello delle interazioni molecolari.

Senza rifare tutto il calcolo, sostituiamo il termine dovuto alle forze esterne con la sua manifestazione macroscopica (la pressione), e l'energia cinetica totale con il teorema di equipartizione dell'energia:

$$\frac{3}{2} N k_B T = \frac{3}{2} PV - \frac{1}{2}\left\langle \sum_{ij} \vec{F}_{ij} \cdot \vec{r}_{ij} \right\rangle$$

Semplificando, otteniamo una forma generale per l'*equazione di stato dei gas reali.*

$$PV = N k_B T + \frac{1}{3}\left\langle \sum_{i>j} \vec{F}_{ij} \cdot \vec{r}_{ij} \right\rangle$$

Il termine dipendente dalle $\vec{F}_{ij}$ dipende dalla natura delle forze intermolecolari e quindi dalla natura del gas. Ovviamente, quando queste forze possono essere trascurate ci riconduciamo all'equazione di stato per il gas perfetto $PV = N k_B T$. Se, nello specifico, le forze di interazione sono attrattive, allora i prodotti scalari sono negativi e quindi la pressione del gas reale è minore che nel caso di gas perfetto.

In pratica, il comportamento di un gas reale risulta molto ben approssimato da una formula parametrica, la *formula di Van der Waals*, che sostituisce il volume V con il volume "libero" $V - b$, e la pressione P con una pressione efficace $P - \frac{a}{V^2}$. I parametri a e b dipendono, naturalmente, dalla natura del gas.

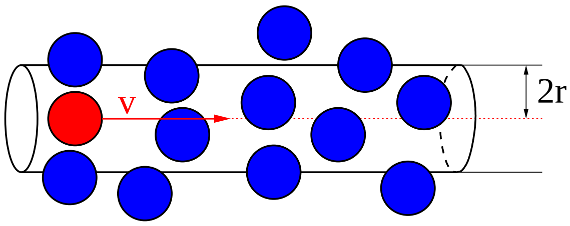
$$\left(P - \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \tag{1}$$

1.2.2 Urti fra molecole e cammino libero medio

Se le molecole in un gas non sono esattamente puntiformi, esse possono modificare la loro traiettoria perchè urtano fra di loro (in aggiunta agli ovvi urti con le pareti del recipiente). Consideriamo il caso realistico in cui le molecole sono sfere rigide di raggio r e poniamoci le seguenti domande:

- Con che frequenza urtano con le altre molecole?
- Di quanto si spostano in media fra un urto e l'altro?

Per rispondere a queste domande utilizziamo un modello molto semplificato per la dinamica degli urti, dove le molecole sono sfere rigide di raggio r. Supponiamo che solo una molecola sia in moto e che tutte le altre stiano ferme. La molecola in moto urta un'altra molecola solo se il centro di quest'ultima si trova ad una distanza inferiore a $2r$ dalla sua traiettoria:



Nell'intervallo di tempo dt la molecola in moto si sposterà di un tratto $v\,dt$, e durante questo periodo urterà qualsiasi altra molecola contenuta nel clindro di raggio $2r$ e lunghezza $v\,dt$. Il volume del cilindro è:

$$dV = \pi(2r)^2 vdt = 4\pi r^2 vdt$$

Il numero di molecole con centro contenuto nel volume dV sarà proporzionale al volume stesso ed alla densità numerica δ, quindi è facile determinare il numero di urti per unità di tempo:

$$dN = \delta dV = 4\pi r^2 v\delta dt \qquad \Rightarrow \qquad \frac{dN}{dt} = 4\pi v r^2 \delta$$

Questo risultato è molto semplificato, dal momento che assume che una sola molecola per volta sia in moto; esso è sufficiente tuttavia per comprendere la dipendenza della frequenza di urti dai parametri del sistema ed ottenere il corretto ordine di grandezza. L'analisi è un pò più complessa quando tutte le molecole sono considerate in moto: in questo caso è possibile dimostrare che la frequenza è sempre proporzionale a $vr^2\delta$, ma il fattore di proporzionalità è $4\sqrt{2}\pi$ invece di 4π. Il tempo medio fra gli urti, detto *tempo libero medio*, è il reciproco della frequenza:

$$\tau = \frac{dt}{dN} = \frac{1}{4\pi\sqrt{2}vr^2\delta} = \frac{V}{4\pi\sqrt{2}vNr^2}$$

La distanza media percorsa da una molecola fra un urto e l'urto successivo, detta *cammino libero medio*, è data da:

$$\lambda = v\tau \qquad \Rightarrow \qquad \lambda = \frac{V}{4\pi\sqrt{2}Nr^2}$$

L'espressione per il cammino libero medio si può riformulare in termini della sezione d'urto totale σ di una molecola (per una sfera rigida di raggio r la sezione d'urto è semplicemente l'area di una sezione massima della sfera, cioè $\sigma = \pi r^2$):

$$\lambda = \frac{V}{4\sqrt{2}\sigma N}$$

Il cammino libero medio λ risulta quindi indipendente dalla velocità della molecola, ed inversamente proporzionale alla sezione d'urto ed alla concentrazione di molecole. In termini delle proprietà termodinamiche macroscopiche del gas:

$$PV = Nk_BT \qquad \Rightarrow \qquad V = \frac{Nk_BT}{P} \qquad \Rightarrow \qquad \lambda = \frac{V}{4\pi\sqrt{2}Nr^2} = \frac{k_BT}{4\pi\sqrt{2}r^2P}$$

1.3 Velocità molecolari caratteristiche

1.3.1 Velocità molecolari medie

La quantità $\frac{3}{2}k_BT$, che come abbiamo visto è pari all'energia cinetica media per molecola, ad una temperatura di 300K vale circa 40 meV. Questo ci permette di dare una stima della velocità media delle molecole del gas:

$$v_{rms} = \sqrt{\langle v_{qm}^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3k_BT}{m}} = \sqrt{\frac{3N_Ak_BT}{mN_A}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

dove M è la massa molecolare (la massa di una mole). Si noti che la "velocità media" è stata definita come la radice quadrata di $\langle v_{qm}^2 \rangle$ ovvero $\sqrt{\langle |\vec{v}|^2 \rangle}$, e non come $|\langle \vec{v} \rangle|$, che è sempre nulla per l'ipotesi sull'isotropia del gas. Per l'ossigeno alla temperatura di 300K, ricordando che $M = 32 \times 10^{-3}$Kg/mol, risulta:

$$v_{rms}(O_2) = \sqrt{\frac{3 \times (8,31\,\mathrm{J/K \cdot mol}) \times (300\mathrm{K})}{32 \times 10^{-3}\mathrm{Kg/mol}}} = 483\mathrm{m/s} = 1738,8\mathrm{Km/h}$$

Ad una data temperatura i gas più leggeri hanno velocità più alte, poichè v_{rms} dipende dall'inverso della radice di M. Per l'idrogeno (H_2), che è il gas più leggero di tutti, a temperatura $T = 300$K abbiamo:

$$M_{H_2} = 2 \times 10^{-5}\mathrm{Kg/mol} \qquad \Rightarrow \qquad v_{rms}(H_2) = 1930\mathrm{m/s}$$

Queste velocità sono dello stesso ordine di grandezza delle velocità del suono in questi gas alla stessa temperatura:

$$v_s(H_2) = 1332\mathrm{m/s} \qquad \mathrm{e} \qquad v_s(O_2) = 333\mathrm{m/s} \qquad\qquad T = 300\mathrm{K}$$

Questo non è sorprendente, dal momento che la velocità con cui una perturbazione si trasmette attraverso un gas è strettamente legata alla velocità delle sue molecole.

1.3.2 La legge di distribuzione delle velocità di Maxwell

Abbiamo visto che il valore medio della velocità di una singola molecola, intesa come quantità vettoriale, è zero, per l'ipotesi di isotropia che abbiamo fatto sul gas perfetto. Naturalmente, il valore medio del modulo della velocità non può essere zero, perchè un modulo è una quantità sempre maggiore o uguale a zero. La probabilità che una certa molecola abbia un valore ben determinato per il modulo della velocità è stata calcolata da Maxwell, ed è riassunta nella seguente formula (m è la massa molecolare e k_B la costante di Boltzmann):

$$p(v) = N\sqrt{\frac{2m^3}{\pi k_B^3T^3}}v^2e^{-\frac{mv^2}{2k_BT}} \qquad \text{tale che} \qquad \int_0^\infty p(v)dv = N$$

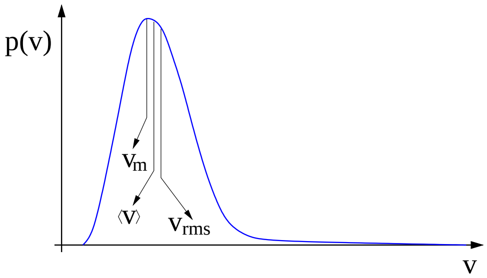
A partire da questa formula possono essere definiti vari "valori medi" per la velocità, tutti dello stesso ordine di grandezza di $v_{rms} = \sqrt{3RT/M}$ di cui ci siamo già occupati. Per esempio v_m, la *velocità più probabile*, che si ottiene imponendo $dp(v)/dv = 0$:

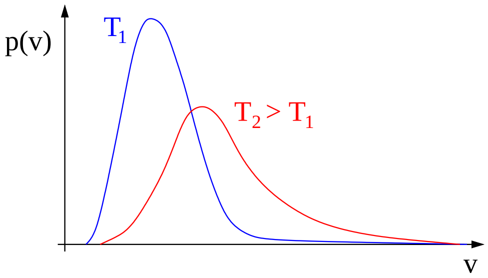
$$v_m = \sqrt{\frac{2k_BT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}} = \sqrt{\frac{2}{3}}v_{rms}$$

oppure la *velocità media analitica*, che è:

$$\langle v\rangle = \int_0^\infty vp(v)\,dv = \frac{2}{\sqrt{\pi}}v_m = \sqrt{\frac{8}{3\pi}}v_{rms}$$

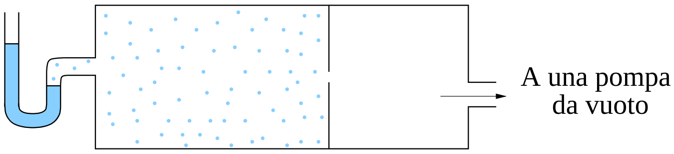
quindi $v_m < \langle v\rangle < v_{rms}$. Tutte queste misure di velocità sono quindi proporzionali, ed aumentano all'aumentare della temperatura.





1.3.3 La legge di effusione di Graham

La legge di effusione di Graham riguarda il flusso di molecole, fra un recipiente sotto pressione ed un altro in cui è stato fatto il vuoto, attraverso un piccolo foro. Il foro di effusione deve essere sufficientemente piccolo affinchè durante la fuoriuscita le molecole non urtino le une contro le altre.



L'intensità del flusso di molecole che abbandona il contenitore deve essere allora proporzionale alla velocità molecolare media che a sua volta è inversamente proporzionale alla radice quadrata del peso molecolare:

$$\Phi \propto v_{rms} \propto \frac{1}{\sqrt{M}}$$

Se nel contenitore vi sono due gas rispettivamente di peso molecolare M_1 ed M_2, i flussi Φ_1 e Φ_2 ad una data temperatura e pressione staranno nel rapporto:

$$\frac{\Phi_1}{\Phi_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$$

Questa relazione fu formulata da Graham proprio quando la teoria cinetica dei gas cominciava ad essere scoperta e costituì una forte evidenza della sua validità. Il processo di effusione può essere utilizzato per separare le componenti di una miscela gassosa. Se una miscela è posta in un contenitore a pareti porose il gas a peso molecolare minore filtra attraverso le pareti più facilmente. Dopo un certo tempo la miscela nel contenitore sarà arricchita dalla specie più pesante, quella che è filtrata dalla specie più leggera. Questo principio fu alla base dei processi che furono utilizzati nella seconda guerra mondiale per ottenere U_{235}, utilizzato per bombardare Hiroshima.