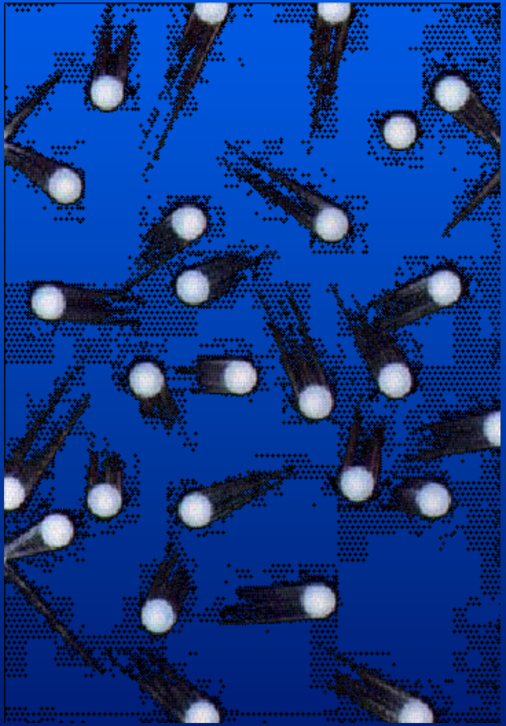
Universita' degli Studi dell'Insubria

Termodinamica Chimica

Teoria Cinetica dei Gas



dario.bressanini@uninsubria.it
http://scienze-como.uninsubria.it/bressanini

I Padri della Teoria Cinetica

Boltzmann e Maxwell , nel XIX secolo, spiegano le proprietà fisiche dei gas a partire dal moto molecolare

La teoria cinetica dei gas fu sviluppata da James Clerk Maxwell e da Ludwig Boltzmann.
Nel 1859 Maxwell deriva la funzione di distribuzione delle velocità molecolari in equilibrio termico. Questo è l'inizio della meccanica statistica

Ludwig Boltzmann

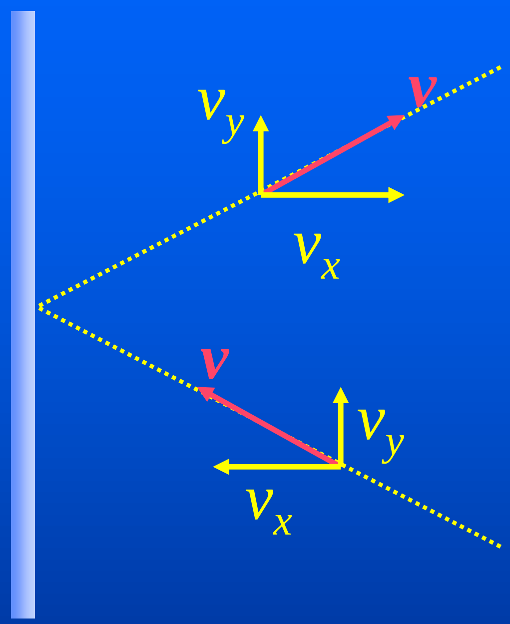
James Clerk Maxwell

Per la prima volta un concetto termodinamico macroscopico, quale la temperatura, viene collegato quantitativamente alla dinamica microscopica delle molecole. I lavori successivi di Boltzmann posero le fondamenta alla termodinamica statistica, con l'analisi microscopica dell'irreversibilità e dell'approccio all'equilibrio.

Teoria Cinetica dei Gas

- Assunzioni della teoria cinetica dei gas
  - Il volume occupato dalle molecole e' trascurabile rispetto al volume occupato dal gas.
  - Le molecole si muovono velocemente in linea retta
  - Le molecole non si attraggono o respingono
  - Le molecole sono in costante moto casuale. Urtano elasticamente le pareti del recipiente o le altre molecole
  - La Pressione e' dovuta agli urti delle molecole sulle pareti del contenitore

Teoria Cinetica dei Gas



- Ogni collisione elastica esercita un impulso sulla parete
- Solo la componente x cambia
- La variazione del momento e'

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

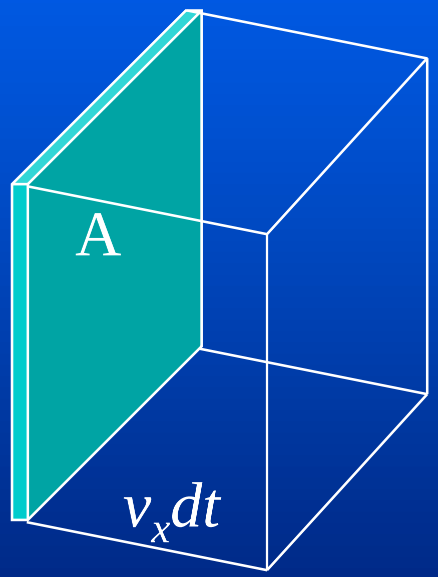
p in meccanica e' il momento!! (non la pressione)

Ci serve la variazione del momento perche':

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

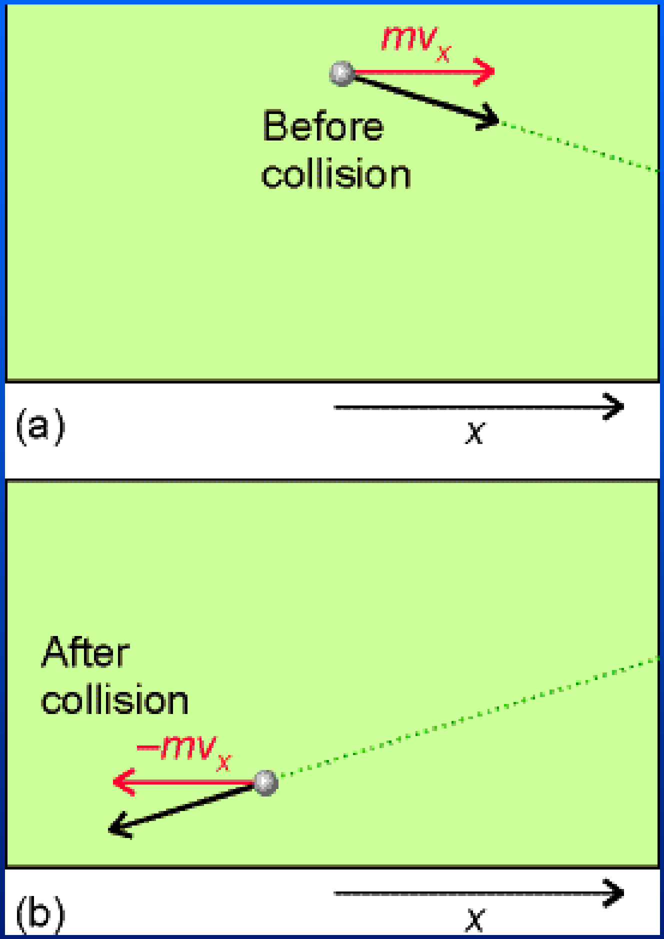
Teoria Cinetica dei Gas

- Dobbiamo calcolare la variazione totale del momento nell'intervallo di tempo Δt



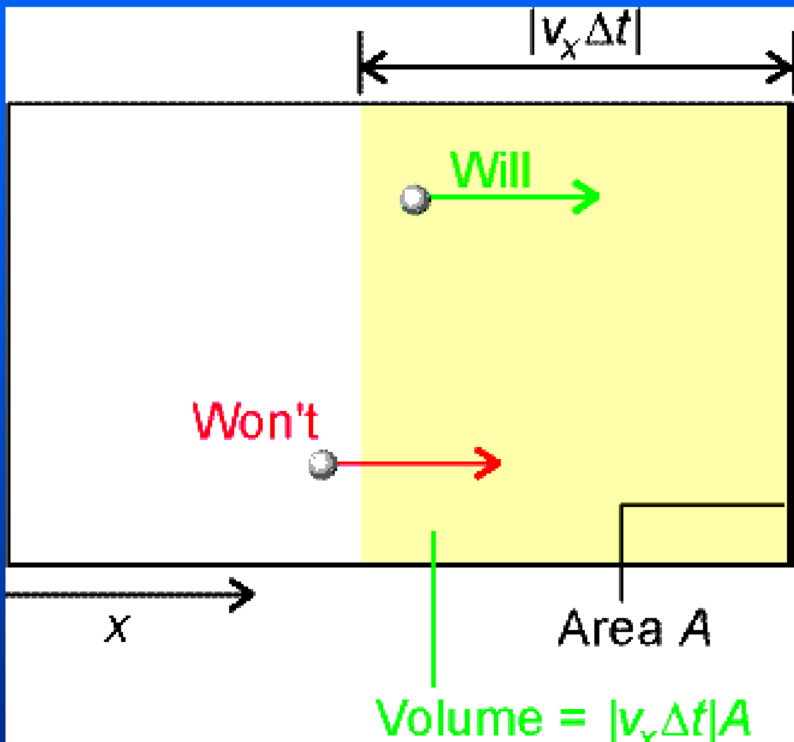
- Una molecola con velocita' v_x lungo l'asse x viaggia per una distanza $v_x\Delta t$ nell'intervallo di tempo Δt
- Una molecola colpisce la parete, nell'intervallo Δt solo se e' ad una distanza minore di $v_x\Delta t$ dalla parete.

Pressione del Gas



In questo urto varia solo la componente *x*

Pressione del gas



- Vi sono $n\mathrm{N_A}/\mathrm{V}$ molecole per unita' di volume
- Il numero totale di molecole nel volume $Av_x\Delta t$ e'

  $$A\, v_x\, \Delta t \;\; n\, \mathrm{N_A}/\mathrm{V}$$

- Solo la meta' urta la parete nell'intervallo Δt. (L'altra meta' viaggia nella direzione opposta)

Variazione totale del Momento

- La variazione totale del momento nell'intervallo Δt e' pari al numero totale di collisioni moltiplicati per la variazione del momento di un singolo urto

$$\Delta\vec{p} = (2mv_x)\left(\frac{nN_A A v_x \Delta t}{2V}\right) = \frac{nmN_A A v_x^2 \Delta t}{V}$$

- Possiamo ora calcolare la pressione esercitata sulla parete

$$p = \frac{F_x}{A} = \frac{\Delta\vec{p}}{A\Delta t} = \frac{nmN_A v_x^2}{V}$$

Moto in 3 Dimensioni

- Non tutte le molecole hanno la stessa velocita', e quindi, invece di v_x^2 dovremmo usare il valore medio, $< v_x^2 >$

$$p = \frac{nM\left\langle v_x^2 \right\rangle}{V}$$

- Consideriamo ora il moto nelle tre coordinate. Per la isotropia dello spazio $< v_x^2 > = < v_y^2 > = < v_z^2 > = < v^2 >/3$
- Chiamiamo $c^2 = < v^2 >$ quindi $< v_x^2 > = c^2/3$
- Sostituiamo….

Equazione di stato

$$pV = \frac{1}{3} nMc^2$$

- Abbiamo ricavato la legge di Boyle pV = costante
- Pero' pV = nRT (gas ideale)

$$\frac{1}{3} nMc^2 = nRT \quad \Rightarrow \quad c = \left(\frac{3RT}{M} \right)^{1/2}$$

Velocita' Quadratica Media

$$\sqrt{\langle v^2 \rangle} = \left(\frac{3RT}{M} \right)^{1/2}$$

Equazione di Maxwell

$$M = mN_A$$

Massa molare

- La velocità aumenta con T
- La velocità diminuisce con M

Energia Cinetica Media

Le molecole in moto hanno una energia cinetica $\langle KE \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle$

$$\langle v^2 \rangle = \left(\frac{3RT}{M} \right)$$

$$\langle KE \rangle = \frac{3}{2} \frac{mRT}{M} = \frac{3}{2} \frac{RT}{N_A}$$

$$\langle KE \rangle = \frac{3}{2} kT$$

Costante di Boltzmann

$$k = R / N_A = 1.38\ 10^{-23}\ joules / K$$

L'energia cinetica media di molecole diverse è la stessa alla stessa temperatura

Energia Cinetica Media

- Consideriamo una miscela di due gas. L'energia cinetica media delle molecole dei due gas è la stessa

$$\langle KE \rangle = \frac{1}{2} m_1 \langle v_1^2 \rangle = \frac{1}{2} m_2 \langle v_2^2 \rangle$$

Quindi

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{\langle v_2^2 \rangle}{\langle v_1^2 \rangle}$$

Gas Monoatomico

Per un gas ideale monoatomico, l'energia cinetica è l'unica forma di energia disponibile

$$U = \langle KE \rangle = \frac{3}{2} kT$$ *Energia media per molecola*

$$U_m = \frac{3}{2} RT$$ *Energia media per mole*

Equazione di Stato

- Un modo alternativo di esprimere l'equazione di stato dei gas ideali è

$$pV = \frac{1}{3} nM \langle v^2 \rangle = \frac{1}{3} nmN_A \langle v^2 \rangle = \ldots$$

$$\boxed{pV = \frac{2}{3} nN_A \langle KE \rangle}$$

Teoria Cinetica: conclusioni

- Usando la meccanica Newtoniana abbiamo dimostrato
  - La relazione tra *p*, *V* e *T*;
  - L'universalità della costante dei gas;
  - La relazione tra temperatura ed energia cinetica
  - L'energia interna di un gas monoatomico

Esempio: N_2

Calcolare la velocita' molecolare media di Azoto a 20°C

N_2: M = 28.02 g/mol

$$v = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3 \cdot 8.314 \frac{J}{mol \cdot K} \cdot 293\ K}{28.02 \frac{g}{mol} \cdot \frac{kg}{10^3 g}}}$$

$$u = 511\sqrt{\frac{J}{kg}} = 511\sqrt{\frac{kg \cdot \frac{m^2}{s^2}}{kg}} = 511\frac{m}{s}$$

Esempio: He

Calcolare la velocita’ molecolare media dell’Elio a 20°C

He: M = 4.003 g/mol

$$u = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3 \cdot 8.314 \frac{J}{mol \cdot K} \cdot 293\ K}{4.003 \frac{g}{mol} \cdot \frac{kg}{10^3 g}}}$$

$$u = 1350 \sqrt{\frac{J}{kg}} = 1350 \sqrt{\frac{kg \cdot \frac{m^2}{s^2}}{kg}} = 1350 \frac{m}{s}$$

Mistero

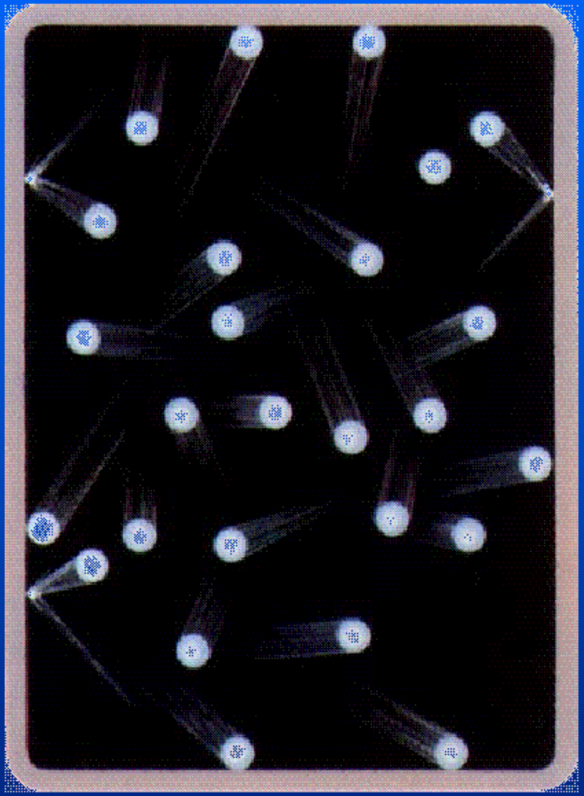
Watson:

Se la Temperatura di un gas è correlata alla velocita' media delle molecole, dovremmo aspettarci che una folata di vento forte sia più calda di un vento lento. Addirittura, non ci dovremmo aspettare vento freddo ma solo vento caldo, e tanto più caldo quanto soffia più forte.

Sherlock Holmes:

Non è cosi! Dov'è l'errore mio caro Watson?

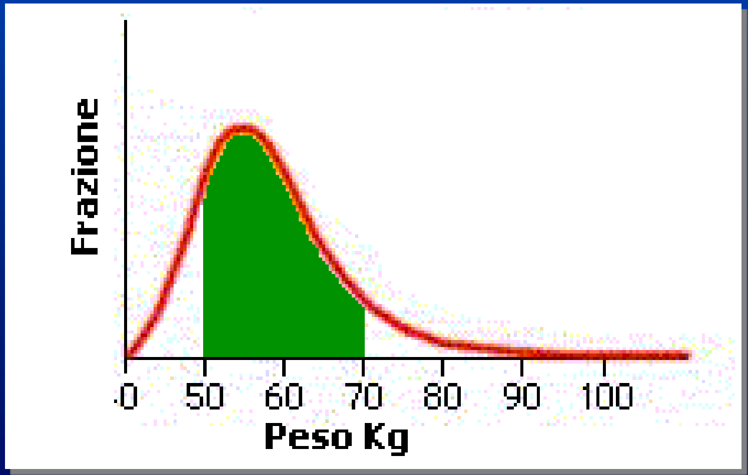
Distribuzione di Velocita'



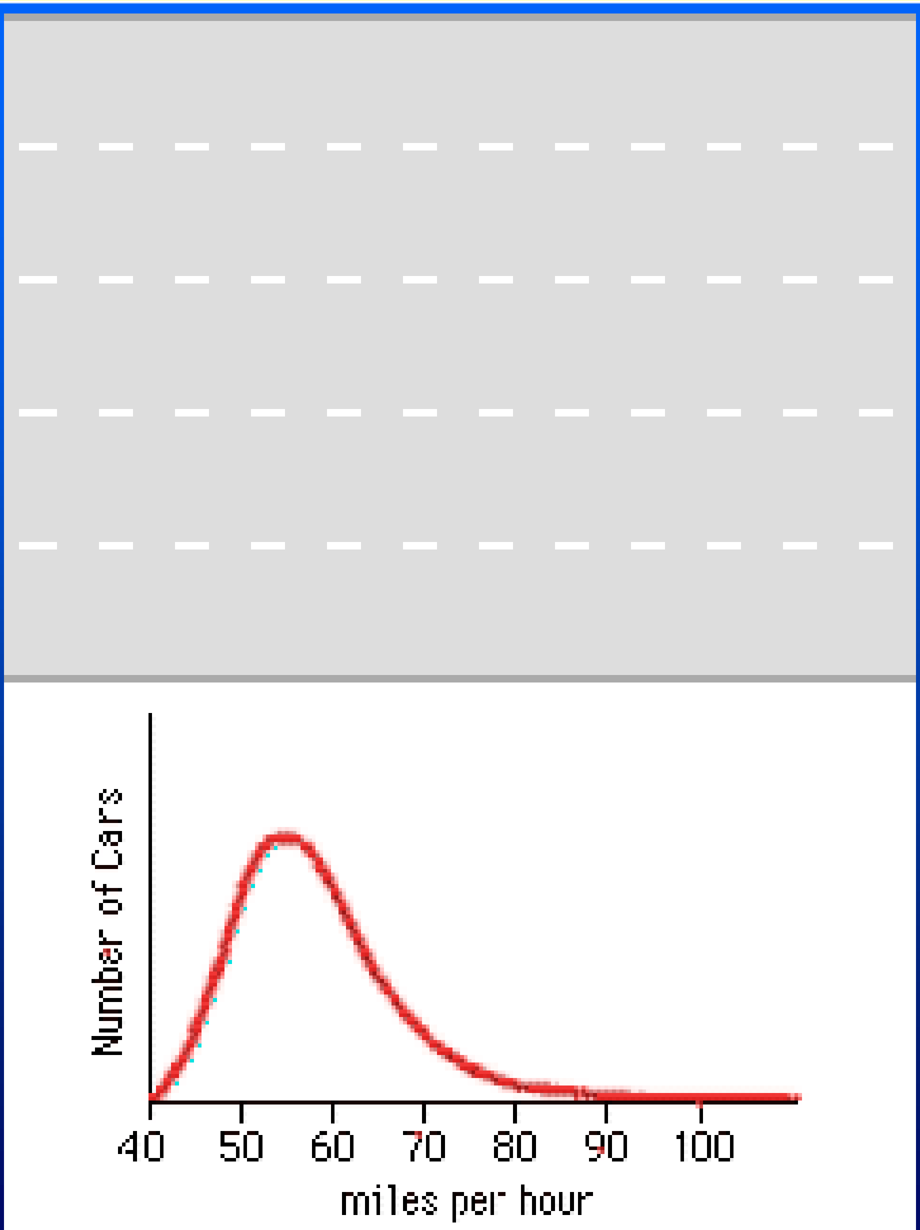
- Sinora abbiano preso in considerazione solamente la velocita' media delle molecole di un gas
- Le molecole pero' avranno una distribuzione di velocita', e quindi di energia cinetica
- Maxwell, nel 1859, attacco' il problema di derivare la funzione di distribuzione delle velocita'

Funzione di Distribuzione

- Una funzione di distribuzione $F(x)$, fornisce la frazione di oggetti che hanno la proprieta' x
- Supponiamo che $h(x)$ rappresenti la distribuzione del peso, in Kilogrammi, della popolazione italiana.
- allora $\int_{50}^{70} h(x)dx$ è la frazione di popolazione con un peso compreso tra 50 e 70 Kg
- ovviamente $\int_{0}^{\infty} h(x)dx = 1$



Funzione di distribuzione



Distribuzione delle Velocita’

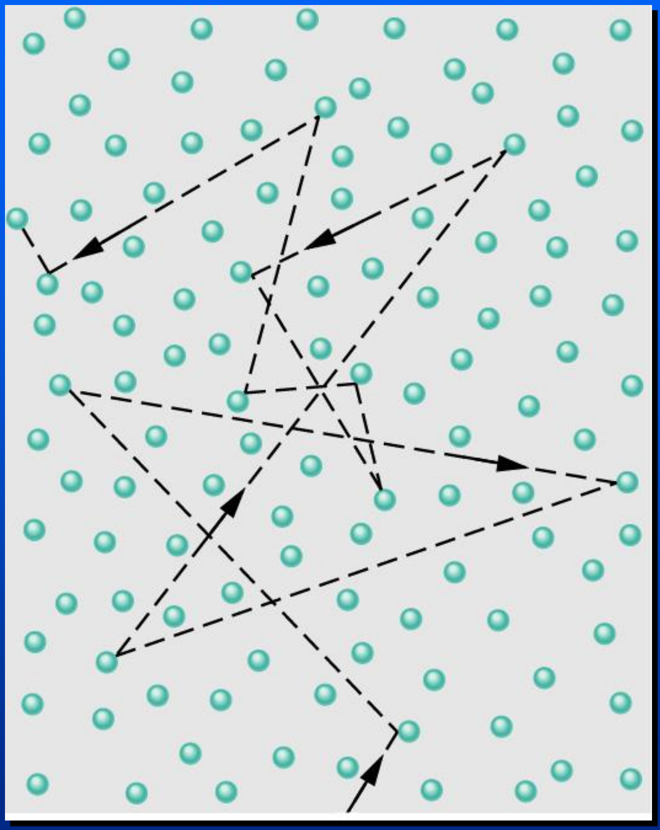
- Consideriamo un gas di N particelle.
- Vogliamo conoscere la distribuzione delle velocità molecolari $F(v_x,v_y,v_z)$
- La funzione $F(v_x,v_y,v_z)$ fornisce la frazione di particelle con componenti della velocita’ v_x , v_y e v_z
- James Clerk Maxwell, nel 1859, ricava $F(v_x,v_y,v_z)$ con un ragionamento estremamente ingegnoso

Derivazione di Maxwell

- Possiamo anche considerare la distribuzione della velocita' nella direzione x, che chiamiamo $f(v_x)dx$
- La frazione di particelle con velocita' nella direzione x compresa tra v_x e v_x+dx e' $f(v_x)dx$
- OSSERVAZIONE 1:poiche' lo spazio e' isotropo, non vi e' nulla di speciale nella direzione x, e la stessa funzione $f(\cdot)$ deve descrivere la distribuzione di velocita' nelle direzioni y e z

Derivazione di Maxwell

- OSSERVAZIONE 2: in un gas all'equilibrio, ci aspettiamo che le velocità nelle tre direzioni siano indipendenti
  (in altre parole anche conoscendo due componenti, non è possibile dire nulla sulla terza componente)
- Cosa ci dicono le due precedenti osservazioni sulla forma di $F(v_x,v_y,v_z)$?



Derivazione di Maxwell

- Consideriamo un mazzo di carte da gioco {1,2,3,...9,10,J,Q,K}, la funzione di distribuzione *F*(seme, valore) e le due distribuzioni *f*(seme) e *g*(valore). Notiamo che il seme e il valore sono indipendenti. Ad esempio *f*(♠) = 1/4 e *g*(Q) = 1/13 mentre *F*(♠, Q) = 1/4 * 1/13 = 1/52 = *f*(♠) * *g*(Q)
- Dato che seme e valore sono indipendenti, vale

$$\boxed{F(\text{seme, valore}) = f(\text{seme})\,g(\text{valore})}$$

Derivazione di Maxwell

- Poichè abbiamo assunto che v_x ,v_y e v_z siano indipendenti, questo implica

$$F(v_x,v_y,v_z) = f(v_x)\, f(v_y)\, f(v_z)$$

- OSSERVAZIONE 3: non vi è nulla di speciale nelle direzioni x, y e z. Usando un nuovo sistema di riferimento x', y' e z' la distribuzione della velocità non deve cambiare. La grandezza fisica significativa infatti è il modulo della velocità. In altre parole, F deve essere una funzione di $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$

Derivazione di Maxwell

$$F(v_x{}^2 + v_y{}^2 + v_z{}^2) = f(v_x)\, f(v_y)\, f(v_z)$$

- Questa equazione è sufficiente per ricavare $f()$. Si deve notare infatti come il prodotto di funzioni sia uguale ad una funzione della somma di variabili
- La funzione $f(v_x)$ che soddisfa questa equazione è:

$$f(v_x) = Ae^{-Bv_x^2}$$

E quindi

$$F = Ae^{-B(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}$$

Distribuzione di Maxwell

- Le costanti *A* e *B* si ricavano imponendo che la distribuzione sia normalizzata $\int F\,dx\,dy\,dz = 1$
- e che l'energia cinetica media sia pari a $3/2\ kT$

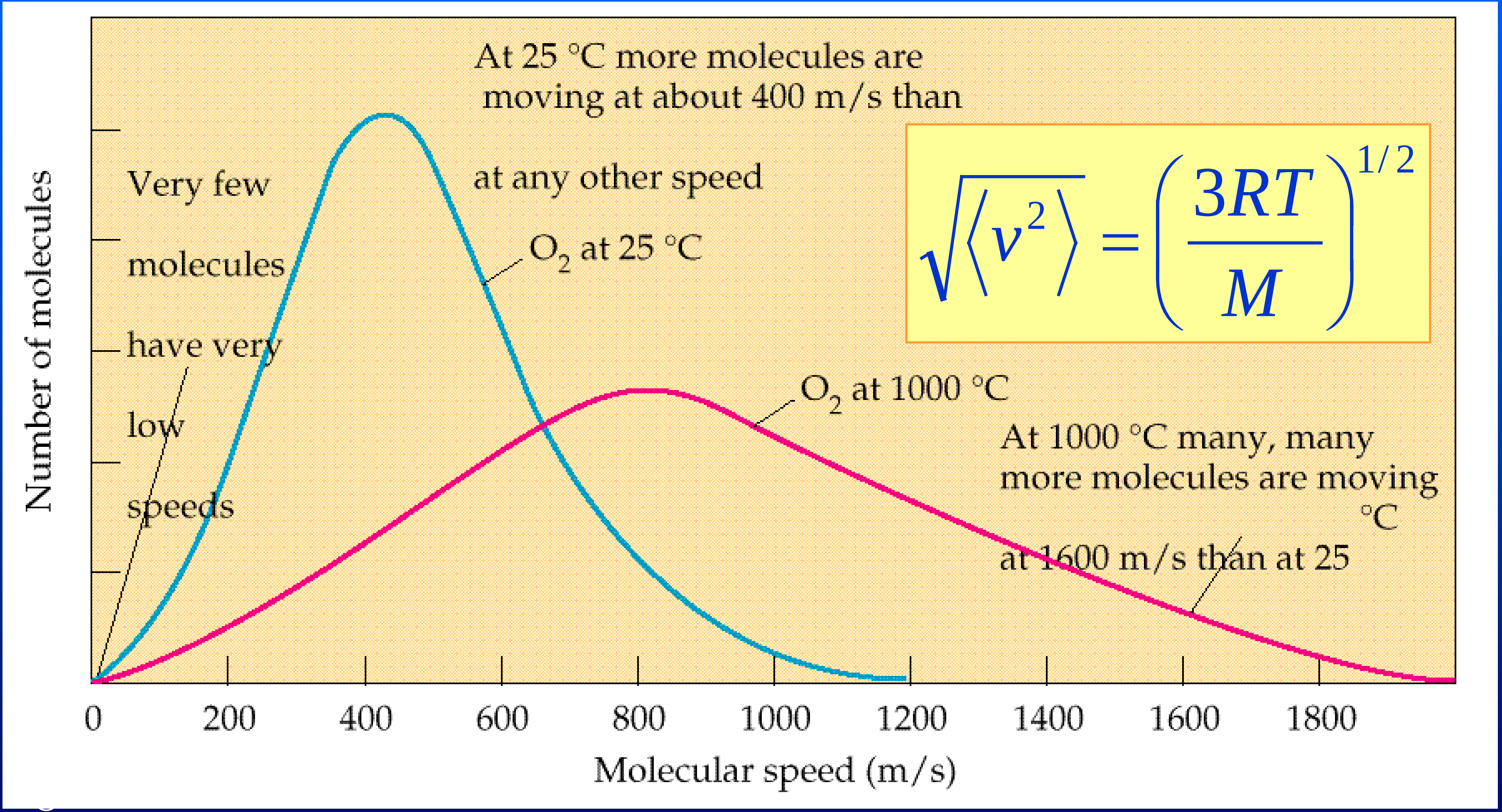
$$\int \frac{1}{2} m v^2 F\,dx\,dy\,dz = \frac{3}{2} kT$$

- ottenendo

$$\boxed{F = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-m(v_x^2+v_y^2+v_z^2)/2kT}}$$

Distribuzione delle Velocità Molecolari

Aumentando la temperatura, il massimo si sposta verso destra



Distribuzione delle Velocità Molecolari

Aumentando la massa, il massimo si sposta verso sinistra