

# CALCOLO CINETICO DELLA PRESSIONE PER UN GAS MONOATOMICO

La teoria cinetica dei gas mette in relazione le grandezze macroscopiche pressione e temperatura, caratterizzanti lo stato termodinamico del gas, con grandezze microscopiche relative alle molecole del gas pensato come un sistema meccanico dotato delle seguenti proprietà:

- è costituito da un altissimo numero di atomi/molecole assimilabili a punti materiali;
- le molecole sono in moto casuale, secondo le leggi della meccanica newtoniana;
- il volume delle molecole è trascurabile rispetto a quello occupato dal gas;
- non ci sono altre forze di interazione oltre a quelle meccaniche agenti negli urti tra le molecole e tra le molecole e le pareti del recipiente;
- gli urti sono perfettamente elastici e di durata trascurabile.

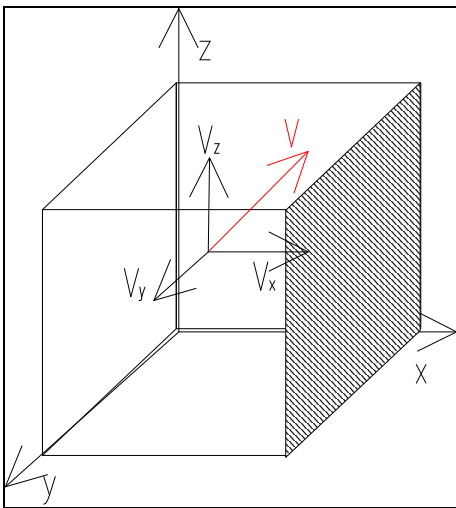
Considero una massa di gas monoatomico contenuto in un cubo di lato  $L$ .

Si vuole calcolare la pressione del gas nel recipiente:  $p = \frac{F}{S}$ .

Valendo il principio di Pascal, la pressione è uguale in tutti i punti, posso quindi limitarmi a considerare una faccia del cubo e calcolare la pressione agente su di essa.

Ogni molecola ha una velocità  $\bar{v}$  orientata in modo qualsiasi.

Scompongo la velocità della molecola nelle tre componenti parallele agli assi.



Dovendo calcolare l'impulso agente nell'urto contro la parete tratteggiata, prendo in considerazione solo  $\bar{v}_x$  che è l'unica componente ad agire su di essa. Se l'urto è perfettamente elastico, la molecola riparte dopo l'urto con velocità  $-\bar{v}_x$ , uguale ed opposta a quella prima dell'urto.

Per il secondo principio della dinamica:

$$F = \frac{\Delta q}{\Delta t} \quad (1)$$

$$\Delta q = -mv_x - mv_x \quad (2)$$

$$\Delta q = -2mv_x \quad (3)$$

$$\Delta q = 2mv_x \quad (4)$$

La (3) rappresenta l'impulso della parete sulla molecola.

Noi però considereremo la (4) che rappresenta l'impulso della molecola contro la parete, ciò che genera la pressione del gas.

Il tempo è  $t = \frac{S}{v}$  (5), quindi il tempo intercorso tra un urto e il successivo sarà  $\Delta t = \frac{2L}{v_x}$  (6) dove  $2L$

è il tragitto da una parete all'altra, andata e ritorno.

In realtà la molecola fa un moto caotico a zig-zag, a causa degli urti continui con altre molecole; si può però considerare che, per ragioni statistiche legate all'alto numero di molecole, per ogni molecola che abbandona una certa velocità ad un certo istante, ce ne sia un'altra che assume contemporaneamente la velocità della precedente. Il risultato complessivo, a livello statistico, è un moto lungo l'asse  $x$ . Inoltre, avendo noi considerato molecole monoatomiche, praticamente prive di volume, esse non sarebbero nemmeno soggette ad urti e procederebbero in linea retta; naturalmente non è così nella realtà.

Sostituendo la (6) e la (4) nella (1) otterremo:  $F = \frac{2mv_x}{\frac{2L}{v_x}} = \frac{mv_x^2}{L}$  (7).

La forza totale agente sulla faccia del cubo sarà la somma delle forze esercitate da ogni molecola.

Ponendo uguale ad  $N$  il numero totale di molecole nel cubo, si ha:

$$F_{tot} = \frac{m}{L} (v_{1x}^2 + v_{2x}^2 + v_{3x}^2 + \dots + v_{Nx}^2) \quad (8)$$

Moltiplico la (8) per  $N/N$ :

$$F_{tot} = \frac{m}{L} (v_{1x}^2 + v_{2x}^2 + v_{3x}^2 + \dots + v_{Nx}^2) \cdot \frac{N}{N} = \frac{mN}{L} \left( \frac{v_{1x}^2 + v_{2x}^2 + v_{3x}^2 + \dots + v_{Nx}^2}{N} \right) = \frac{M}{L} \bar{v}_x^2 \quad (9)$$

La somma dei quadrati delle velocità di ogni atomo divisa per il numero totale di atomi è la velocità quadratica media  $\bar{v}_x^2$  nella direzione  $x$ , mentre la massa di un atomo per il numero di atomi stessi non è altro che la massa totale  $M$  del gas.

(il trattino sopra la  $v$  di velocità non sia confuso con il simbolo di vettore, viene qui introdotto per indicare il valore medio della velocità)

Sapendo quindi che  $p = \frac{F}{S}$  (10), sostituisco la (9) nella (10); la superficie della faccia è  $S = L^2$  (11).

$$\text{Ottengo: } p = \frac{F}{L^2} = \frac{\frac{M}{L} \bar{v}_x^2}{L^2} = \frac{M}{L^3} \bar{v}_x^2 = \frac{M}{V} \bar{v}_x^2 \quad (12)$$

Posso supporre che statisticamente le velocità medie nelle tre direzioni spaziali siano uguali,  $\bar{v}_x = \bar{v}_y = \bar{v}_z$ ; dato l'alto numero di molecole, si può ipotizzare che le velocità siano equidistribuite. Non c'è motivo di pensare che una direzione sia privilegiata rispetto ad un'altra.

$$\bar{v}^2 = \bar{v}_x^2 + \bar{v}_y^2 + \bar{v}_z^2$$

$$\bar{v}^2 = 3\bar{v}_x^2$$

$$\bar{v}_x^2 = \frac{1}{3} \bar{v}^2 \quad (13)$$

Perciò posso sostituire la (13) nella (12) ed ottenere l'espressione cinetica della pressione:

$$p = \frac{1}{3} \frac{M}{V} \bar{v}^2 \quad (14)$$

$$p = \frac{1}{3} \rho \bar{v}^2 \quad (15)$$

La pressione è quindi direttamente proporzionale alla velocità quadratica media delle molecole e alla densità del gas.

La (14), moltiplicando per il volume, diventa:  $pV = \frac{1}{3} M \bar{v}^2$  (16), e sostituendo alla massa totale del

gas il prodotto della massa molare  $M$  per il numero di moli:  $pV = \frac{1}{3} n \cdot M \bar{v}^2$  (17).

Da qui, confrontando con l'equazione di stato dei gas perfetti, otterrò:

$$\eta RT = \frac{1}{3} \eta \cdot M \bar{v}^2$$

$$RT = \frac{1}{3} \cdot \frac{2}{2} M \bar{v}^2$$

$$RT = \frac{2}{3} \cdot \frac{1}{2} M \bar{v}^2$$

$$\frac{3}{2} RT = \frac{1}{2} M \bar{v}^2 \quad (18)$$

La (18) rappresenta l'energia cinetica media di una mole.

Quindi l'energia interna totale di una quantità di n moli di gas monoatomico sarà:  $U = \frac{3}{2}nRT$  ;  
essa dipende quindi soltanto dalla temperatura.

Dividendo poi per il numero di Avogadro trovo l'energia cinetica media di una molecola:

$$\frac{1}{2} \frac{M}{N_A} \bar{v}^2 = \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} T$$

$$\frac{R}{N_A} = K \quad K \text{ è la costante di Boltzmann: } K = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{J}{^\circ K \cdot molecola}$$

$$\frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{3}{2} KT \quad (19)$$

La temperatura assoluta coincide quindi, a meno di una costante (3/2 K), con l'energia cinetica media molecolare del gas.

Dalla (19) deduciamo ancora che lo zero Kelvin non è raggiungibile, dato che l'energia cinetica media non può essere zero se non in caso di immobilità totale, situazione, come vedremo, altamente improbabile.

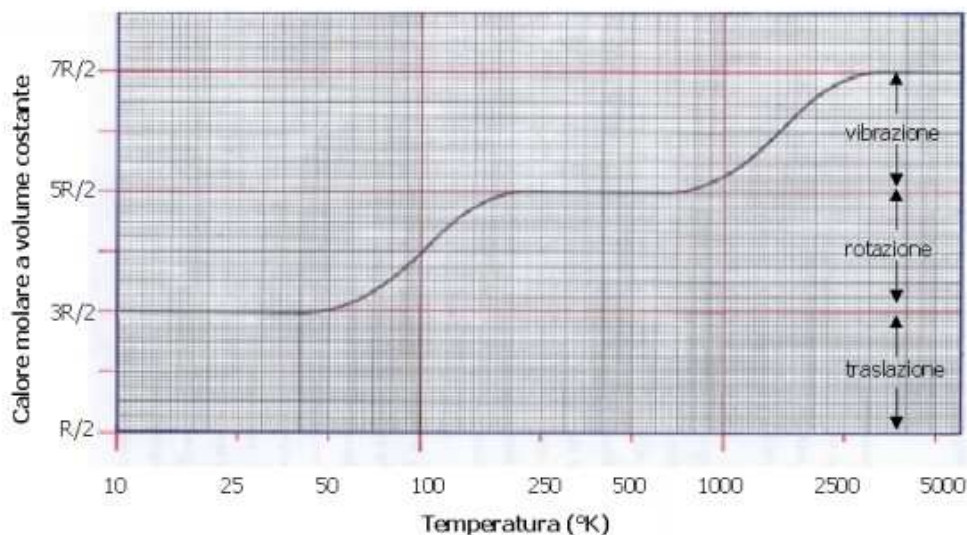
## ***EQUIPARTIZIONE DELL'ENERGIA***

Il fattore  $\frac{3}{2}$  dipende dal fatto che si è considerato un gas monoatomico. Il numero 3 è stato ricavato uguagliando le velocità medie nelle tre direzioni; esso è cioè legato al numero di gradi di libertà di una molecola monoatomica, quindi puntiforme.

Il numero di gradi di libertà di un sistema meccanico è il numero di coordinate necessarie per determinare la posizione del sistema.

Un punto può compiere moti soltanto di tipo traslatorio, quindi bastano 3 coordinate. Per i gas monoatomici tutta l'energia interna posseduta dal gas è energia cinetica di traslazione.

Una molecola biatomica, pensata come corpo rigido (un'asta con due masse agli estremi) potrà avere anche moti di tipo rotazionale attorno al baricentro. Per un gas biatomico, in condizioni di temperatura normali, considerando i due gradi di libertà del moto rotazionale, si avrà:  $i = 5$ . Per temperature più alte la molecola non può più esser assimilata ad un corpo rigido e avrà moti anche di tipo vibrazionale, il numero dei gradi di libertà potrà salire a 7.



Quindi oltre all'energia cinetica di traslazione si avranno, con l'aumentare della temperatura, altre forme di energia interna dovute al moto di rotazione e a quello di oscillazione, sia per molecole biatomiche sia per molecole poliatomiche.

In generale quindi la (19) diventerà:  $\boxed{\frac{1}{2}m\bar{v}^2 = \frac{i}{2}KT(21)}$ , dove  $i$  è il numero di gradi di libertà, numero che varia al variare della temperatura in modo diverso per ogni gas.

La (21) esprime il teorema di equipartizione dell'energia formulato da James Clerk Maxwell: *l'energia disponibile dipende solamente dalla temperatura e si distribuisce in parti uguali ( $\frac{1}{2}KT$  per una molecola,  $\frac{1}{2}RT$  per una mole) tra ciascuno dei modi indipendenti in cui le molecole possono assorbire energia, cioè per ogni grado di libertà delle molecole.*

Se ho due gas, con stesso numero di gradi di libertà, a parità di temperatura, dalla (21) ricavo:

$$m_1\bar{v}_1^2 = m_2\bar{v}_2^2;$$

$$\frac{\bar{v}_1}{\bar{v}_2} = \frac{\sqrt{m_2}}{\sqrt{m_1}} \quad (22)$$

da cui si vede che la velocità quadratica media è inversamente proporzionale alla radice della massa. Molecole più pesanti sono più lente a parità di temperatura.

---