

10. Teoria cinetica dei gas

1 Equazione di stato dei gas perfetti

Dai corsi elementari di fisica sappiamo che la materia si presenta sotto tre diverse forme di aggregazione: gassosa, liquida e solida. In questa lezione esponiamo alcuni concetti fondamentali riguardanti lo stato gassoso. Il nostro scopo è di far vedere, in un caso semplice, come si è sviluppata la teoria atomica della materia.

Per cominciare introduciamo le variabili con le quali descriviamo lo stato di un gas. Per definizione un gas ha la proprietà di occupare tutto il volume del recipiente che lo contiene e di assumerne la forma. Un gas è infatti compressibile. La prima variabile per descrivere lo stato di un gas è dunque il volume V . La seconda variabile è la pressione P . Tutti siamo familiari con il concetto di pressione che appare in vari contesti della vita quotidiana. Ad esempio, sappiamo che occorre controllare la pressione dei pneumatici. La pressione dei pneumatici altro non è che la pressione dell'aria al loro interno. Ma cosa è esattamente la pressione e come si misura la pressione di un gas?

In meccanica la pressione è la forza per unità di superficie. Nel caso di un gas la pressione è la forza per unità di superficie che il gas esercita sulle pareti del recipiente che lo contiene. Ma come possiamo misurarla?

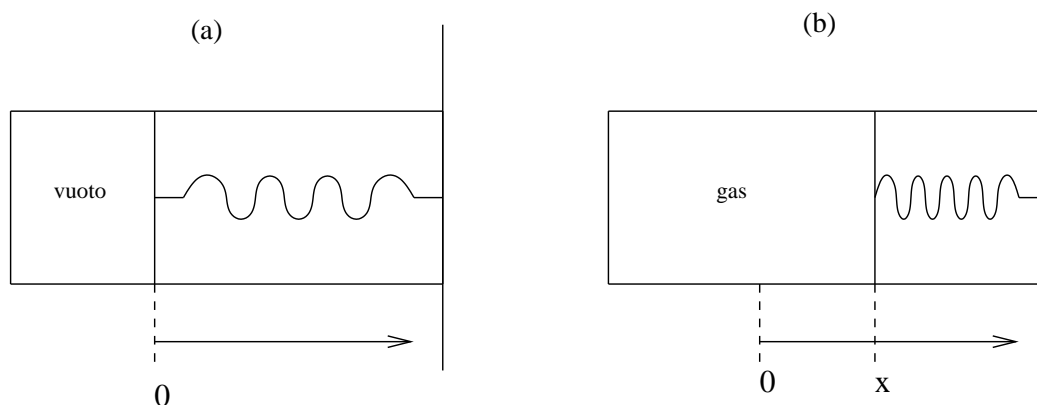


Figura 1: In (a) vi è il vuoto nel cilindro e la parete mobile si trova in una posizione corrispondente alla posizione di riposo della molla. In (b), il gas contenuto nel cilindro esercita una pressione sulla parete mobile che quindi comprime la molla. L'entità della compressione è misurata da x .

Consideriamo un recipiente cilindrico con una parete mobile, come mostrato in figura. La parete è collegata ad una molla. Nella figura (a) non c'è gas e la molla si trova nella sua posizione di riposo. Nella figura (b) il recipiente è pieno di gas e la pressione del gas esercitata sulla parete mobile tende a comprimere la molla. Quest'ultima, essendo compressa, tende ad esercitare una forza di reazione. Quando si ha equilibrio il grado di compressione della molla è una misura della pressione. Se A è l'area della parete mobile,

la forza esercitata dal gas è pari a

$$F_{gas} = AP. \quad (1)$$

La forza esercitata dalla molla è

$$F_{molla} = kx, \quad (2)$$

dove x è la compressione lineare della molla. In equilibrio deve essere

$$P = \frac{k}{A}x, \quad (3)$$

in modo che la misura di x fornisce la misura della pressione P . In tal modo si costruisce un manometro.

La terza variabile per definire lo stato di un gas è la temperatura T . Intuitivamente la temperatura ci dà informazione su quanto un corpo è caldo. Naturalmente per rendere la temperatura un concetto fisico dobbiamo precisare come la misuriamo. A tal fine partiamo dall'osservazione che tutti i corpi quando viene loro ceduto calore si dilatano. Un termometro a mercurio, opportunamente tarato, funziona esattamente su questo principio. Il grado di dilatazione della colonnina di mercurio è una misura della temperatura T . Nei secoli XVII e XVIII con il contributo di vari scienziati quali Boyle, Mariotte Gay-Lussac e Charles, si perviene ad una legge sperimentale, nota come equazione di stato dei gas perfetti,

$$PV = aT, \quad (4)$$

dove a dipende solo dalla quantità di gas. La legge (4) vale per temperature sufficientemente alte. Nel paragrafo che segue vogliamo far vedere come la (4) possa essere derivata nell'ambito della cosiddetta teoria cinetica dei gas. Alla base della teoria cinetica è l'ipotesi che la materia è fatta di atomi e molecole. Tali costituenti elementari obbediscono alle leggi della meccanica che regolano il moto di un punto materiale. In tal modo il comportamento di un gas è dato dall'effetto complessivo medio dei suoi componenti elementari. Quindi la descrizione del gas diventa di tipo statistico. Vediamo nel prossimo paragrafo come fare tale descrizione.

2 Calcolo della pressione di un gas

Immaginiamo che un gas sia costituito di entità elementari che chiamiamo molecole. Le molecole seguono le leggi della meccanica. L'ipotesi è che le molecole si muovono di moto rettilineo uniforme e occasionalmente collidono tra loro o con le pareti del recipiente che contiene il gas. Soffermiamoci su questo tipo di collisioni. Assumiamo che l'urto di una molecola su una parete sia elastico e di conseguenza sia del tipo mostrato in figura, cioè come quello di una palla da biliardo. Nell'urto le componenti della velocità parallele alla parete restano invariate mentre la componente perpendicolare si inverte. La pressione che il gas esercita sulla parete è dovuta agli urti elastici delle molecole. La pressione è, come si è detto, la forza per unità di superficie. In ogni urto ogni molecola trasmette un certo

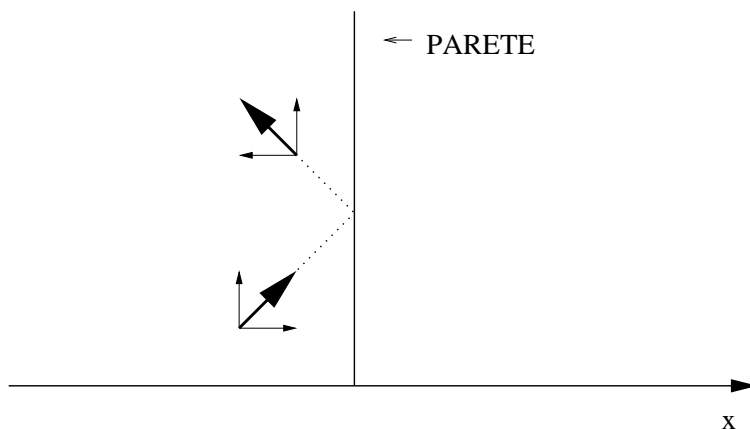


Figura 2: Urto elastico di una pallina su una parete.

impulso pari a quello che lei stessa riceve. La quantità di impulso trasferito per unità di tempo determina la forza. In definitiva dobbiamo calcolare l'impulso trasferito in ogni urto ed il numero di urti per unità di tempo. Consideriamo una parete perpendicolare all'asse x . In un urto, una molecola con velocità $v_x > 0$ trasmette un impulso $2mv_x$. Nel tempo Δt le molecole che contribuiscono alla pressione si trovano ad una distanza $v_x \Delta t$ dalla parete. Se consideriamo un cilindro di volume $v_x \Delta t S$, solo le molecole in questo cilindro contribuiscono alla pressione esercitata sulla parete di area S nel tempo Δt .

Se n è il numero di molecole per unità di volume, il numero di molecole che esercitano la pressione P sull'area S è

$$N_{molecole} = nv_x \Delta t S, \quad (5)$$

per modo che l'impulso trasferito è

$$2mv_x N_{molecole} = n2mv_x^2 \Delta t S. \quad (6)$$

L'impulso trasferito per unità di tempo è quindi pari alla forza esercitata, cioè

$$F_s = n2mv_x^2 S. \quad (7)$$

La pressione diventa quindi

$$P = n2m\bar{v}_x^2. \quad (8)$$

Nella (8) appare la velocità nella direzione perpendicolare alla parete, v_x . Dunque il ragionamento fatto si applica solo a quelle molecole che hanno componente x della velocità pari a v_x . In realtà la (8) esprime la pressione media se interpretiamo v_x come velocità media, cioè

$$P = n2m\bar{v}_x^2. \quad (9)$$

Se assumiamo che in una situazione di equilibrio ogni molecola ha eguale probabilità di muoversi, in media, in ogni direzione dello spazio, si ha

$$\bar{v}_x^2 = \bar{v}_y^2 = \bar{v}_z^2 = \frac{1}{3}\bar{v}^2, \quad (10)$$

dove \bar{v}^2 è il valor medio del quadrato della velocità ($v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$). Possiamo inserire la (10) nella (9). Manca un'ultima precisazione. L'operazione di media considera sia le velocità positive che quelle negative. Alla pressione però contribuiscono solo quelle positive, cioè $v_x > 0$. In definitiva otteniamo

$$P = n \frac{m}{3} \bar{v}^2 = n \frac{2}{3} \frac{m \bar{v}^2}{2}. \quad (11)$$

Se definiamo l'energia cinetica media ϵ come

$$\epsilon = \frac{1}{2} m \bar{v}^2, \quad (12)$$

la (11) diventa

$$P = \frac{2}{3} n \epsilon. \quad (13)$$

Poiché $n = N/V$, il confronto tra la (13) e l'equazione di stato dei gas perfetti richiede che

$$N \epsilon = \frac{3}{2} a T. \quad (14)$$

La (14) mostra che la temperatura ha il significato di energia cinetica media. Di conseguenza la temperatura ha un'origine statistica. Poiché la temperatura T non dipende dal numero di particelle, la costante a deve essere della forma $a = N k_B$, dove k_B è detta costante di Boltzmann. L'equazione (4) diventa

$$PV = N k_B T. \quad (15)$$

In chimica si definisce l'unità di una mole come la quantità di sostanza che contiene un numero di particelle (atomi, ioni o molecole) uguale al numero di atomi contenuti in dodici grammi di carbonio 12. Per definizione, una mole di una qualunque sostanza contiene sempre lo stesso numero di particelle; tale numero è detto numero di Avogadro e il suo valore, determinato mediante tecniche diverse, è fissato a $6,023 \times 10^{23}$ (ovvero 600.000 milioni di milioni di milioni). Così, poiché un atomo di carbonio ha massa pari a circa dodici volte quella dell'atomo di idrogeno, 12 g di carbonio e 1 g di idrogeno allo stato atomico contengono lo stesso numero di particelle.

Se il numero di particelle N è pari al numero di Avogadro, cioè $N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$, il prodotto $N k_B = R$ dove R è la costante dei gas. In generale $N = n N_A$ dove n è il numero di moli e la legge dei gas perfetti diventa

$$PV = nRT. \quad (16)$$