La legge di propagazione dell'energia termica in un gas perfetto

(a cura di Marco Rizzinelli – agosto 2015 – tratto da “Chimica Fisica” di Atkins)

La migrazione lungo un gradiente di temperatura:
le leggi che regolano la proprietà di trasporto di energia termica

Prendiamo un gas non uniforme rispetto alla distribuzione di temperatura all'interno del quale le particelle che viaggiano in una certa direzione – portatrici di una energia cinetica media pari a “ $(1/2)k_BT$ ” per ogni grado di libertà – possono ritornare nella regione originaria. La velocità di migrazione dell'energia si esprime con il flusso “ $J = Q / (A\ \Delta t)$ ” (la cui unità di misura è “ $J / (m^2\ s)$ ”), cioè la quantità “netta” di energia che attraversa, in modalità calore, l'unità di superficie nell'unità di tempo.

Le osservazioni sperimentali sulle proprietà di trasporto mostrano che il flusso è solitamente proporzionale alla pendenza della variazione di una proprietà affine con la distanza, nel nostro caso il gradiente di temperatura “dT / dz ” lungo la direzione “ z ” (con valori non troppo elevati). Se definiamo il coefficiente di conduttività termica " κ " e ragioniamo sul segno del flusso otteniamo la **legge di Fourier**:

$$J = -\kappa \cdot \frac{dT}{dz}$$

Per spiegare la conduzione termica dobbiamo giustificare la legge precedente e trovare una espressione che leghi " κ " con grandezze microscopiche. Per l'Argon a “ 0°C ” abbiamo “ $\kappa = 0{,}163\ mJ\ cm^{-2}\ s^{-1} / (K\ cm^{-1})$ ” mentre per l'aria a “ 25°C ” abbiamo “ $0{,}1\ mJ\ cm^{-2}\ s^{-1} / (K\ cm^{-1})$ ”, cioè “un flusso di un decimillesimo di Joule in un secondo al centimetro quadro generato da un gradiente di temperatura di un Kelvin al centimetro”. Apparati sperimentali che usano la conduzione nei gas sono il vacuometro di Pirani e rivelatori a catarometro.

Giustificazione tramite la teoria cinetica dei gas. Forniamo tre ingredienti essenziali: il legame tra energia e gradiente termico, il numero di particelle che attraversano la finestra immaginaria e una correzione dovuta ai percorsi prolungati di alcune particelle.

1) Con una distribuzione di temperature non uniforme in media attraverso la finestra immaginaria giungono da una parte – ad esempio da sinistra – particelle più energetiche, dopo aver coperto in media una distanza pari al cammino libero medio " λ " in seguito all'urto nella regione calda. Esse giungeranno dalla destra e quindi da una regione più fredda, ancora una volta dopo aver percorso il cammino libero medio. Si stima approssimativamente la variazione in energia cinetica media per particella (con “ g ” gradi di libertà) come un contributo di variazione di temperatura pari a "$\varepsilon(-\lambda) - \varepsilon(\lambda) = (g/2)\ k_B [\ (T - \lambda(dT/dz)_0) - (T + \lambda(dT/dz)_0)\ ]$ ”.

2) Quante sono le particelle che mediamente attraversano la finestra immaginaria? Utilizzando la distribuzione di Maxwell Boltzmann per la componente “ z ” delle velocità (e dunque ipotizzando che il gas sia in *equilibrio locale*) e il volume “ $A\ v_z\ \Delta t$ ” con sezione e intervallo di tempo unitari, si ottiene “ $(1/4)\ v_m\ (N / V)$ ” con velocità media per particella “ $v_m = (8k_BT / (\pi m))^{1/2}$ ” e densità di particelle “ N / V ”.

3) Alcune particelle pur trovandosi a breve distanza dalla finestra immaginaria potrebbero attraversarla dopo un lungo volo, per cui avrebbero maggiore probabilità, durante il viaggio, di partecipare ad urti. Il calcolo è molto complesso ma il risultato finale è la comparsa di un fattore “ 2/3 ” di diminuzione di “ J ”.

Possiamo infine calcolare la **conduttività termica** “ κ ” grazie al flusso netto totale “ J ”, cioè il bilancio dei flussi nelle due direzioni, dato da “ $J = J(sx \rightarrow dx) - J(sx \leftarrow dx) = [\varepsilon(-\lambda) - \varepsilon(\lambda)]\cdot[(1/4)\ v_m\ (N / V)]\cdot(2/3)$ ” e legato al gradiente termico dalla legge di Fourier. Abbiamo dunque:

$$\kappa = \frac{1}{3}\lambda\, v_m\, \frac{g}{2} k_B \frac{N}{V}$$

oppure

$$\kappa = \frac{g\, k_B}{3\sigma}\sqrt{\frac{k_B T}{\pi m}}$$

Nella seconda relazione abbiamo usato il cammino libero medio “ $\lambda = k_BT / (2^{1/2}\ \sigma\ p)$ ” (con " σ " sezione d'urto e “ p ” pressione) e l'equazione di stato “$N / V = p / (k_BT)$ ” dei gas perfetti. Osserviamo come la conduttività termica sia indipendente dalla pressione: ciò si giustifica in quanto può esserci grande conduttività se ci sono molte particelle, tuttavia un numero eccessivo limita il loro cammino libero medio, compensando. Tale indipendenza vale se la pressione non è bassissima: in tal caso il cammino libero medio è delle dimensioni del recipiente e si ha proporzionalità diretta.

Abbiamo così costruito un ponte tra microscopico e macroscopico e descritto la conduzione termica in un gas.

Dati sperimentali

Argon	Aria
$g = 3$	$g = 5$
$\sigma = 0{,}36\ nm^2$	$\sigma = 0{,}42\ nm^2$
$m = 6{,}6\cdot10^{-23}kg$	$m = 4{,}8\cdot10^{-26}kg$

Costante di Boltzmann

$$k_B = 1{,}38\cdot10^{-23} J/K$$