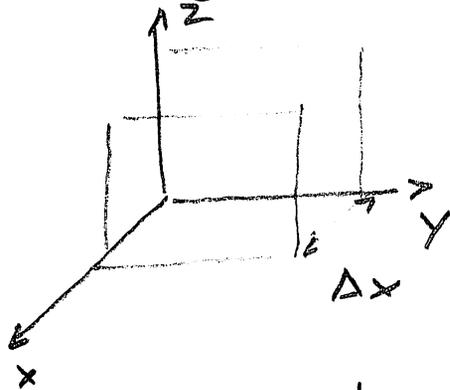


Teoria (modello) cinetica di gas ideale

- gas costituito da molecole (Avogadro o la legge delle prop. multiple in fase gassosa: uguali volumi di g.i. a uguale p, T contengono ugual numero di molecole)

Ipotesi

- molecole = particelle (per ora) identiche
 - volume proprio di mol trascurabile (particelle puntiformi)
 - moto molecole totalmente caotico \rightarrow non esistono direzioni preferenziali
 - urti tra molecole e con pareti del contenitore sono elastici
 - forze impulsive
- perché gas esercita pressione su pareti?



$$\Delta V = \Delta x \Delta y \Delta z$$

urto con parete in piano yz ,

i -esima particella $- \vec{v}_{x_i}$ in seguito ad urto $\rightarrow \vec{v}_{x_i} \Rightarrow \Delta p_i = 2 m v_{x_i}$

ogni intervallo $\Delta t_i = \frac{2 \Delta x}{v_i}$

note: non importa che sup. in Δx sia
 fisica o ideale: se è fisica ok, se è
 ideale per part. uscente con \bar{v}_x ne ho "media-
 mente" una entrante con $-\bar{v}_x$

• assumo Δx suff. piccolo per trascurare
 urti molecola - molecola risp. urti molecola
 parete (oppure sfruttato molteplicità di urti)

la forza, mediata nel tempo, esercitata da
 part. i su parete in yz è

$$f_i = \frac{\Delta P_{x_i}}{\Delta t_i} = \frac{m \bar{v}_{x_i}^2}{\Delta x} \quad \left(= \frac{P_{x_i} \bar{v}_{x_i}}{\Delta x} \right)$$

$$F_{\text{TOT } yz} = \sum_{i=1}^n f_i = \frac{m}{\Delta x} \sum_{i=1}^n \bar{v}_{x_i}^2 = \frac{m N}{\Delta x} \langle \bar{v}_x^2 \rangle$$

$$p = \frac{F}{\Delta y \Delta z} = \frac{N}{\Delta x \Delta y \Delta z} m \langle \bar{v}_x^2 \rangle$$

$$= n_v m \langle \bar{v}_x^2 \rangle \quad \left(= n_v \langle P_x \bar{v}_x \rangle \right)$$

ma $\langle \bar{v}_x^2 \rangle = \langle \bar{v}_y^2 \rangle = \langle \bar{v}_z^2 \rangle$

$$\langle \bar{v}^2 \rangle = \langle \bar{v}_x^2 + \bar{v}_y^2 + \bar{v}_z^2 \rangle = 3 \langle \bar{v}_x^2 \rangle$$

$$p = \frac{N}{V} \cdot \frac{1}{3} m \langle \bar{v}^2 \rangle \quad \left(= \frac{N}{V} \frac{1}{3} \langle \vec{p} \cdot \vec{v} \rangle \right)$$

$$= \frac{N}{V} \frac{2}{3} \langle \frac{1}{2} m \bar{v}^2 \rangle$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{teor cinetica} \quad pV = N \frac{2}{3} \langle E_k \rangle \\ \text{eq. g.i.} \quad pV = N k_B T \end{array} \right\} \Rightarrow \langle E_k \rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

$$\langle \frac{1}{2} m \bar{v}_x^2 \rangle = \frac{1}{2} k_B T$$

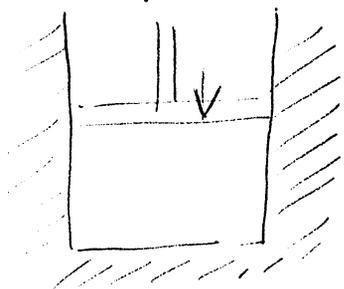
questa e successiva non sono state trattate a lezione

sempre considerando molecole = particelle puntif.

dove essere $U = N \langle E_k \rangle$

quindi $pV = \frac{2}{3} U$ (1)

compio adiabaticamente lavoro su gas:



$dW = +p dV$
~~non è lavoro che compio io~~
ma se sist. non scambia Q
 $-dW = dU$ ~~ho p~~

$$dU = -p dV$$

ma anche $dU = \frac{3}{2} (p dV + V dp)$

uguagliando $\frac{5}{2} p dV + \frac{3}{2} V dp = 0$

$$\frac{5}{3} \frac{dV}{V} + \frac{dp}{p} = 0$$

integrando

$$\frac{5}{3} \ln V + \ln p = \text{cost}$$

$$pV^{5/3} = \text{cost}$$

ma $\frac{5}{3} = \left(\frac{C_p}{C_v}\right)_{\text{gas mono}} = \gamma_{g.m.}$

riscrivo le (1)

$$pV = (\gamma - 1) U$$

perché per gas biatomico dovrò avere

$$pV = 2 \cdot \frac{1}{5} U$$

invece che

$$pV = 2 \cdot \frac{1}{3} U \quad ?$$

e se ho gas di fotoni?

particelle \rightarrow fotone

per fotone vale $E = pc$ \leftarrow q. d. m non press.

quindi nella derivazione risulta

$$\vec{p} \cdot \vec{v} = p v = p c = \underline{E}$$

$$\text{quindi } pV = \frac{1}{3} N \langle E \rangle = \frac{1}{3} U$$

$$\Rightarrow \gamma - 1 = \frac{1}{3} \quad \gamma = \frac{4}{3}$$

compressione adiabatica di "gas di fotoni"
= radiazione

$$p V^{4/3} = \text{cost}$$

$$U = N \langle E_k \rangle = N \frac{3}{2} k_B T$$

↑
gas monoatomico

per $V = \text{cost}$ $Q = \Delta U$

per $\Delta T = 1 \text{ K}$ $\Delta U = N \frac{3}{2} k_B$

per 1 mole $N = N_{AV}$

$$Q(1\text{K}) = \Delta U(1\text{K}) = \frac{3}{2} N_{AV} k_B = \frac{3}{2} R$$

$$\Rightarrow C_V = \frac{3}{2} R$$

ora considero contenitore in cui ho due tipi diversi di molecole, sempre part., m_1 e m_2

se osservo la collisione ~~tra~~ di due molecole qualunque dal c.m. tutto quel che può succedere è che molecole cambino dir. dopo coll., ~~ma~~ e il processo si ripete...

quando totalmente caotico ~~la~~ rel. relativa

di due molecole $\vec{w} = \vec{v}_1 - \vec{v}_2$

risp. a dir. ~~qualsivoglia~~ tutte le direzioni

della rel. relativa di due molecole

$\vec{w} = \vec{v}_1 - \vec{v}_2$ sono equiprobabili risp. a

dir. qualunque = dir. di moto c.m. di coppia di molecole

$$\Rightarrow \langle \vec{w} \cdot \vec{v}_{cm} \rangle = 0$$

$$\vec{v}_{cm} = \frac{m_1 \vec{v}_1 + m_2 \vec{v}_2}{m_1 + m_2}$$

$$\vec{w} = \vec{v}_1 - \vec{v}_2$$

$$\vec{w} \cdot \vec{v}_{cm} = \frac{(m_1 \vec{v}_1 + m_2 \vec{v}_2) \cdot (\vec{v}_1 - \vec{v}_2)}{m_1 + m_2}$$

$$= \frac{(m_1 v_1^2 - m_2 v_2^2) + (m_2 - m_1) \vec{v}_1 \cdot \vec{v}_2}{m_1 + m_2}$$

$$\langle \vec{w} \cdot \vec{v}_{cm} \rangle = \frac{\langle m_1 v_1^2 \rangle - \langle m_2 v_2^2 \rangle + (m_2 - m_1) \langle \vec{v}_1 \cdot \vec{v}_2 \rangle}{m_1 + m_2}$$

$$\text{ma } \langle \vec{v}_1 \cdot \vec{v}_2 \rangle = 0$$

$$\langle \vec{w} \cdot \vec{v}_{cm} \rangle = 0 \Rightarrow \langle m_1 v_1^2 \rangle = \langle m_2 v_2^2 \rangle$$

\Rightarrow all'equilibrio $\langle E_k \rangle$ è la stessa per tutte le molecole indip. da loro massa

quindi vale ancora $pV = \frac{2}{3} N \langle E_k \rangle$

ma $N = N_1 + N_2$

$$p = \frac{1}{V} (N_1 + N_2) \frac{2}{3} \langle E_k \rangle$$

$$= \frac{N_1}{V} \frac{2}{3} \langle E_k \rangle + \frac{N_2}{V} \frac{2}{3} \langle E_k \rangle$$

$$= p_1 + p_2$$

$\Rightarrow p = \sum_i p_i$ somma pressioni parziali

è per gas ideali: Legge di Dalton

• vale più in gen.: raggiunto equil. termico ciascuna componente di gas non risente di altre componenti

• per atmosfera isoterma

$$p(h) = p_0 e^{-mgh/k_B T}$$

se ho componenti m_1 e m_2

$$p_1(h) = p_{01} e^{-m_1 g h / k_B T}$$

$$p_2(h) = p_{02} e^{-m_2 g h / k_B T}$$

$$p(h) = p_1(h) + p_2(h)$$

(v. 3° scritto 2011/12)

1 molecola puntif. $\langle E_k \rangle = \frac{3}{2} k_B T$

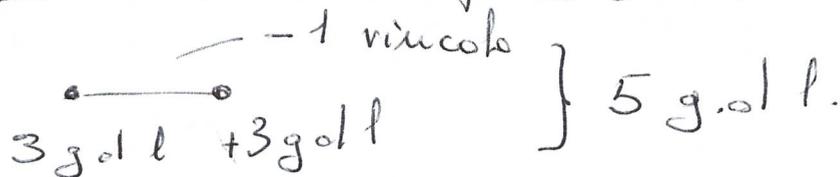
indep. da massa è caso particolare di equi-partizione di energia

part. \rightarrow 3 gradi di libertà

equip. E \rightarrow $\langle E \rangle = \frac{1}{2} k_B T$ per g. d. l.

pendolo rigido libero di muoversi in rot.
in una sola dir $\rightarrow \langle E_k \rangle = \frac{1}{2} k_B T$

Se molecola biatomica fosse sbarra
rigida



$$\langle E_k \rangle = \frac{5}{2} k_B T$$

da cui $(\gamma - 1) = \frac{2}{5}$ nelle rel. preced.

• $C_v = \frac{5}{2} R$ invece che $\frac{3}{2} R$
di mol. monoatomi.

ma ~~tra~~ molecola non è rigida: f.e.l.
ho 6 g. d. l. inoltre $\langle E_k \rangle$ di moto rot.
di due mol. = $\langle E_p \rangle$ oscill. armonico
quindi ho 7 termini $\frac{1}{2} k_B T$

$$\Rightarrow \langle U \rangle = \frac{7}{2} k_B T \rightarrow \gamma - 1 = \frac{2}{7}$$

$$C_v = \frac{7}{2} R$$

$$C_V = \frac{5}{2} R \quad \text{vs} \quad C_V = \frac{7}{2} R \quad \bar{e}$$

effetto di M.Q. \rightarrow livelli energetici di OM sono discreti e probab. di occupazione è prop. a

$$e^{-E_i/k_B T}$$

$$\text{occup. rel.} \quad e^{-\Delta E/k_B T}$$

per "piccole" T la prob. di occup. di livelli eccitati risp. a fondam. è trascurabile \rightarrow ~~la~~ molecola biatomica "rigida"

poi per temp. suff. alte avviene esalt.

$$\text{armonico classico} \rightarrow \langle E \rangle = \frac{7}{2} k_B T$$

Stesso discorso per molecole in cristallo:

ciascuna ha 3 g.l. quando non è congelata

$$\rightarrow \frac{3}{2} k_B T, \quad \text{ma a ogni } \frac{1}{2} k_B T \text{ cinetico}$$

corrisponde $\frac{1}{2} k_B T$ potenziale

$$\Rightarrow \langle E \rangle = \frac{6}{2} k_B T \Rightarrow C = 3R$$

(Dulong-Petit)

Da mecc. statistica

$$S = k_B \ln \Omega$$

Ω : molteplicità di stati microscopici
corrispondenti a un dato stato macro