

MODELLO CINETICO DEL GAS IDEALE

1

Proprietà elastiche e pressione sulle pareti ~~da~~ suggeriscono un modello di gas costituito da molecole —

Ipotesi molecolare anche della legge delle proporzioni definite da Avogadro —

→ Possibile collegare proprietà macroscopiche (termodinamiche) a proprietà microscopiche

1. Molecole in moto continuo e disordinato (casuale)
2. Urti tra molecole e le pareti elastici
3. Motue interazioni tra molecole trascurabili (eccetto negli urti $\leftrightarrow$ forze repulsive), cioè forze reciproche a corto raggio di azione
4. Dimensioni delle molecole trascurabili, ossia piccole rispetto alle ~~alte~~ distanze interatomiche

FONDAMENTI EMPIRICI DELLE IPOTESI:

- Densità e comprimibilità di gas e liquidi supportano l'ipotesi 4
- Molte proprietà per tutti i gas rarefatti (es. stesse eq. di stato) supportano l'ipotesi 3
- Gas tende ad occupare tutto il volume disponibile (esp. libera, gas nella stanza) supportano 4
- $U = U(T) \rightarrow$ Energia interna si contiene in un sistema isolato supportano 2 (non c'è dissipazione)

Conseguente immediate. (gas monoatomico per
inibire, ma vale in generale)

- (1) $\Rightarrow$ scelta una direzione qualunque $\hat{u}$,
la velocità media $\langle \vec{v}_{\hat{u}} \rangle = 0$
(velocità media nulla lungo qualunque
direzione) —

Nota: $\hat{u}$ la media su molte particelle
quindi ~~aver~~ c'è lo stesso numero di
part. con $\vec{v}$ concordi e discordi $\hat{u}$
b) la densità di particelle è omogenea
(unif.)

c) $\vec{P} = M \vec{v}_{CH} = 0$ il gas è in quiete

$$\vec{v}_{CH} = \frac{\sum_i (m_i \vec{v}_i)}{M_i} = 0$$
 poiché $\sum_i \vec{v}_i = 0$
e m_i tutti identici

(2) Urti interni, tra molecole:

$$\Delta \vec{p} = 0 \quad \Delta \vec{P}_K = 0$$

Urti con le pareti:

$$\Delta \vec{P}_K = 0 \quad (\text{au. conservata})$$

$$\Delta \vec{p} = F \cdot \Delta t \quad \leftarrow \text{forte impulsive alle pareti}$$

$\leadsto$ PRESSIONE

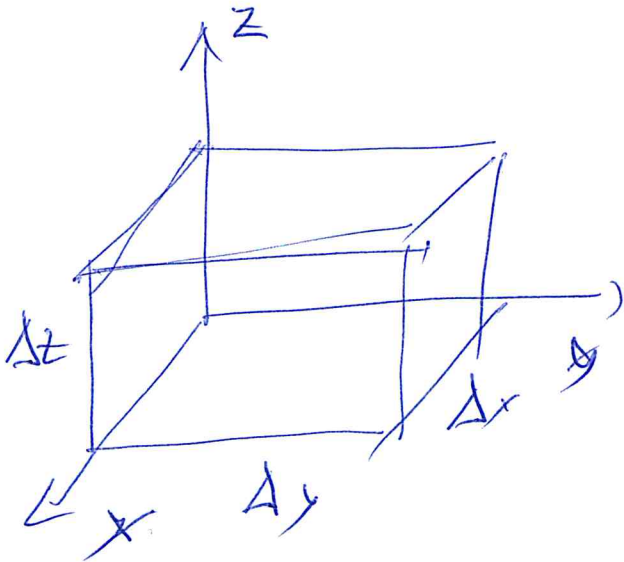
(3) Moti int. trascurabili: $\vec{P}_{ij} = 0 \Rightarrow$

$$\vec{P}_p = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N V_{ij} = 0$$

L'energia interna dipende solo da $\vec{P}_K$
[non è il caso generale]

Calcolo della pressione (in altri termini
potremmo chiamare p.s. calcolo come giustificazione
microscopica della pressione).

Scatola di volume $V = \Delta x \Delta y \Delta z$ contenente
 N molecole.



Consideriamo il moto
di una molecola i
con componente di
velocità v_{x_i}

• Urto elastico con parete nel piano yz !

$$\begin{aligned} \Delta p_{x_i} &= m v_{x_i} - (-m v_{x_i}) & \begin{array}{c} \xleftarrow{-v_{x_i}} \\ \xrightarrow{v_{x_i}} \end{array} \\ &= 2m v_{x_i} \end{aligned}$$

• Il periodo tra due urti successivi

è $\Delta t_i = \frac{2 \Delta x}{v_{x_i}}$

$2 \Delta x$ dimensione
della scatola

Non c'è niente di speciale in x , potrei
scrivere le stesse relazioni per y e z .

Scevro solo x perché è semplice e sufficiente
come vedremo tra poco (Per ipotesi di moto casuale)

1
a x
eniv
buo
Z
casuale

(4)

— Nota 1: Nel calcolo $\Delta t_i = 2\Delta x / v_{x_i}$ sembra implicita l'assunzione che la molecola non subisca mai urti, e non con le pareti

- Possiamo immaginare Δx arbitrariamente piccolo in modo che ciò sia vero
- Possiamo anche immaginare Δx qualunque, e ritenere che statisticamente, per N grande e molti urti, ci sia sempre una particella che muove con velocità v_{x_i} .

Nota 2: Non è nemmeno necessario ~~immaginare~~ che la parete sia reale. Per una superficie interna al gas (si ricordi la def. di p), per ogni v_{x_i} "uscite" della parete di base, statisticamente, una particella con

- v_{x_i} "entrante" nel volume $\rightarrow \Delta p_i = 2m v_{x_i}$.

Quindi è possibile calcolare la forza reale o efficace sulla superficie limite o interna al gas allo stesso modo.

Forza sulle superficie delle singola
molecole:

(5)

$$f_i = \frac{\Delta \phi_{x_i}}{\Delta t_i} = \frac{\Delta p_{x_i}}{2 \Delta x} \frac{\Delta x}{\Delta t_i}$$
$$= \frac{2 m \sigma_{x_i}^2}{2 \Delta x} = \frac{m \sigma_{x_i}^2}{\Delta x}$$

Sommando su tutte le particelle nella scatola:

$$F_x = \sum_{i=1}^N f_i = \frac{N m}{\Delta x} \left[\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sigma_{x_i}^2 \right]$$
$$= \frac{N m}{\Delta x} \langle \sigma_{x_i}^2 \rangle$$

Velocità quadratica media della componente
x della velocità

D'altronde non c'è niente di speciale con x
come si diceva, e poiché il moto è completamente
casuale e senza una direzione privilegiata

$$\langle \sigma_x^2 \rangle = \langle \sigma_y^2 \rangle = \langle \sigma_z^2 \rangle$$

Inoltre, per le proprietà della media e dei
vettori:

$$\langle \sigma^2 \rangle = \langle \sigma_x^2 + \sigma_y^2 + \sigma_z^2 \rangle = 3 \langle \sigma_x^2 \rangle$$

Si può far cadere l'indice x , tenendo conto del fattore 3,

(6)

$$F = \frac{1}{3} \frac{m N}{\Delta x} \langle v^2 \rangle$$

La pressione, identica su tutte le pareti, è dunque:

$$p = \frac{F}{\Delta y \Delta z} = \frac{1}{3} \frac{m N}{\Delta x \Delta y \Delta z} \langle v^2 \rangle$$

$$\boxed{p = \frac{2}{3} \frac{N}{V} \left\langle \frac{1}{2} m v^2 \right\rangle}$$

$$pV = N \underbrace{\frac{2}{3} \left\langle \frac{1}{2} m v^2 \right\rangle}_{\langle E_k \rangle}$$

$\langle E_k \rangle$ energia cinetica media delle molecole del gas.

D'altronde sappiamo che per ipotesi $E_p = 0$ e, ovviamente $E_{\text{tot}} = \sum_i E_k^i = N \langle E_k \rangle$

Quindi la relazione trovata ci dice che la pressione di un gas perfetto è prop. all'energia interna del gas:

$$pV = \frac{2}{3} U$$

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

Es. Compressioni adiabatiche, aumentando la pressione $\rightarrow$ cambia ΔU -

TEMPERATURA

Confronto con eq. di stato dei gas perfetti:

$$pV = \frac{2}{3} N \left\langle \frac{1}{2} m v^2 \right\rangle$$

$$pV = NkT$$

$$k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$$

Cost. di Boltzmann

$$= R/N_A$$

$$\langle \epsilon_k \rangle = \frac{3}{2} kT \quad \approx 6.2 \times 10^{-21} \text{ J} \approx 40 \text{ meV}$$

a $T = 300 \text{ K}$

— La temp. di un gas perfetto ha un'interpretazione microscopica immediata — en. cinetica media delle molecole (equipartita nelle componenti del moto)

— Dalla relazione trovate è possibile ricavare la ^(adde dell) velocità quadratica media:

$$[\langle v^2 \rangle]^{1/2} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{A}}$$

Qs. velocità risultano molto vicine alla velocità del suono nei gas $\Rightarrow$ La ^{propagazione delle} perturbazioni è legata all'interazione tra molecole

$\Rightarrow$ Imp. PREVISIONI TEORIA CINETICA
VEDI CRITICA MACH - OTSKALD $\rightarrow$ moto BROWNIANO

• Moto browniano e equilibrio termico

(8)

• Moto di ~~effetti~~ in sospensione dovuto a urti di molecole

• Interpretazione Poincaré / Einstein (1905)

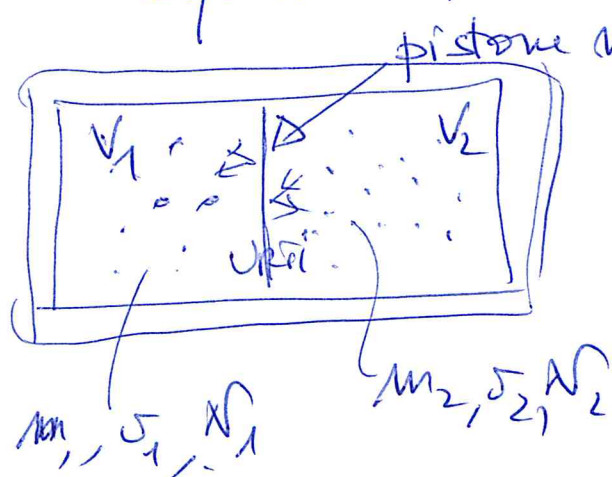
molecole grosse $\rightarrow$ poco movimento pu
urti bilanciati in tutte le direzioni

molecole piccole $\rightarrow$ urti non bilanciati
e moto browniano evidente,

$\rightarrow$ se $N_A \rightarrow \infty$, moto browniano scompare
(urti continui)

$\rightarrow$ Dim. convincente dell'ipotesi atomica
e metodo per la derivazione di N_A

— Equilibrio termico / meccanico



Eq. meccanico:

$$P_1 = P_2 \quad \Rightarrow$$

$$\left(\frac{N_1}{V_1} \left\langle \frac{1}{2} m_1 \sigma_1^2 \right\rangle \right) = \left(\frac{N_2}{V_2} \left\langle \frac{1}{2} m_2 \sigma_2^2 \right\rangle \right)$$

• La condizione di equilibrio meccanico non
comporta l'identità delle ~~temperature~~ energie
cinetiche nei due comparti

• Supponiamo ^{che} (e abbiamo def) la temp. è identica
in condizioni di eq. termodinamico, e che
 $E_k \propto T$ per i gas ideali $\rightarrow$ cosa accade

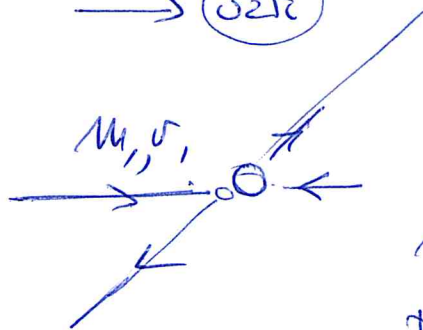
— Ozi se piston non sono bilanciati se
 $\langle m_1 v_1^2 \rangle \neq \langle m_2 v_2^2 \rangle \rightarrow$ trasferimento di
 energia al pistone $\rightarrow$ trasf. all'gas più "freddo"

— Analizziamo un sistema più semplice, per
 capire i fenomeni: miscela di due gas

$m_1 \neq m_2$

$\rightarrow$ (ozie)

~~All'equilibrio~~



nel CM $\rightarrow$
 $m_1 v_1 + m_2 v_2 = 0$

Dopo l'urto si muovono
 sempre in direzioni
 opposte, ma lungo
 una direzione def.

• All'equilibrio tutte le direzioni sono equiprobabili

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

la velocità dopo l'urto

Se $\vec{v}_{CM} = (m_1 \vec{v}_1 + m_2 \vec{v}_2) / (m_1 + m_2)$

la velocità del CM (rispetto
 al contenitore)

Se non ci sono direzioni privilegiate; l'angolo
 è qualunque: $\langle \cos \alpha \rangle = 0$ con α equiprob.
 da -1 a 1

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

$$\begin{aligned}
 \vec{v} \cdot \vec{v}_{cm} &= (\vec{v}_1 - \vec{v}_2) \cdot \frac{m_1 \vec{v}_1 + m_2 \vec{v}_2}{m_1 + m_2} \\
 &= \frac{(m_1 v_1^2 - m_2 v_2^2) + m_2 \vec{v}_1 \cdot \vec{v}_2 - m_1 \vec{v}_2 \cdot \vec{v}_1}{m_1 + m_2} \\
 &= \frac{m_1 v_1^2 - m_2 v_2^2 + (m_2 - m_1)(\vec{v}_1 \cdot \vec{v}_2)}{m_1 + m_2}
 \end{aligned}
 \tag{10}$$

d'altronde, per l'ipotesi di moto completamente casuale di ① e ② $\langle \vec{v}_1 \cdot \vec{v}_2 \rangle = 0$

Ne consegue $\langle m_1 v_1^2 \rangle = \langle m_2 v_2^2 \rangle \rightarrow$ le due specie hanno lo stesso energia cinetica in condizioni di equilibrio

[Nota: per questa via si ottiene Dalton:

$$\begin{aligned}
 pV &= \frac{2}{3} N_1 \langle \frac{1}{2} m_1 v_1^2 \rangle + \frac{2}{3} N_2 \langle \frac{1}{2} m_2 v_2^2 \rangle \\
 &= \frac{2}{3} (N_1 + N_2) \langle E_k \rangle \quad \perp
 \end{aligned}$$

Se pistone mobile scambi con parete

Se parete dilatante scambi con molecole del mezzo (conduttore) e "vibrazioni" non per lui non sono libere

Calori specifici molecolari

(11)

$$C_v = \frac{1}{n} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_v = \frac{1}{n} \left(\frac{dU}{dT} \right)$$

Gas monoatomici : (modello cinetico)

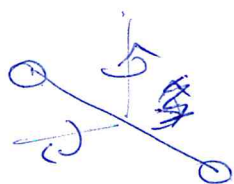
$$U = \frac{3}{2} N k T = \frac{3}{2} n R T$$

$$C_v = \frac{3}{2} R$$

$$\text{Nota } \langle E_k \rangle = \frac{1}{2} m (\langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle)$$

Equi-partizione engh

Gas biatomici (rigidi)



$$\langle E_k \rangle = \frac{1}{2} m v_x^2 + \dots + \frac{1}{2} I \omega_1^2 + \frac{1}{2} I \omega_2^2$$

2 gradi di lib.
2 rotazionali

Equi-partizione:

$$\frac{1}{2} k T \text{ per grado di lib. } \langle E_k \rangle = \frac{5}{2} k T$$

$$C_k = \frac{5}{2} R$$

Ad alta temp. non è rigido



$$\langle E_{\text{tot}} \rangle = \langle E_k \rangle + \frac{1}{2} k r_{12}^2$$

$\rightarrow \frac{7}{2} k T$