

MODELLO CINETICO DEL GAS IDEALE

- x Ipotesi molecolare supportata da evidenze sperimentali
 - Democrito simulazione di acqua piume e dopo la fusione
 - Dalton / Avogadro legge di prop. definite

- x Bernoulli: pressione su pareti \Leftrightarrow urti di molecole

- x Modello cinetico: proprietà microscopiche medie (meccaniche) collegate a proprietà macroscopiche (osservabili termodinamiche)

- x Gas ideale caso semplice e intuitivo, ma stessi metodi estensibili a sistemi complessi

FONDAMENTI EMPIRICI E IPOTESI DEL MODELLO

① Densità e comprimibilità relative di gas e liquidi

→ Dimensioni delle molecole trascurabili, ossia piccole rispetto alle distanze interatomiche (molecole identificabili con pi materiali)

$$\rho_{gas} \sim 10^{-3} \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_{liquidi} \sim 1 \text{ g/cm}^3$$

$$\beta_{gas} \approx 10^5 \text{ Pa}$$

$$\beta_{liquidi} \approx 10^9 \text{ Pa}$$

Volume gas \sim 1000 volte volume delle molecole

- ② Gas tende ad occupare tutto il volume disponibile (espansione libera di un gas, gas nelle stanta non accumulato dal' sotto a dispetto della gravita', ...)

→ Molecole in moto continuo e disordinato

- ③ $U = U(T)$ → L'energia interna si conserva in un sistema isolato a $T = \text{cost}$

→ gli urti tra le molecole e le pareti sono elastici (E_k conservate)

- ④ Tutti i gas rarefatti hanno le medesime proprietà (stessi Eq. di STATO)

→ Nutte interazioni tra molecole trascurabili (eccetto negli urti \longleftrightarrow forze impulsive), cioè forze reciproche agiscono a corto raggio

CONSEGUENZE IMMEDIATE:

- A) Per ogni direzione generica \hat{u} , la velocità media $\langle \vec{v}_u \rangle = 0$
Cioè velocità media nulla lungo qualunque direzione

Nota: E è una media su molte particelle:

- a) stesso numero (medio) di particelle con velocità concordi con e discordi da \hat{u}

b) la densità di particelle è omogenea
(altrimenti $\langle \vec{v} \rangle = \langle \frac{1}{N} \sum_i \vec{v}_i \rangle \neq 0$)

c) $\vec{v}_{CM} = \frac{\sum_i m_i \vec{v}_i}{m_i} = 0$ il sist è in quiete
(rispetto alle pareti)

• ovvio per il gas monoatomico; poiché m_i sono tutti identici e $\sum_i \vec{v}_i = 0$

• vale in generale

Perché $\vec{v}_{CM} = 0$, anche $\vec{P} = 0$

B) Per urti interni:

$$\Delta \vec{P} = 0, \quad \Delta E_K = 0$$

Per urti con pareti

$$\Delta E_K = 0; \quad \Delta \vec{P} = \vec{F} \Delta t$$

Forze impulsive alle pareti

c) Motue interazioni trascurabili: $\vec{F}_{ij} = 0 \Rightarrow$

$$E_p = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N V_{ij} = 0 \quad (*)$$

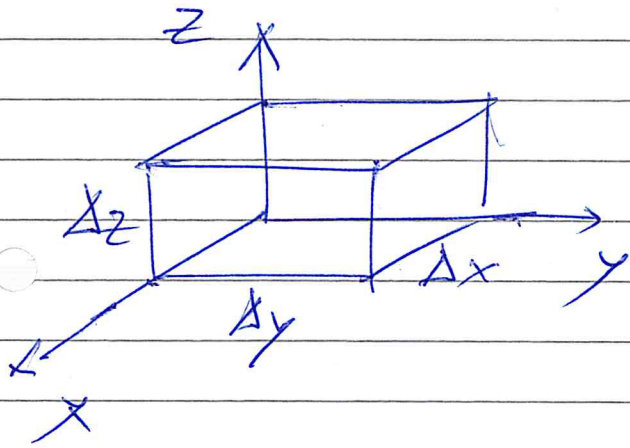
L'energia interna dipende solo da E_K [non è il caso generale]

(*) In realtà $\vec{F}_{ij} = 0$ implica $E_p = \text{cost}$. Però si può scegliere come riferimento $E_p = 0$. D'altronde E_{int} interna è definita a meno di una costante

Calcolo della pressione

(essa giustifica la microscopica della pressione)

Scatola di volume $V = \Delta x \Delta y \Delta z$ contenente N molecole (monatomiche)



Consideriamo il moto di una molecola i con componente di velocità lungo x v_{xi}

Urti elastici con parete nel piano $y-z$:

$$1) \Delta p_{x_i} = m v_{xi} - (-m v_{xi}) = 2 m v_{xi}$$

$$= 2 m v_{xi}$$

v_{xi}	parte
\leftarrow	fissa
$-v_{xi}$	

Nota: nel CdM $v_{i,fin}' = -v_{i,in}'$ - Con parete

fissa assumiamo $m_2 = \infty$ e CdM coincidente con la parete. Dunque $v_2 = 0$ e $v_{i,in} = -v_{i,fin}$ ($v_{i,in} = v_{i,in}' + v_{CdM}$, ...)

2) Il periodo tra due urti successivi è

$$\Delta t_i = \frac{2 \Delta x}{v_{xi}}$$

($2 \Delta x =$ dimensione della scatola per 2)

Note:

* Non c'è niente di speciale in x potrei scrivere le stesse relazioni per y e z , considero solo x perché è semplice e sufficiente, come si dimostrerà tra poco in modo formale. D'altronde per ipotesi di moto casuale y, z sono equivalenti a x —

* Nel calcolare $\Delta t_i = 2\Delta x / v_{xi}$ sembra implicita l'ipotesi che la molecola non urta altri diti, eccetto con le pareti —

— Si può immaginare Δx arbitrariamente piccolo (o gas molto rarefatto) in modo che ciò sia vero

— Oppure, per Δx qualunque, ritenere che statisticamente, per N grande e molti urti, ci sia sempre una molecola che emerge da un dito con velocità v_{xi}

* Non è necessario che la parete sia reale. Per una superficie interna al gas (si ricordi la definizione di p), per ogni v_{xi} "uscite" dalla parete, ci sarà statisticamente una molecola con $-v_{xi}$ "entrante" nel volume $\rightarrow \Delta p_{xi} = 2m v_{xi}$

\Rightarrow È possibile calcolare la forza reale o efficace sulla superficie limite e interna al gas allo stesso modo

○ Forza di una singola molecola :

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

$$= \frac{2 m v_{x_i}^2}{2 \Delta x} = \frac{m v_{x_i}^2}{\Delta x}$$

Forza complessiva dovuta a tutte le molecole nella scatola (con v_{x_i} diverse) :

$$F_x = \sum_{i=1}^N f_{x_i} = \sum_{i=1}^N \frac{m v_{x_i}^2}{\Delta x} = \frac{N m}{\Delta x} \left[\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_{x_i}^2 \right]$$

$$= \frac{N m}{\Delta x} \langle v_x^2 \rangle$$

Velocità quadratica media della componente x delle velocità (Nota: $\langle v^2 \rangle \neq 0$ anche se $\langle \vec{v} \rangle = 0$, perché è una somma di termini positivi)

* D'altronde non c'è niente di speciale in x. Il moto è completamente casuale e senza direzioni privilegiate: $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle$

Inoltre per le proprietà della media e dei vettori:

$$\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \rangle = 3 \langle v_x^2 \rangle$$

(7)

Si può sostituire $\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle$, e far cadere l'indice x :

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

La pressione, identica su tutte le pareti per simmetria di calcolo, è dunque:

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

ossia:

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

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

D'altronde, dalle ipotesi $E_p = 0$, e inoltre

$$E_k^{\text{TOT}} = \sum_i E_k^i = N \langle E_k \rangle$$

dunque $N \langle E_k \rangle = U$ (en. interna $U = E_k^{\text{TOT}} + E_p$)

e la pressione è proporzionale all'energia interna del gas:

$$pV = \frac{2}{3} U, \quad \text{con } U = N \langle E_k \rangle$$

○ Significato di TEMPERATURA:

Confronto con eq. di stato dei gas perfetti:

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

$$\int pV = N k T$$

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

$$k = R/N_A$$

costante di Boltzmann

$$\rightarrow \langle \epsilon_k \rangle = \frac{3}{2} k T \quad \text{per un gas monoatomico}$$

$$\approx 6.2 \times 10^{-21} \text{ J} \quad \approx 40 \text{ meV}$$

a $T = 300 \text{ K}$

(monoatomico)

— La temperatura di un gas perfetto ha un'interpretazione microscopica immediata: energia cinetica media delle molecole (equi partite nelle componenti del moto)

○ Equi. partizione:

$$\begin{aligned} \langle \epsilon_k \rangle &= \left\langle \frac{1}{2} m v^2 \right\rangle = \frac{1}{2} m \langle v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \rangle = \\ &= \frac{1}{2} m \langle v_x^2 \rangle + \frac{1}{2} m \langle v_y^2 \rangle + \frac{1}{2} m \langle v_z^2 \rangle \end{aligned}$$

Poiché tutte le componenti del moto sono equivalenti (moto completamente casuale), l'energia si ripartisce "democraticamente" nelle componenti

○ Ciascun grado di libertà del moto contribuisce a $\langle \epsilon_k \rangle$ con un termine $\frac{1}{2} k T$!

Calori specifici molecolari

$$C_V = \frac{1}{n} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V = \frac{1}{n} \left(\frac{dU}{dT} \right)$$

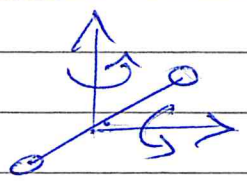
Gas monoatomico:

$$U = N \langle E_K \rangle = N \frac{3}{2} kT = \frac{3}{2} nRT$$

$$C_V = \frac{1}{n} \left(\frac{dU}{dT} \right) = \frac{3}{2} R$$

La teoria cinetica da conto del valore sperimentale misurato di C_V per i gas monoatomici

Gas biatomici (tipici)



Moto con 5 gradi di liberta' 3 traslazionali e due rotazionali

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

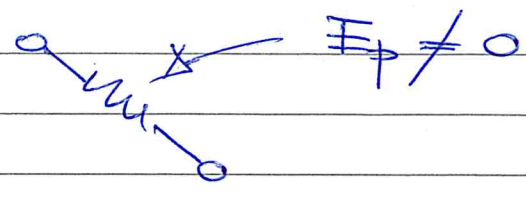
In base all'equipartizione dell'energia, ciascun grado di liberta' contribuisce a $\langle E_K \rangle$ con $\frac{1}{2} kT$!

$$U = N \langle E_{KT} \rangle = \frac{5}{2} N kT = \frac{5}{2} nRT$$

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

La teoria cinetica da conto del valore sperimentale di C_V per gas biatomici a basse temperature

Gas biatomic ad alte temperature non e' rigido



L'energia interna non dipende solo da E_k

$$U = \langle E_k \rangle + \frac{1}{2} k T$$

Le misure sperimentali mostrano risultati dipendenti dalle molecole, con valori approx $C_v \approx \frac{7}{2} R$

* Qs risultati rispondono in parte alla critica di Mach - Ostwald del modello: modello non necessario ("notik") perche' incapace di previsioni ottenute rispetto alle termodinamiche -

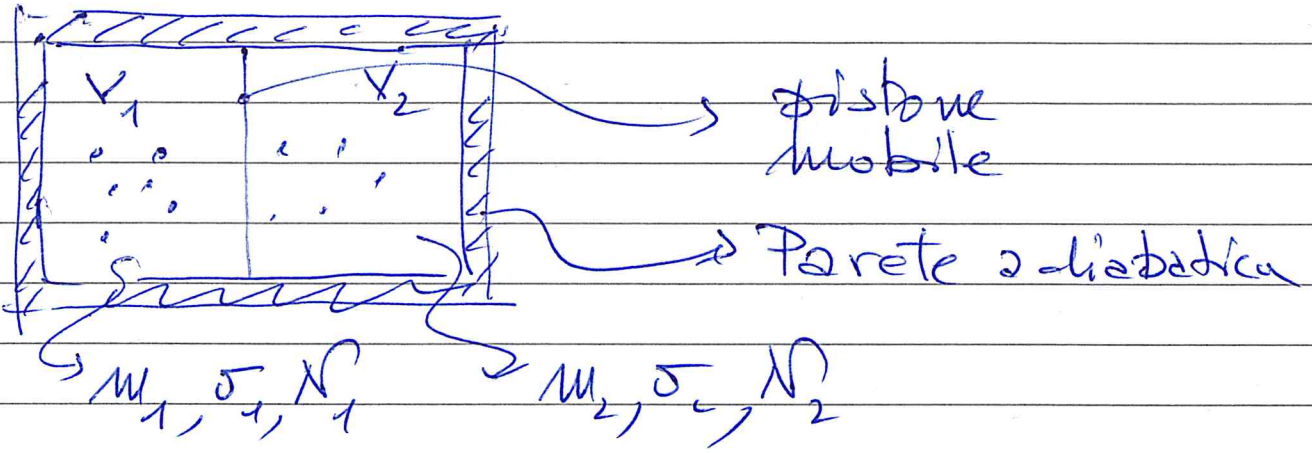
* Verifica definitiva: moto browniano

- Moto di oggetti in sospensione dovuto a urti con molecole in equilibrio termico
- Interpretazione Einstein (1905)
 - molecole in sospensione "grosse" -> poco movim. e urti bilanciati in media in tutte le direzioni
 - molecole piccole -> moto casuale evidente

-> se $N \rightarrow \infty$ (urti continui) moto browniano assente
-> Dim. convincente dell'ipotesi atomica e metodo per la misura di NA

Equilibrio termodinamico

x Sistema con due gas, separati da una parete mobile - , isolato dall'esterno



Eq. meccanico ^(Microscopico) $P_1 = P_2$ implica

$$\frac{N_1}{V_1} \left\langle \frac{1}{2} m \sigma_1^2 \right\rangle = \frac{N_2}{V_2} \left\langle \frac{1}{2} m \sigma_2^2 \right\rangle,$$

cioè non comporta l'identità delle energie cinetiche nei due comparti, ossia non implica equilibrio meccanico microscopico (neppure in media)

Per definizione di Temperatura in condizioni di equilibrio termodinamico $T_1 = T_2$

Poiché $\langle \mathbb{E}_k \rangle \div T$, le condizioni di equilibrio termodinamico impone una relazione tra $\langle \mathbb{E}_k \rangle$ nei due comparti

* Se $T_1 \neq T_2$ e $\langle m_1 v_1^2 \rangle \neq \langle m_2 v_2^2 \rangle$, gli urti sulle pareti del contenitore non sono bilanciati in media

\Rightarrow trasferim. di energia al pistone

\Rightarrow transf. di energia dal gas a T maggiore al gas a T minore

* La discussione quantitativa è complicata ma intuitivamente si capisce. Analizziamo un sistema più semplice per ~~capire~~ trovare una relazione quantitativa

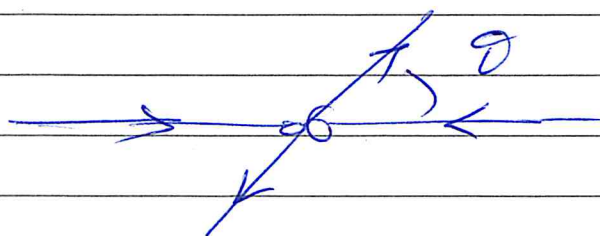
MISCELA DI GAS NELLO STESSO CONTENITORE: $m_1 \neq m_2$

* Descrizione qualitativa di caso limite:

$v_1 = 0$, $v_2 \neq 0 \rightarrow$ non può perdersi
 Per urti v_1 cresce e v_2 dovrà diminuire

* All'equilibrio possiamo immaginare che gli urti elastici tra molecole avvengano con diffezioni in direzione casuale. Tutte le direzioni sono equiprobabili \rightarrow

La rappresentazione di una collisione nel CdM appare così:



θ ha distribuzione uniforme

* Scegliamo come riferimento il contenitore ^{fisso} e siano \vec{v}_1 e \vec{v}_2 le velocità di m_1 e m_2 rispetto al rif. fisso.

$$\vec{v}_{CM} = \frac{m_1 \vec{v}_1 + m_2 \vec{v}_2}{m_1 + m_2} \quad \text{v. del CM}$$

$$\vec{w} = \vec{v}_1 - \vec{v}_2 \quad \text{vel. relativa}$$

* dopo l'urto \vec{v}_{CM} è inalterato (l'urto è dovuto a forze interne), mentre la velocità relativa \vec{w} è in una direzione casuale rispetto a \vec{v}_{CM} (tutte le direzioni sono equiprobabili nel CM).

Il prodotto scalare $\vec{w} \cdot \vec{v}_{CM} = w v_{CM} \cos \theta$ campiona tutti i valori di $\cos \theta$ tra -1 e 1 con la medesima probabilità.

* In media su molti urti $\langle \vec{w} \cdot \vec{v}_{CM} \rangle = 0$ (poiché $\langle \cos \theta \rangle = 0$)

Calcoliamo in modo esplicito

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

Per ipotesi di miscela di gas ideali studiare la direzione relativa di m_1 rispetto a m_2 e' completamente casuale
 Dunque $\langle \vec{v}_1 \cdot \vec{v}_2 \rangle = v_1 v_2 \langle \cos \theta \rangle = 0$

Ne consegue:

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

$$0 = \frac{\langle m_1 v_1^2 \rangle - \langle m_2 v_2^2 \rangle}{m_1 + m_2}$$

Ossia $\langle m_1 v_1^2 \rangle = \langle m_2 v_2^2 \rangle$

→ In condizioni di equilibrio (urti equiprobabili in tutte le direzioni) le due specie hanno la medesima energia cinetica
 → medesima temperatura

Nel caso del pistone - Eq. 2 richiede che il pistone abbia $\langle E_K \rangle = \langle \frac{1}{2} m_1 v_1^2 \rangle$ e $\langle E_K \rangle = \langle \frac{1}{2} m_2 v_2^2 \rangle$ e equilibri a SX

Affinchè tutto sia in equilibrio, le $\langle E_K \rangle$ nei due comparti devono essere uguali

(*) si può pensare a urti tra molecole e parete come urti con la sfera

Dalton, Nel caso di miscela possiamo scrivere:

$$U = \langle E_K^{\text{TOT}} \rangle = N_1 \langle E_{K,1} \rangle + N_2 \langle E_{K,2} \rangle \\ = (N_1 + N_2) \langle E_K \rangle$$

dove $\langle E_K \rangle \equiv \langle E_{K,1} \rangle = \langle E_{K,2} \rangle$ all'equilibrio

Per gas monoatomici:

$$pV = \frac{2}{3} U = \frac{2}{3} (N_1 + N_2) \langle E_K \rangle$$

$$pV = (N_1 + N_2) kT \quad \text{Dalton}$$

Ideale polatomico:

Per gas generico $\langle E_K \rangle = C_V T$, $U = C_V T = \left(\frac{C_V}{R}\right) RT$

e pV dipende da $\frac{2}{3} C_V$ in modo da cancellare i termini

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

Abbiamo trovato: $pV = \frac{2}{3} U \equiv \frac{R}{C_V} U$ per monoatomici

Se biatomici, equi partizion $\rightarrow 4$ dell'energia sulla componente $\langle \sigma_x^2 \rangle$, e avremo $\frac{5}{3}$ trovato

$$pV = \frac{2}{5} U = \frac{R}{C_V} U = \left(\frac{4 - C_V}{C_V}\right) U = (\gamma - 1) U$$

$$U = \left(\frac{C_V}{R}\right) RT = \frac{1}{\gamma - 1} RT \Rightarrow p_i V = (\gamma - 1) N_i \langle E_K \rangle = (\gamma - 1) N_i \frac{1}{2} kT$$

Velocita' delle molecole e velocita' del suono

① $\langle E_k \rangle = \frac{3}{2} kT \implies$

$$\sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{N_A m}}$$
$$= \sqrt{\frac{3RT}{A}}$$

Qs velocita' sono molto vicine alle velocita' del suono nel gas \implies la propagazione della perturbazione e' legata agli urti tra molecole che avvengono con tempi scala legati alla velocita' con cui si muovono le molecole

② In modo quantitativo per v_{suono} si ottiene:

$$v_s \sqrt{\frac{\beta}{\rho}} = \left[\frac{\text{proprietà elastica}}{\text{proprietà cinematica}} \right]^{1/2}$$

dove β e' definito da $\Delta p = \beta \frac{\Delta V}{V}$, coeff di compressione

Per espansione adiabatica (compressioni/espansioni piu' rapide dei meccanismi di scambio di calore)

$$pV^\gamma = c \implies p = cV^{-\gamma}$$
$$\frac{dp}{dV} = -\gamma cV^{-\gamma-1} = -\gamma pV^{-1}$$

da cui $\frac{\Delta p}{p} = -\gamma \frac{\Delta V}{V} \implies \boxed{\beta = \gamma p}$

$$v_s = \sqrt{\frac{\gamma p}{\rho}} = \sqrt{\frac{\gamma RT}{A}} \approx \sqrt{\langle v^2 \rangle}$$