



Appunti di Fisica _I Secondo semestre

Termodinamica Il lato microscopico Cenni di teoria cinetica dei gas

Sommario

Gas Perfetti.....	1
Rappresentazione.....	2
Modello di Gas perfetto.....	3
E la velocità come si distribuisce?.....	4
Distribuzione delle velocità.....	5
Ma ecco che cosa ci dice la (6) ?	6
La temperatura.....	7
E se le particelle non fossero poi così tanto piccole.	7
Teorema di equi-ripartizione dell'energia.....	7
Gas Reali.....	8

Gas Perfetti

L'equazione di stato

$$1) \quad PV=nRT$$

vale per i così detti gas "perfetti"; gli altri gas quelli reali, obbediscono a questa legge se sono a bassa pressione ed alta temperatura. D'altra parte i grandi ricercatori del passato, e anche quelli di oggi, non avevano certamente i gas perfetti a disposizione, ma si accontentavano di sistemi reali che in opportune intervalli di temperatura e pressione potevano considerarsi quasi gas perfetti.

Per esempio il vapore d'acqua (molecole di H_2O) che ad alta temperatura è quasi un gas, quando si raffredda diventa acqua e cioè passa dalla fase gassosa alla fase liquida; c'è un passaggio di stato che non segue certamente la legge su scritta! e poi nella fase liquida l'acqua diventa quasi incompressibile, tanto che pur raddoppiando la pressione, il volume non si dimezza? anzi non fa una piega!? resta quasi costante.

Per le sostanze reali in effetti si sanno scrivere/disegnare le funzioni graficamente che sostituiscono la (1), ma per il momento non ne parlo.

Per un gas che obbedisce alla (1) bastano due variabili per descriverne lo stato; ma cosa è questo benedetto "stato"?

Stati macroscopici e microscopici

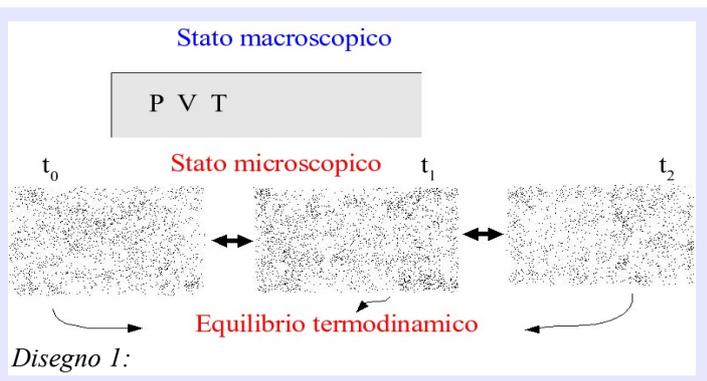
Lo stato può essere **microscopico** o **macroscopico**. Quello macroscopico è quello a cui abbiamo accennato fino ad ora e coincide con lo stato che noi riusciamo a percepire in termini di Volume, Pressione e Temperatura. Questo stato macroscopico è determinato



comunque dallo stato dei singoli corpuscoli formanti il sistema in esame e cioè dal loro stato microscopico.

Quello microscopico (cioè l'insieme delle posizione e velocità di ciascuna molecola) resta sconosciuto, ma in verità poco ci importa sapere tutti i dettagli! ed in effetti lo stato microscopico corrisponde a fare una *fotografia ideale* delle posizioni e velocità (nella fotografia per ogni particella dovrebbe apparire anche un vettore che indica la direzione di moto e l'intensità della velocità!) di tutte le particelle, ma un attimo dopo le posizioni sono cambiate e a causa dei frequenti urti anche le velocità sono alterate!?. Una nuova fotografia non coincide più con la prima. Eppure se vista da lontano avremo sensazioni visive simili per le due foto scattate in tempi diversi?.

Per esempio la lunghezza media dei vettori velocità non apparirà gran che cambiata! E ancora...., la densità media di popolazione nelle varie zone corrispondenti delle due foto sono simili, il numero di particelle



che stanno per urtare sulle pareti è praticamente lo stesso nelle due foto, così il numero di quelle che per esempio vanno verso destra non differisce da una foto all'altra? Voglio dire se non guardi i particolari e ti soffermi ai fatti generali non trovi differenze significative. Di stati microscopici così ce ne sono infiniti, tutti differenti, ma mediamente simili. Sono proprio questi gli stati microscopici che in continua trasformazione dall'uno, all'altro sono visti come un unico stato macroscopico a Volume, Pressione e Temperatura fissata.

Quando parlo di "equilibrio termodinamico" parlo proprio di uno stato di V,P,T fissati, in cui il sistema microscopico si evolve in configurazioni spazio-dinamiche che se fotografate, generano infinite fotografie noiosamente simili tra loro!!

Rappresentazione

Dunque la funzione di stato di un sistema in un equilibrio termico è data da $PV = nRT$.

Come rappresentarla su di un foglio?

La (1) è una equazione di una superficie nello spazio a tre dimensioni V,P,T; è infatti l'insieme dei punti che soddisfano alle relazione $PV - nRT = 0$.

Per rappresentarla su di un foglio immagina di tagliare quella superficie con piani paralleli al piano PV (piano di Clapeyron), cioè piani a temperatura costante. Quello che ottieni sono una famiglia di iperbole che corrispondono alle equazioni $PV = nrT_i$ dove T_i è la coordinata temperature che hai scelto per tagliare la tua superficie . Naturalmente avresti potuto anche scegliere piani a P o V

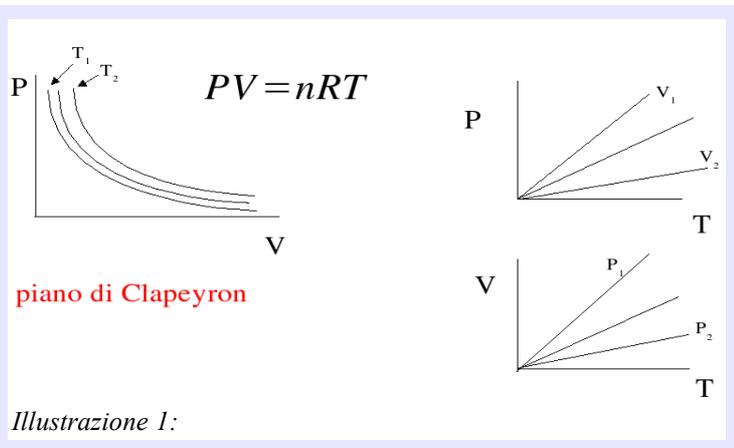


Illustrazione 1:



costanti; avresti ottenuto una serie di rette in P,T o V,T che ti avrebbero ricordato la legge di Gay_Lussac.

Modello di Gas perfetto

Prima di continuare credo sia meglio discutere un modellino di gas ideale o "perfetto", perché a me sembra che abbiamo già più volte parlato di gas perfetto senza in verità sapere cosa sia.

Il nostro gas "ideale" è formato da tante palline o particelle (o molecole) infinitesime e di massa m ; quasi punti geometrici senza dimensioni! così dovrebbero essere se vogliamo dar qualche senso alla storia della temperatura a volume zero?. ma è solo una estrapolazione poiché il volume 'zero' non ha senso !.

Queste palline interagiscono solo quando si urtano direttamente (per urtarsi dovranno pure avere una minima dimensione! ma la supporremo estremamente piccola) mentre, quando sono separate, si ignorano poiché supponiamo che tra loro non ci siano forze che agiscono a distanza come nel caso delle particelle cariche.

Le nostre palline si muovono in ogni direzione e proprio per la mancanza di forze tra loro viaggiano su linee rette, (trascuriamo anche la gravità che pur alterando le traiettorie come fa con i sassi tirati in aria: le traiettorie si alterano, negli intervalli di tempo tra un urto e l'altro, di così tanto poco che possiamo "fregarcene"? e comunque non è difficile immaginare di essere lassù in cielo dove la gravità è inesistente).

In uno spazio chiuso e superaffollato ogni particella cammina libera solo per poco, prima o poi finisce con lo sbattere contro una parete o con l'urtare una sua compagna, termina la sua corsa libera e ne inizia un'altra in altra direzione e con diversa velocità.

Negli urti le due particelle cambiano direzione e si trasferiscono energia cinetica, ma la loro energia totale si mantiene! Sono urti elastici, proprio come fanno le palle da biliardo!; per esempio una palla inizialmente ferma viene colpita, si mette in moto, mentre la prima rallentata cambia direzione. L'energia cinetica totale delle due palle è la stessa prima e dopo l'urto. Purtroppo l'attrito con il panno del biliardo falsa i conti, ma immaginati come dovrebbero andare le cose senza attrito, magari nel vuoto assoluto e senza aria e lontano dalla terra dove non c'è "manco" la gravità!

Ma c'è di più? l'energia della prima particella è diminuita, quella della seconda particella, inizialmente ferma, è aumentata, così che alla fine l'energia è ridistribuita più democraticamente tra le due palle..... e questo accade in tutti gli urti, così che alla fine c'è una tendenza ad uniformare le velocità (tecnicamente si dice che si tende ad un equilibrio termodinamico).

Non ho parlato di energia potenziale poiché il nostro sistema "gas super semplice" è fatto di particelle che interagiscono solo quando si urtano e l'energia potenziale entra in gioco quando ci sono forze che si fanno sentire a distanza. Il potenziale descrive proprio l'energia immagazzinata nel sistema per una configurazione di distanze relative (come per esempio nel caso delle particelle cariche che si respingono o si attraggono?. ma qui sono tutte particelle neutre? menomale! Per un gas reale l'approssimazione è abbastanza buona finché non si scende, diminuendo il volume o aumentando la pressione, a distanze molecolari paragonabili alle dimensioni delle molecole e lì?.. accade di tutto, per esempio si cambia di fase, come dal vapore all'acqua o dal liquido al solido?.)

Urta e ri-urta le particelle si trasferiscono continuamente energia e modificano la loro direzione di moto.



Se alcune particelle hanno inizialmente una energia altissima dopo poco tempo, urtando con le altre si degradano in energia distribuendola a destra ed a manca in piccole quantità fino a dimenticare la loro origine energetica e a rientrare nello standard comune; uno stato in cui l'energia delle particelle si addensa attorno al valore della energia cinetica media. Immaginerai che gli infiniti urti fanno dimenticare anche la direzione iniziale e quindi ogni particella andrà per i fatti propri ignorando tutte le altre (forse anche troppo? dato che prima o poi si urtano di nuovo). Così queste infinite palline che si muovono in tutte le direzioni dello spazio raggiungono una distribuzione delle direzioni di moto *isotropa*, cioè ogni direzione è ugualmente popolata ($dn/d\Omega = \text{Costante}$), mentre il volume a disposizione viene riempito uniformemente, dato che le nostre palline non si lasciano scappare gli eventuali spazi meno popolati; qui ci si precipitano più facilmente perché sono meno frenate dagli urti!) alla fine potrai parlare di una densità di particelle costante su tutto il volume.

Quando l'energia è ben distribuita "democraticamente" tra le palline, le direzioni delle traiettorie sono distribuite "isotropicamente" e la densità è costante su tutto il volume, allora si parla veramente di stato in *equilibrio termodinamico* (e qui che prende significato il termine dinamico!).

Quindi abbiamo il nostro modellino: un gas costituito da particelle o sferette eccitate, che stanno in un volume fissato, lo riempiono uniformemente, urtano con la pareti esterne, con gli ostacoli interni e tra loro e viaggiano tra un urto e il successivo (*cammino libero medio*) senza fare una piega! L'energia totale è distribuita tra tutte le palline in modo più o meno "democratico"? direi un caos tanto mediato, uniforme etcc. che rasenta la noia (le foto di prima)!

E la velocità come si distribuisce?

In effetti potremmo partire da quelle nostre fotografie (con vettori delle velocità) immaginarie scattate su di un sistema in uno stato all'equilibrio e disegnare, raggruppando le particelle che hanno il modulo della velocità simile entro un certo intervallo; tanti istogrammi della velocità quante sono le foto a nostra disposizione.

Mi aspetto di scoprire istogrammi simili, proprio perché, pur cambiano lo stato microscopico tra una foto e l'altra, la distribuzione delle velocità alla fine non può, né deve cambiare apprezzabilmente. (Se così non fosse potrei definire un'altra variabile di stato per distinguere momenti diversi all'interno dello stesso stato macroscopico? andrei contro l'ipotesi di essere in uno stato di equilibrio)

Allora si dirà, *statisticamente parlando*, che il numero di particelle di data velocità, o di data energia rimane lo stesso da un istante all'altro entro l'errore statistico; ovvero se in una foto trovi 'n' particelle tra 1000 e 1100 m/sec, in quella scattata in un altro istante troverai un numero di particelle che differisce dal primo all'incirca meno di \sqrt{n} .

Percentualmente la variazione è \sqrt{n}/n che va velocemente a zero con n grande; per un milione di particelle la variazione è meno del per-mille!

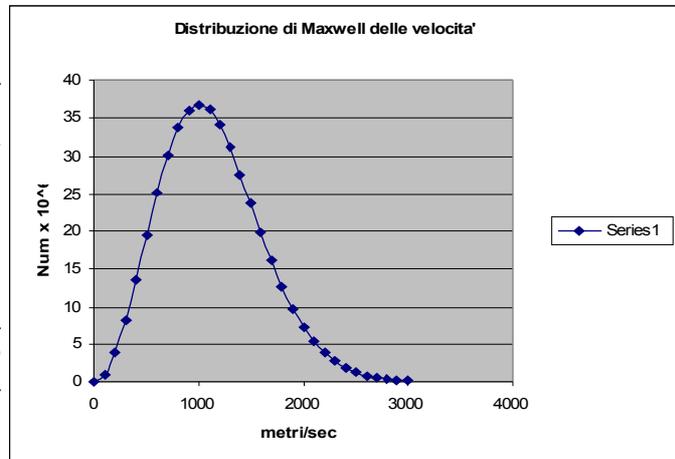
Se la densità delle particelle di una data velocità non cambia nel tempo deve esistere una forma tipica o una distribuzione generale di v che indicherò con $p(n)$.

Ma come è fatta?



Distribuzione delle velocità

Ci interessa conoscere questa benedetta distribuzione per calcolare il valore medio del modulo della velocità o dell'energia delle particelle. E per noi, fortunatamente, ci ha pensato il sig. Maxwell che ha misurato v inventando esperimenti per l'epoca raffinatissimi. Egli ha dimostrato che, in un gas perfetto a temperatura T (in Kelvin), la distribuzione (o densità) del modulo della velocità è ben descritto dalla seguente relazione:



$$2) \quad \rho(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi K T} \right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2KT}$$

dove $K = R/N_A$ detta costante di Boltzman e T è la temperatura del sistema in gradi Kelvin.

A parte le costanti, la densità cresce all'inizio con v^2 , mentre poi diminuisce velocemente a causa dell'esponenziale che dipende pure da v^2 . Vedi la figura, quella è la forma caratteristica della così detta distribuzione maxwell-iana delle velocità.

Nota questa legge, possiamo calcolare il numero assoluto di molecole Δn_v che hanno la velocità compresa tra v e $v+dv$ nel tuo campione di gas. Devi però conoscere il numero totale di particelle nel tuo gas, ma ciò è facile se sai quante moli 'n' di gas hai a disposizione (in effetti ti basta il peso).

Così con il numero di Avogadro ed il numero di moli calcoli $N = n N_a$ il numero delle molecole o 'palline' e poi sfruttando la (2) hai il numero assoluto cercato per un fissato intervallo di velocità:

$$3) \quad \Delta n_v = N \rho(v)dv \quad \text{ed il gioco è fatto!}$$

Con questa informazione valuti i valori medi di v e v^2 (ma il calcolo pur semplice non importa, per il momento, che tu perda tempo a farlo .):

$$4) \quad \bar{v} = \frac{1}{N} \int v \Delta n_v = \int v \rho(v) dv = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

e poi

$$5) \quad \overline{v^2} = \frac{1}{N} \int v^2 \Delta n_v = \int v^2 \rho(v) dv = \frac{3kT}{m}$$



(Nota che la *velocità vettoriale media* sarà sempre zero; le molecole che vanno in una direzione, vista l'isotropia, si compensano con quelle che vanno nella direzione opposta.)

La velocità assoluta media e la velocità quadratica media, ambedue dipendono, come vedi dalla temperatura e vista la funzione integranda che dipende da T non poteva che essere così.

In particolare ci interessa la (5), cioè il legame tra la temperatura e la velocità quadratica media poiché da questa si ricava, moltiplicando a destra e a sinistra per $m/2$, il legame tra T e l'energia cinetica media di traslazione:

$$6) \quad \bar{E}_c = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} kT$$

Alla temperatura ambiente (300° K) l'energia cinetica media vale circa 6.21×10^{-21} Joule; è un valore spaventosamente piccolo!

Ma ecco che cosa ci dice la (6) ?

La temperatura è una misura della energia cinetica media di traslazione delle particelle del nostro gas.

Quindi per esempio segue la seguente importante definizione

La temperatura dello zero assoluto corrisponde ad uno stato in cui tutte le molecole sono ferme.

La (6) può essere anche interpretata come una nuova definizione della temperatura.....

Ora, finalmente, sappiamo che vuol dire misurare la temperatura! Se essa raddoppia, l'energia cinetica media, in un gas perfetto, raddoppia e se sai le moli di gas che hai nel tuo contenitore, sei in grado di calcolare l'energia cinetica totale del tuo gas! Al solito qui entra il numero di Avogadro; per esempio, per una mole a temperatura ambiente ($300^{\text{K}} \approx 25^{\circ}$) avrai

$$N_a \frac{3}{2} kT = 3739 \text{ Joule} \quad \text{con } k = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ JT}^{-1} \quad \text{e} \quad N_a = 6.0221 \cdot 10^{26}$$

di energia distribuita tra le particelle che si agitano nel contenitore e non per nulla, quando si parla del moto delle molecole, si usa dire *agitazione termica*.

Anche nel caso dei solidi o dei liquidi, la temperatura è una misura della agitazione termica degli atomi o molecole. Qui si parla piuttosto di *vibrazioni* poiché le particelle che costituiscono un solido od anche un liquido non sono così libere di muoversi e quindi sono costrette a vibrare attorno a posizioni più o meno fisse.

Più vibrano, più grande è la loro energia cinetica, più alta è la temperatura? e se essa cresce troppo, i legami si rompono e si passa da uno stato solido ad uno liquido o gassoso (di nuovo: cambiamento di fase). E lì, la temperatura del corpo *resta costante* per tutto il periodo del cambiamento di fase. Prendete, per esempio, un pezzo di ghiaccio e posatolo sul tavolo fuori dal frigo. Il ghiaccio, scaldato (come dire lavoro "disordinato"; vedi cap. 26) dall'aria circostante che picchia continuamente sulla sua superficie, fonde, ma non aumenta la sua temperatura poiché sfrutta l'energia ricevuta per rompere i legami tra le molecole dell'acqua.



La temperatura

La temperatura che misura il termometro in equilibrio termico con il sistema, è definita come *la proprietà comune di tutti i corpi che sono in equilibrio termico fra di loro*, poiché l'esperienza dimostra che l'equilibrio termico tra corpi è una relazione di equivalenza (Principio 0).

Qui potremmo prendere come *definizione della temperatura la relazione 6)* che mette in relazione la energia cinetica media di traslazione proprio con la temperatura del sistema.

Ricordare quanto abbiamo discusso nel capitolo 28) accennando all'origine microscopica della pressione; abbiamo scoperto, per via statistica, una relazione 28.6 che lega la pressione ed il volume alla energia cinetica di traslazione delle particelle del gas.

$$7) \quad PV = \frac{2}{3} N \bar{E}_c$$

che confrontata con l'equazione di stato $VP = NkT$ (29.3) porta a

$$8) \quad \bar{E}_c = \frac{3}{2} kT$$

che corrisponde esattamente all'energia cinetica media che abbiamo ritrovato, (Maxwell) nel paragrafo precedente, vedi la 6). Solo che adesso la relazione 29.3 è certamente più chiara.

E se le particelle non fossero poi così tanto piccole.

Nel nostro modello super semplice, non si è considerato che negli urti le particelle possono anche mettersi a ruotare su di loro stesse; avevamo supposto le particelle tanto piccole da immaginarle senza dimensioni. Ma se sono estese possono anche girare e quindi aver *energia di rotazione*. L'energia totale quando si distribuisce deve tener conto anche di questi nuovi gradi di libertà. Questo si scopre bene quando si studiano i gas reali, piuttosto che i gas perfetti!

C'è addirittura un teorema di Boltzmann che stabilisce la ripartizione dell'energia tra i diversi gradi di libertà!

Teorema di equi-ripartizione dell'energia

Nota: ci sono gas con molecole biatomiche, O_2, H_2 , che hanno $3+2 = 5$ gradi di libertà.

Il teorema afferma che *se due sistemi sono all'equilibrio termico fra di loro, l'energia cinetica, quella di traslazione + rotazione, è proporzionale al numero di gradi di libertà delle molecole.*

Come dire che due sistemi alla stessa temperatura, anche se hanno lo stesso numero di molecole, *non* hanno la stessa energia totale come deriverebbe dal modellino del gas perfetto, ma hanno una energia totale che tiene conto dei gradi di libertà in più, nel caso di molecole non puntiformi.



L'energia cinetica media che entra nella 7), come abbiamo sempre ricordato, è solo quella che corrisponde ai tre gradi di traslazione della molecola, indipendentemente dalla sua complessità interna. Quindi l'*energia cinetica media di traslazione*, se la temperatura è fissata, a parità di V e P, è la stessa per tutte le molecole, non dipende dal gas e di qui *la validità ed l'unicità della equazione di stato 8)*.

Resta anche fissata la *costante di proporzionalità tra energia cinetica e grado di libertà che risulta ad una data temperatura T pari a 1/2 kT*, visto il fattore 3 che interviene nella 6).

Quindi mentre l'energia totale di una mole di gas monoatomico è $N_a \cdot 3 \cdot 1/2 kT$, quella di un gas biatomico con 5 gradi di libertà è $N_a \cdot 5 \cdot 1/2 kT$.

E con questo abbiamo fatto un altro passo verso la comprensione della temperatura. Essa adesso ha una dignità tutta sua, è un parametro macroscopico che la dice lunga sul comportamento microscopico energetico delle particelle.

Gas Reali

Nella vita comune abbiamo a che fare più che con i gas, con fluidi le cui caratteristiche spesso sono lontane da quelle di un gas ideale. L'equazione di stato sin qui discussa, anche negli aspetti microscopici non è sempre valida, d'altra parte van der Waals (1873) ha proposto una equazione di stato semi empirica, ma più realistica che descrive in modo accettabile il gas reale anche in prossimità dei punti di transizione gas-liquido.

9)

$$\left(P + a \frac{n^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

dove i parametri hanno il seguente significato:

- a dipende dalle forze attrattive di interazione
- b è detto il covolume per unità di mole del gas

e vediamo di capire meglio il significato di questi due parametri con metodi statistici.

Van der Waals

La spiegazione classica di questa formula empirica si basa sul teorema del Viriale e prevede qualche conto che troverai in una dispensa a parte. Qui riporto una spiegazione approssimata, ma più intuitiva.

Partiamo dalla equazione ottenuta per via statistica, la 7),

$$10) \quad PV = \frac{2}{3} N \bar{E}_c$$

che deve essere corretta per tener conto del nostro gas reale. Sono due le correzioni e ambedue riguardano il calcolo della pressione.

La pressione è proporzionale agli urti tra le varie particelle. Se pensate le particelle o molecole di raggio r, si urteranno solo quando il braccio o il parametro d'urto delle due "palline" che viaggiano l'una contro l'altra è minore di 2r. Si capisce quindi, che se il cammino libero medio tra due urti è determinato da $\lambda = 1/(\sqrt{2}N\pi 4r^2)$, cioè inversamente proporzionale alla densità N delle molecole e alla sezione trasversale d'urto, la pressione, che va come la frequenza degli urti, sarà inversamente proporzionale a λ .



Questo nel caso ideale, ma nel caso reale le molecole hanno un raggio r che tende a diminuire il cammino libero medio e perciò la pressione P' corretta sarà $P' = P\lambda/(\lambda-r)$ un po' superiore a quella teorica e la 10) diventa dopo un po' di algebra

$$11) \quad P' = \frac{2}{3} N \overline{E}_c \frac{1}{(V - 2N \pi 4r^3)} = \frac{2}{3} N \overline{E}_c \frac{1}{(V - nb)}$$

dove b è il "covolume" per mole.

Poi nelle immediate vicinanze delle pareti le molecole risentono di una *forza di attrazione* verso l'interno che di fatto diminuisce la pressione esercitata di una quantità proporzionale alla densità n/V (numero di moli sul volume) e al numero degli urti ancora proporzionale a n/V , ovvero

$P = P' - a n^2/V^2$ che sostituito in 11) porta a

$$\left(P + a \frac{n^2}{V^2}\right)(V - nb) = \frac{2}{3} N \overline{E}_c$$

e sfruttando il teorema della equi-ripartizione dell'energia cinetica si arriva alla equazione (9) di Van der Waals.

Questa relazione è una ottima approssimazione della realtà, ma certamente non è perfetta.