Approfondimenti

Rinaldo Rui

ultima revisione:
27 aprile 2024

1 Sistemi Termodinamici

1.4 Lezione #4

1.4.2 Teoria cinetica dei gas

Il metodo statistico consiste nel definire un modello fisico-matematico, con alcune condizioni iniziali che definiscono il sistema da studiare, e generalmente soggetto ad alcune necessarie semplificazioni che consentano una descrizione comprensibile e soprattutto la possibilità di ottenere delle predizioni quantitative.

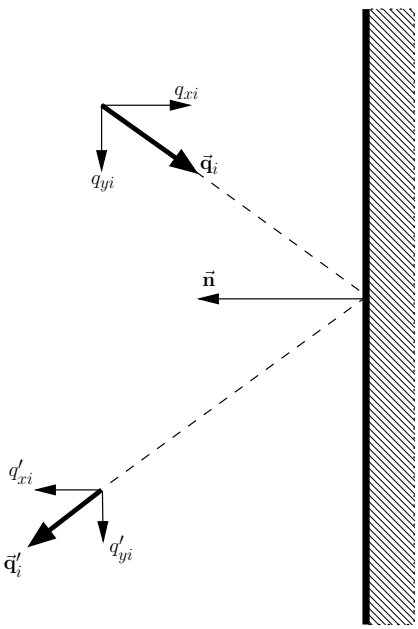

Figura 1: Urto elastico di una particella contro una parete ideale

Prendiamo in considerazione un gas composto da N particelle racchiuse in un contenitore di forma cubica di lato L e volume $V = L^3$. Imponiamo le seguenti condizioni:

a) le particelle sono identiche ed indistinguibili,
b) le pareti hanno massa infinita,
c) ogni urto è istantaneo e perfettamente elastico,
d) le pareti sono lisce,
e) le particelle sono puntiformi.

La particella *i-esima* urta contro la parete yz [fig. 1]. In base alle condizioni suddette, l'urto dà luogo ad una riflessione geometrica: l'impulso esercitato dalla particella sulla parete è dato dalla differenza della quantità di moto (o *momento*) prima e dopo l'urto, vale

$$\vec{I}_i = \Delta\vec{q}_i = \vec{q}'_i - \vec{q}_i$$

Dalla figura si osserva come l'unica componente della quantità di moto che varia sia quella lungo l'asse x; cambia solo il verso, mentre direzione e modulo

rimangono costanti. Pertanto

$$q'_{yi} = q_{yi} \quad , \quad q'_{zi} = q_{zi} \quad , \quad q'_{xi} = -q_{xi}$$

e quindi

$$\Delta q_{xi} = -q_{xi} - q_{xi} = -2q_{xi}$$

Sia v_{xi} la velocità della particella i-esima lungo l'asse x, facciamo le seguenti ipotesi:
f) la particella i-esima non urta altre particelle durante il cammino, ovvero gli eventuali urti sono perfettamente elastici,
g) non vi è interazione (attrazione o repulsione) tra le particelle del gas che possa variarne il percorso rispetto ad una direzione geometrica definita dal solo urto sulla parete.
Dopo un tempo $t = 2L/v_{xi}$ essa ritornerà a colpire la parete, e pertanto il numero di urti nell'intervallo di tempo Δt sarà:

$$n = \frac{\Delta t}{2L/v_{xi}}$$

Il modulo dell'impulso esercitato sulla parete yz dalla particella i-esima nel tempo Δt sarà dato da

$$I_{xi} = n\Delta q_{xi} = 2q_{xi}\frac{\Delta t}{2L/v_{xi}} = \frac{q_{xi}v_{xi}}{L}\Delta t$$

Il modulo dell'impulso esercitato dall'insieme di tutte le particelle vale

$$I_x = \sum_{i=1}^{N} I_{xi} = \frac{\Delta t}{L}\sum_{i=1}^{N} q_{xi}v_{xi}$$

Il teorema dell'impulso afferma che

$$\vec{I} = \int_{\Delta t} \vec{F}(t)dt \longrightarrow I_x = \langle F_x \rangle \Delta t$$

nell'ipotesi di una forza media $\langle F_x \rangle$ costante esercitata sulla parete yz. Pertanto

$$\langle F_x \rangle = \frac{I_x}{\Delta t} = \frac{1}{L}\sum_{i=1}^{N} q_{xi}v_{xi} = \frac{N}{L}\left(\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} q_{xi}v_{xi}\right) = \frac{N}{L}\langle q_x v_x \rangle$$

avendo definito $\langle q_x v_x \rangle$ il valore medio del prodotto tra la quantità di moto e la velocità lungo l'asse x. La pressione p esercitata sulla parete risulta infine

$$p = \frac{\langle F_x \rangle}{L^2} = \frac{N}{V}\langle q_x v_x \rangle$$

Ma cos'è il prodotto $\langle q_x v_x \rangle$? Partiamo dalla definizione di prodotto scalare per la particella *i-esima*

$$\vec{q}_i \cdot \vec{v}_i = q_i v_i \cos\theta_i = q_{xi}v_{xi} + q_{yi}v_{yi} + q_{zi}v_{zi}$$

ma nel nostro caso $\vec{q}_i$ e $\vec{v}_i$ hanno per definizione stessa direzione e verso e quindi $\vec{q}_i \cdot \vec{v}_i = q_i v_i$. Mediando su tutte le particelle

$$\begin{aligned}
\langle qv \rangle &= \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} q_i v_i \\
&= \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} (q_{xi}v_{xi} + q_{yi}v_{yi} + q_{zi}v_{zi}) \\
&= \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} q_{xi}v_{xi} + \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} q_{yi}v_{yi} + \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} q_{zi}v_{zi} \\
&= \langle q_x v_x \rangle + \langle q_y v_y \rangle + \langle q_z v_z \rangle
\end{aligned}$$

Imponiamo ora ulteriori condizioni:
h) le particelle hanno una distribuzione uniforme nel volume,
i) si muovono isotropicamente, ovvero non vi sono direzioni privilegiate.
Questo implica che $\langle q_x v_x \rangle = \langle q_y v_y \rangle = \langle q_z v_z \rangle$, da cui

$$\langle qv \rangle = 3\langle q_x v_x \rangle$$

e si ottiene l'espressione generale per l'Equazione di Stato (EoS) di un sistema idrostatico

$$p = \frac{N}{3V}\langle qv \rangle$$

Analizziamo ora il caso del gas ideale. Le molecole hanno tutte la stessa massa m e velocità non relativistiche, per cui possiamo utilizzare le equazioni della meccanica classica (la quantità di moto $q = mv$) che sostituite nell'EoS danno il seguente risultato

$$p = \frac{N}{3V}\langle mv\ v \rangle = \frac{N}{3V} m\langle v^2 \rangle = \frac{2}{3}\frac{N\langle K \rangle}{V}$$

con $\langle K \rangle = \frac{1}{2}m\langle v^2 \rangle$ l'energia cinetica media di una molecola del gas perfetto. Il confronto con l'equazione di stato dei gas perfetti $pV = nRT = NkT$ porta al fondamentale risultato

$$\langle K \rangle = \frac{3}{2}kT$$

per cui l'energia cinetica media di una molecola è direttamente proporzionale alla temperatura del gas. Ne consegue che la temperatura di un sistema altri non è che una misura della **velocità quadratica media** [1] $v_{rms} = \sqrt{< v^2 >}$ delle molecole

$$v_{rms} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

[1] In generale il *valore quadratico medio* di una grandezza x è definito come

$$x_{rms} = \sqrt{\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} x_i^2}$$

ed il termine *rms* viene dall'inglese *root mean square*

Per il gas perfetto, infine, non essendoci interazioni tra le molecole, l'energia totale del sistema, che d'ora in poi chiameremo Energia Interna $U(T, V)$, coincide con la sola energia cinetica delle molecole

$$U(V,T) = N\langle K\rangle = \frac{3}{2}NkT = \frac{3}{2}nRT = U(T)$$

ed è, come appena visto, funzione lineare della sola temperatura. Ricaveremo lo stesso risultato in base ad un esperimento importante ed a considerazioni di sola termodinamica classica. Definiamo infine la densità di energia come l'Energia Interna per unità di volume $u = U/V$. Risulta

$$p = \frac{2}{3}\frac{N\langle K\rangle}{V} = \frac{2}{3}\frac{U}{V} = \frac{2}{3}u$$

Che cosa accade invece nel caso di un sistema in cui le particelle si muovono con velocità relativistica? Prendiamo in esame il caso limite, ovvero quello di un gas di fotoni, che non hanno massa, per cui l'energia cinetica è l'energia totale ed è legata alla quantità di moto dalla relazione $E = qc$ e la cui velocità è $v = c$. L'EoS diventa

$$p = \frac{N}{3V}\langle\frac{E}{c}\ c\rangle = \frac{1}{3}\frac{N\langle E\rangle}{V} = \frac{1}{3}u$$

Nel caso specifico della radiazione di corpo nero, in base a considerazioni della meccanica quantistica, che esulano dal nostro programma, la densità di energia risulta funzione della sola temperatura $u = u(T)$ e pertanto l'energia totale del sistema risulta proporzionale al volume.

Si può osservare come esista una relazione generale tra l'EoS e la densità di energia che vale

$$p = \frac{x}{3}u$$

con $E \propto q^x$, ma anche questa "è un'altra storia".

(Da qui in poi, solo dopo aver fatto il capitolo sull'entropia)

Relazione tra Energia Interna e Temperatura

L'Energia Interna di un gas ideale è funzione solo della temperatura $U(V,T) = U(T)$ [2]. Questo fatto, assieme all'espressione ricavata dalla teoria cinetica dei gas ideali

$$p = \frac{2U}{3V}$$

ci permette di ricavare l'espressione di $U(T)$ partendo dal I e II Principio della Termodinamica:

$$dU = TdS - p\ dV$$

[2] Vedremo più avanti che questo risultato si ottiene classicamente dall'osservazione sperimentale dell'espansione libera (Joule-Thomson) di un gas.

Deriviamo l'espressione rispetto al volume, mantenendo costante la temperatura:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$$

avendo utilizzato una delle relazioni di Maxwell

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

L'energia interna $U = U(T)$ per cui

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$$

da cui, utilizzando l'espressione per p trovata

$$T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p = T\frac{2}{3V}\frac{dU}{dT} - \frac{2U}{3V} = 0$$

ed infine

$$\frac{dU}{U} = \frac{dT}{T} \longrightarrow U(T) = aT$$

e sostituendo troviamo l'EoS del gas ideale [3]

$$p = \frac{2aT}{3V} \rightarrow pV = \frac{2a}{3}T$$

Nel caso di un gas di fotoni, qual è la relazione tra energia interna e temperatura? Partendo sempre dall'espressione di p ricavata dalla teoria cinetica (per i fotoni) e dal I Principio della Termodinamica:

$$dU = TdS - p\ dV$$

Deriviamo l'espressione rispetto al volume, mantenendo costante la temperatura:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$$

avendo utilizzato una delle relazioni di Maxwell

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

Per il gas di fotoni, come già accennato, la densità di energia interna dipende solo dalla temperatura, $u = u(T)$ e $U = Vu(T)$:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = u\left(\frac{\partial V}{\partial V}\right)_T = u$$

[3] Ricaveremo il valore di a quando andremo a definire i calori molari; troveremo proprio che $a = nc_V$ con $c_V = 3/2R$, il calore molare a volume costante per un gas monoatomico.

da cui

$$u = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p = T\frac{du}{3dT} - \frac{u}{3}$$

e quindi

$$\frac{du}{4u} = \frac{dT}{T} \longrightarrow u(T) = bT^4$$

e quindi l'EoS del gas di fotoni:

$$p = \frac{b}{3}T^4$$

Vedremo che l'irraggiamento ha una dipendenza proprio dalla quarta potenza della temperatura. Per completezza, vediamo come l'Energia Interna per un gas di fotoni aumenta linearmente con il volume del corpo

$$U(T,V) = Vu(T) = bVT^4$$

Possiamo fare un ulteriore passo e ricavare l'equazione che descrive le isoentropiche per i due casi. Infatti, sempre dal I e II PTD, ponendo $dS = 0$ si ottiene

$$dU = -pdV \to adT = -\frac{2aT}{3V}dV$$

continuando

$$\frac{dT}{T} + \frac{2}{3}\frac{dV}{V} = 0 \to TV^{2/3} = cost \to pV^{5/3} = cost$$

che è proprio l'equazione di Poisson per i gas ideali.

Nel caso del gas di fotoni, ragioniamo analogamente

$$d(bVT^4) = -\frac{bT^4}{3}dV \to bT^4dV + 4bVT^3dT = -\frac{bT^4}{3}dV$$

continuando

$$\frac{T}{3}dV + VdT = 0 \to VT^3 = cost \to p^3V^4 = cost$$