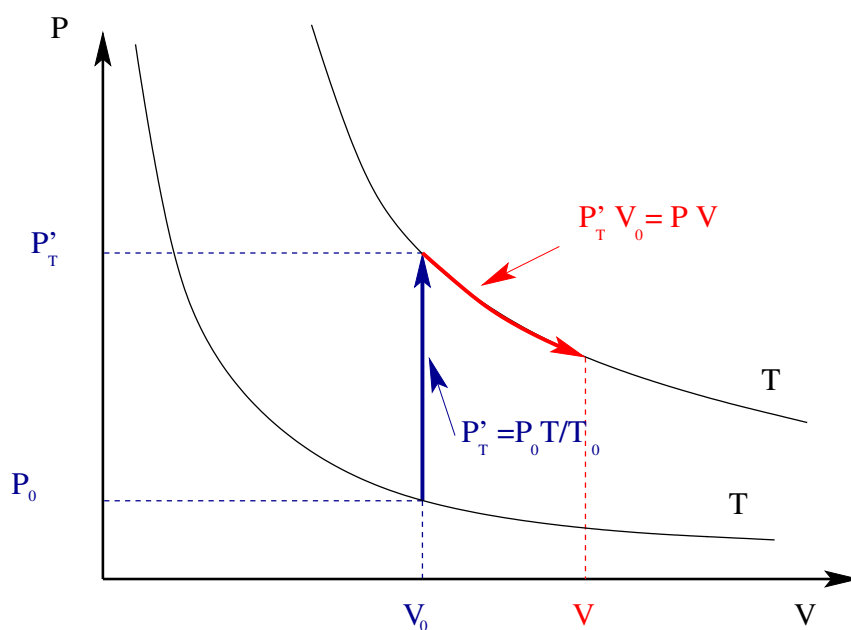


3.2 Premesse della Teoria Cinetica dei Gas

3.2.1 Gas Rarefatto - gas perfetto

1



$$P \cdot V = P_0 \cdot V_0 P_T = P_0 \cdot \frac{T}{T_0} V_T = V_0 \cdot \frac{T}{T_0} \quad (3.1)$$

La seguente si ottiene eliminando P'_T dalle equazioni sul grafico:

$$\frac{P_0 \cdot V_0}{T_0} = \frac{P \cdot V}{T} = cost \quad (3.2)$$

$$P \cdot V = \nu RT \quad (3.3)$$

con ν numero di moli.

Un gas che soddisfa queste equazioni si definisce **Gas Perfetto**.

¹Daniele Sette *Lezioni di Fisica* Vol II pagg 105-110

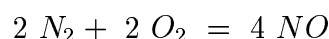
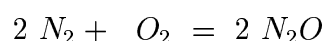
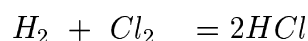
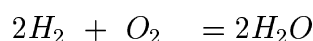
3.2.2 Concezione atomistica

Premesse alla concezione atomistica ²:

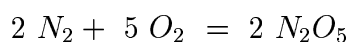
regolarità semplici nelle reazioni:

legge delle proporzioni costanti

legge delle proporzioni multiple



...



Interpretazione di Avogadro:

ogni gas consiste di N_0 particelle

volumi uguali di gas qualsiasi (T , P) ne contengono un ugual numero.

peso molecolare o atomico

(unità di massa Atomica):

$$\text{una } m_u = \frac{\text{mass}}{12} {}^{12}C = 1.66 \cdot 10^{-27} kg$$

Una mole contiene lo stesso numero di particelle contenute in 12 grammi di ${}^{12}C$

Grandezze e simboli ricorrenti:

- N_0 = numero di Avogadro $6.025 \cdot 10^{23} mole^{-1}$
- n = numero di particelle / unità di volume,
- N numero di molecole nel volume V
- ν numero di moli nel volume V :

²Una descrizione sintetica e chiara sulle premesse ad una concezione atomistica dei gas si trova in Max Born *Atomic Physics* (ed. Dover, Toronto 1969) pagg 1-5.

Le relazione più ricorrenti:

$$\nu \cdot N_0 = n \cdot V = N$$

- $\rho = n \cdot m$
- $v_s = 1/\rho$ volume specifico

Sulla base delle precedenti assunzioni
la legge dei gas perfetti si scrive:

$$P V = \nu R T$$

ovvero:

$$PV = \frac{m_{tot}}{M} \cdot RT$$

m_{tot} massa totale del gas M massa atomica o molecolare. $R =$ (costante dei gas perfetti) $= 8.314 J K^{-1} mole^{-1}$

3.3 Assunzioni della Teoria cinetica

In un $1 cm^3$ si hanno $2.67 \cdot 10^{19}$ molecole
numero di Loschmidt

Verifica di una teoria mediante assunzioni plausibili e verifica sperimentale.

Assunzione della teoria cinetica:

Il CAOS molecolare

Definizione di valori medi e distribuzione limite ³:

Nel caso di un numero finito di elementi N

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N}$$

$$\bar{x} = \frac{\sum_k n_k x_k}{N}$$

$$F_k = \frac{n_k}{N}$$

³J.R. Taylor *Introduzione all'analisi degli errori* (ed Zanichelli, Bologna 1982) pagg 81-88

$$\bar{x} = \sum_k x_k F_k$$

$$\sum_k F_k = 1 \quad \text{normalizzazione}$$

$f_k \Delta k$ = frazione di misure dentro Δk

Distribuzione limite

$f(x)dx$ = frazione di misure tra x e dx

$$\bar{x} = \int_{-\infty}^{+\infty} x f(x) dx$$

Il **caos** $\Rightarrow$:

$$\mathbf{v} = v_x \hat{i} + v_y \hat{j} + v_z \hat{k}$$

caos $\Rightarrow$ # di molec. di $v_x \equiv$ # molec. di $-v_x$:

$$\bar{v}_x = 0$$

$$\overline{v_x^2} \neq 0$$

Non ci sono direzioni preferenziali:

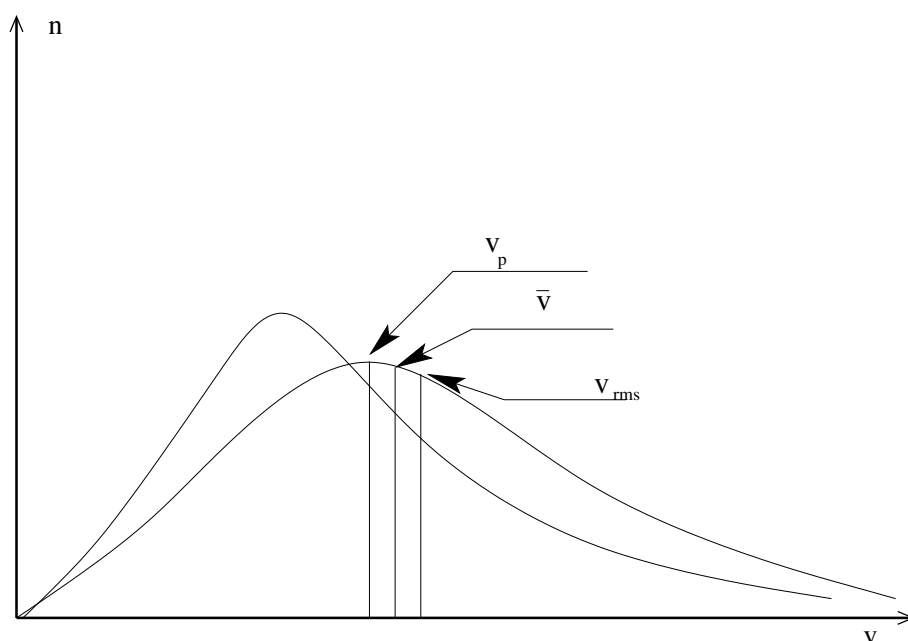
$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \frac{\overline{v^2}}{3}$$

3.4 Distribuzione di velocità

Definiamo densità molecolare (anche detta *densità numerica*) $n = \frac{N}{V}$ il numero di molecole per unità di volume.

La distribuzione delle velocità in un sistema di densità n di particelle all'equilibrio termico è descritto dalla distribuzione di Maxwell-Boltzmann:

$$n(v) \cdot dv = 4\pi n \left(\frac{m}{2kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\left(\frac{mv^2}{2kT} \right)} \cdot v^2 dv$$



Se invece di considerare le molecole nell'unità di volume si vuole considerare il numero N nel volume V si sostituisce a

$$n(v) = 4\pi n \dots \rightarrow N(v) = 4\pi N \dots$$

Definendo

$$\frac{1}{n} \frac{dn}{dv} = f_v = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$$

La velocità media è data dalla seguente formula:

$$\bar{v} = \frac{\int_0^\infty f_v v dv}{\int_0^\infty f_v dv} \quad (3.4)$$

Integrali utili per le distribuzioni di velocità:

$$I_\nu = \int_0^\infty v^\nu e^{-\lambda v^2} dv$$

In cui ν e λ sono dei parametri, si ha:

$$I_0 = \int_0^\infty e^{-\lambda v^2} dv = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda}}$$

noto da distrib. di probabilità di Gauss.

$$I_1 = \int_0^\infty v e^{-\lambda v^2} dv = \frac{1}{2\lambda}$$

derivabile con metodi di integrazione elementare.

I seguenti integrali si ricavano dai precedenti:

$$I_2 = -\frac{dI_0}{d\lambda} \quad I_3 = -\frac{dI_1}{d\lambda}$$

$$I_4 = +\frac{d^2 I_0}{d\lambda^2} \quad I_5 = \frac{d^2 I_1}{d\lambda^2}$$

$$I_2 = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda^3}} \quad I_3 = \frac{1}{2\lambda^2} \quad I_4 = \frac{3}{8} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda^5}} \quad (3.5)$$

Pertanto

$$\bar{v} = \frac{\int_0^\infty f_v v dv}{\int_0^\infty f_v dv} = \frac{I_3}{I_2} = \frac{2}{\sqrt{\pi\lambda}}$$

$$\frac{\overline{v^2}}{v^2} = \frac{\int_0^\infty f_v v^2 dv}{\int_0^\infty f_v dv} = \frac{I_4}{I_2} = \frac{3}{2\lambda}$$

La velocità più probabile (ovvero il massimo della distribuzione delle velocità) si ottiene mediante $\frac{df_v}{dv} = 0$

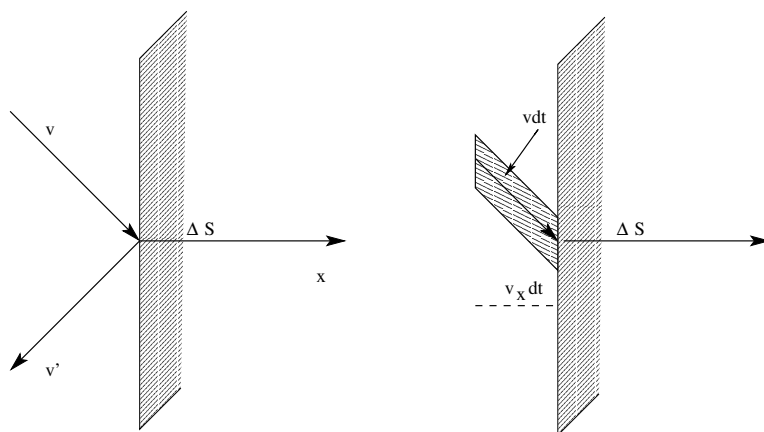
Si ricava:

$$v_p = \frac{1}{\sqrt{\lambda}}$$

$$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \quad \bar{v} = \frac{2v_p}{\sqrt{\pi}} \quad v_{rms} = \sqrt{\overline{v^2}} = v_p \sqrt{\frac{3}{2}}$$

3.5 derivazione delle grandezze macroscopiche

Per la derivazione seguente consultare il D. Sette ⁴.



Variazione della quantità di moto di una particella su una parete dopo un urto elastico:

$$\delta p_x = m(-v_x) - m(v_x) = -2mv_x$$

Se ci sono n_i particelle con la stessa velocità v_{xi} il numero di urti su un'area ΔS saranno

$$\frac{1}{2} \left(\frac{n_i}{V} \right) \Delta S (v_{xi} dt)$$

Il fattore 1/2 tiene conto che metà particelle di n_i vanno nel verso opposto.

$$dp_{xi} = (-2mv_{xi}) \left[\frac{1}{2} \left(\frac{n_i}{V} \right) \Delta S v_{xi} dt \right] = -\frac{n_i m \Delta S v_{xi}^2 dt}{V}$$

⁴Una descrizione si trova in Daniele Sette *Lezioni di Fisica* vol. II pagg. 118-121

la forza sulla particella risulta:

$$F_{xi} = \frac{dp_{xi}}{dt}$$

La forza sulla parete è $-F_{xi}$

$$F_x = \sum_i (-F_{xi}) = \frac{m\Delta S}{V} \sum_i n_i v_{xi}^2$$

Avendo sommato su tutte le particell i .

La pressione sulla sezione ΔS è data dal rapporto forza su superficie:

$$P = \frac{F_x}{\Delta S} = \frac{2}{3} \frac{N}{V} \left(\frac{1}{2} m v_m^2 \right)$$

Poniamo $PV = \frac{2}{3} \nu U$

dove $U = N_0 \frac{m}{2} \overline{v^2}$ energia cinetica media per mole.

Dalla legge di Boyle-Mariotte $\Rightarrow PV = \text{cost}$ per T cost

$\Downarrow$

È immediato associare l'energia cinetica media alla temperatura

La legge di equipartizione dell'energia afferma:

$$\frac{m}{2} \overline{v_x^2} = \frac{1}{2} kT$$

$$\frac{m}{2} \overline{v^2} = \frac{3}{2} kT$$

per ogni grado di libertà si ha $\frac{1}{2} kT$

Per una mole si ha:

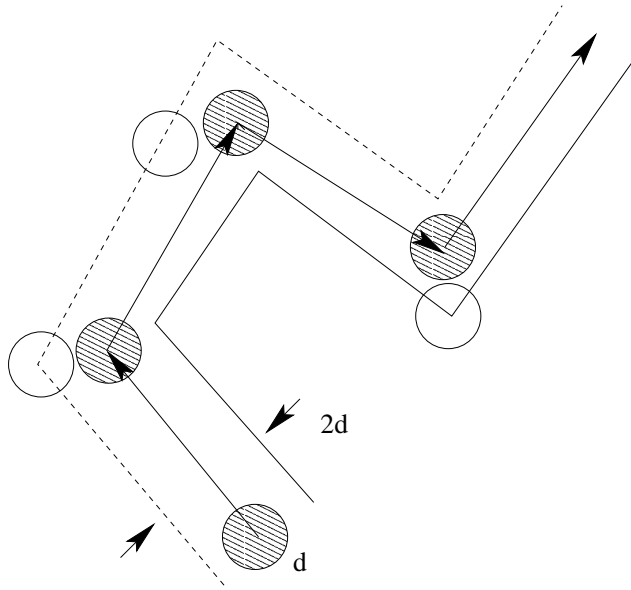
$$U = N_0 \frac{m}{2} \overline{v^2} = \frac{3}{2} RT$$

$$N_0 k = R$$

dove $N_0 = \text{numero di Avogadro} = 6.025510^{23} \text{mol}^{-1}$ e

$k = \text{costante di Boltzmann} = 1.380510^{-23} \text{JK}^{-1}$

3.6 Cammino libero medio e fenomeni di trasporto



Distanza media percorsa da una molecola fra urti successivi

- Urto con una molecola avviene a distanza $2r = d$
- dopo un tempo t avrà urtato con tutte le molecole presenti nel volume cilindrico di area trasversa $\pi \cdot d^2$ a lunghezza a zig zag $v_m \cdot t$
- Il numero medio di urti è quindi : $n \cdot \pi \cdot d^2 \cdot v_m$
- il libero cammino medio = (distanza totale percorsa)/(il numero di urti):

$$\lambda = \frac{v_m t}{\text{numero di collisioni}} = \frac{1}{n \cdot \pi \cdot d^2}$$

In condizioni standard:

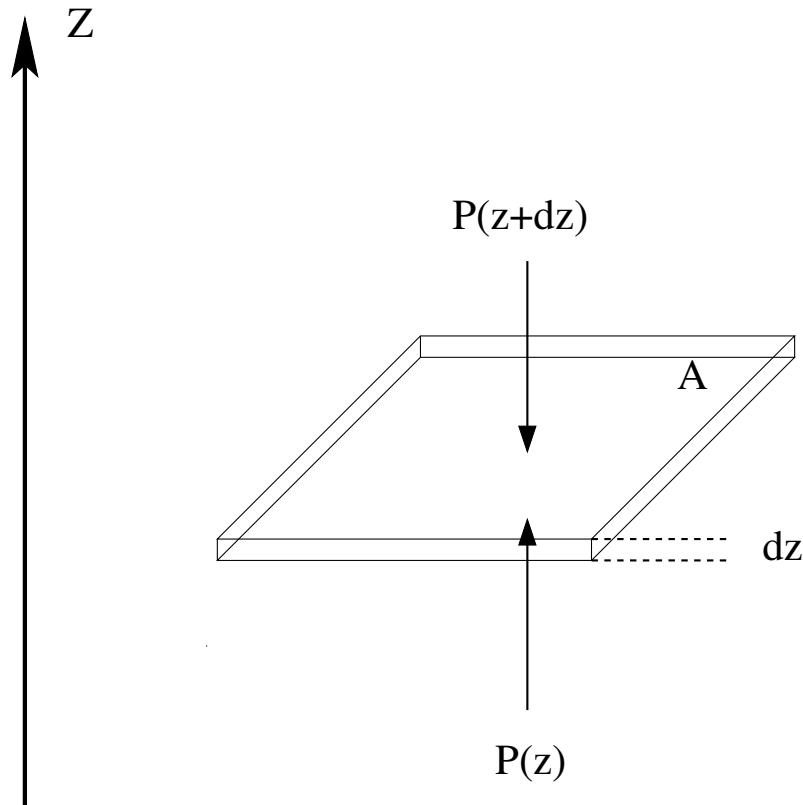
$$\frac{6.023 \cdot 10^{23} \text{ molec/mol}}{22.4 \text{ l/mol}} = 2.69 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3} \quad (3.6)$$

$$\lambda = \frac{1}{2.69 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3} \pi (4 \cdot 10^{-10} \text{ m})^2} = 7.40 \cdot 10^{-8} \text{ m} \quad (3.7)$$

Tenendo conto della distribuzione di Maxwell-Boltzmann e del moto relativo tra le molecole:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot n \cdot \pi \cdot d^2} \quad (3.8)$$

3.9 Derivazione dell'equazione barometrica



La legge barometrica stabilisce che a Temperatura T costante la pressione p ad una altezza z dalla superficie del suolo è data da:

$$P = P_0 e^{-\frac{mg}{kT}z}$$

Si consideri un volume infinitesimo di gas $V = Adz$ all'equilibrio: il peso del volume deve eguagliare la differenza tra le forze di pressione fra le due facce orizzontali

$$\rho g dV = [P(z) - P(z + dz)] A$$

$$dP = -\rho g dz$$

$$\text{Da } PV = \nu RT = N kT$$

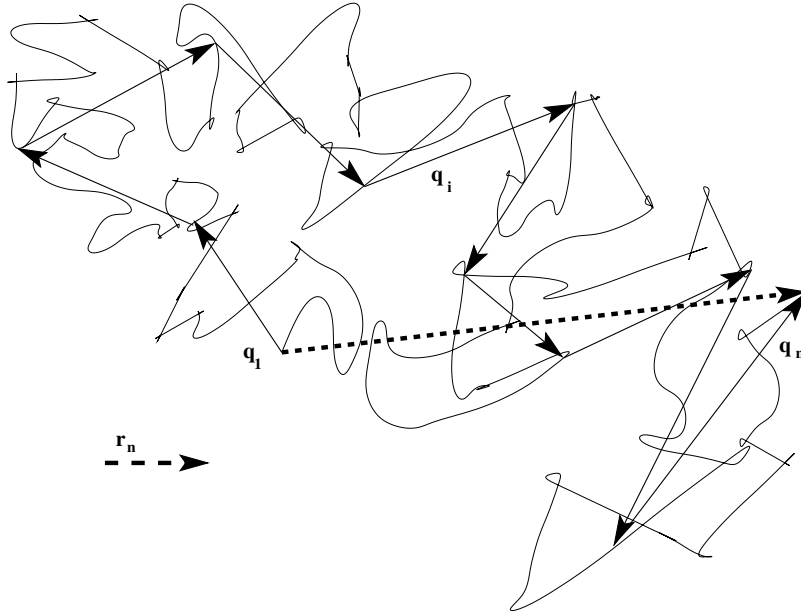
si ha per la densità ρ

$$\rho = \frac{Nm}{V} = \frac{mP}{kT}$$

pertanto:

$$dP = -\frac{mP}{kT} g dz \text{ ovvero } \frac{dP}{P} = -\frac{mg}{kT} dz$$

3.10 Moto Browniano no derivazione



Particella sospesa in un liquido $\equiv$ sistema statistico omogeneo:

Energia $\frac{3}{2}kT \rightarrow$ moto del centro di massa

Corpo rigido 3 gradi di libertà.

Collisioni casuali ovvero pressioni agenti sulla particella non omogenee $\Rightarrow$
moto caotico :

$\mathbf{q}_i$ spostamento da $(i - 1)$ ad i dopo n osservazioni:

$\mathbf{q}_n = \mathbf{q}_{n-1} + \lambda$ sotto l'azione di una forza esterna si suppone possa percorrere una distanza pari a λ prima di un successivo urto.

$$\mathbf{q}_n \cdot \mathbf{q}_n = q_n^2 = q_{n-1}^2 + \lambda^2 + 2\lambda \cdot \mathbf{q}_{n-1}$$

$$2\lambda \cdot \mathbf{q}_{n-1} = 2\lambda q_{n-1} \cos\theta$$

Un urto casuale non ha alcuna direzione θ favorita, pertanto nella media di tutti gli urti si deve assumere valore medio **nullo**

$$(q_n^2)_m = (q_{n-1}^2)_m + \lambda^2$$

$$(q_n^2)_m = n\lambda^2 = \alpha t$$

lo spostamento medio è proporzionale al numero di urti n che è proporzionale a t (vedi libero cammino medio $C \equiv n$ numero di collisioni
 $= n\pi d^2 v_m t$.

Calcolo del moto Brawniano

ovvero derivazione di α

calcolo unidimensionale ⁷

forza viscosa forza esterna osc

$$F_{visc} = -\mu \frac{dx}{dt} \quad F_r$$

$$\text{Seconda legge di Newton} \Rightarrow F_r - \mu \frac{dx}{dt} = m \frac{d^2 x}{dt^2}$$

$$(x F_r)_m = m \left(x \frac{d^2 x}{dt^2} \right) + \mu \left(x \frac{dx}{dt} \right)_m$$

$(x F_r)_m = 0$ perché F_r non è correlata con x , per una data x sono possibili tutti i valori di F_r .

$$x \frac{d^2 x}{dt^2} = \frac{d}{dt} \left(x \frac{dx}{dt} \right) - \left(\frac{dx}{dt} \right)^2$$

Possiamo sotto al segno di media perché fatta sui valori casuali e non rispetto al tempo.

$$0 = m \frac{d}{dt} \left[\left(x \frac{dx}{dt} \right)_m \right] - m \left[\left(\frac{dx}{dt} \right)^2 \right]_m + \mu \left(x \frac{dx}{dt} \right)_m$$

$$\text{termine centrale} \equiv m (v_x^2) m^{\frac{1}{3}} (v^2)_m = kT$$

$$\text{poniamo } f \equiv \left(x \frac{dx}{dt} \right)_m$$

si ottiene:

$$m \frac{df}{dt} + \mu f = kT$$

Per sostituzione:

$$f = \frac{kT}{\mu} + A e^{-\frac{\mu}{m} t}$$

nel moto browniano $\mu/m \approx 10^4 s^{-1}$

$$\text{Smorzamento rapido} \Rightarrow f = \left(x \frac{dx}{dt} \right)_m = \frac{kT}{\mu}$$

$$\left(x \frac{dx}{dt} \right)_m = \left[\frac{1}{2} \frac{d(x^2)}{dt} \right]_m = \frac{1}{2} \frac{d}{dt} [(x^2)_m] = \frac{kT}{\mu}$$

⁷R. Gautreau, W. Savin; *Fisica Moderna* (Collana SCHAUUM - Bompiani Sonzogno 1982) pagg. 244-245. Oppure www.treasure-troves.com/physics/BrownianMotion.html

$$\left(x^2\right)_m = \frac{2kT}{\mu}t$$

Passaggio a 3D:

$$\left(x^2\right)_m = \left(y^2\right)_m = \left(z^2\right)_m = \frac{1}{3} \left(q^2\right)_m$$

$$\left(q^2\right)_m = \frac{6kT}{\mu}t$$

μ è misurabile (rilevando la velocità limite della particella sotto la l'influenza di una forza nota)