

## Appendici

### A Il Terzo Principio della Termodinamica

La definizione di *variazione di entropia* come:

$$S(f) - S(i) = \int_{rev, i}^f \frac{\delta Q}{T}$$

basata sul teorema di Clausius, ovvero sul Secondo Principio della Termodinamica, non ci permette di definire un valore assoluto per questa quantità. In altre parole, l'entropia risulta definita in questa maniera a meno di una costante additiva, che il Secondo Principio non può precisare. Per la determinazione di questa costante è necessario stabilire un ulteriore principio. Proposto inizialmente da Walther Nernst nel 1906, il Terzo Principio della Termodinamica è stato oggetto di discussioni all'interno della comunità scientifica, ad oggi non del tutto risolte, sia sulla sua natura (di Teorema o Principio), sia riguardo al modo in cui debba essere più correttamente formulato. Lo discuteremo nel seguito molto brevemente<sup>15</sup>.

#### Terzo Principio della Termodinamica

L'entropia di ogni sistema allo zero assoluto può sempre essere posta uguale a zero.

$$S(T = 0) = 0 \quad (\text{A-1})$$

In base a questa affermazione, tutti i possibili stati di un sistema termodinamico a  $T = 0$  hanno lo stesso valore finito di entropia, che può essere assunto come nullo. Si può prendere uno qualsiasi di questi stati come riferimento per calcolare l'entropia di uno stato A arbitrario come:

$$S(A) = \int_{rev, T=0}^A \frac{\delta Q}{T} \quad (\text{A-2})$$

Una importante conseguenza del Terzo Principio della Termodinamica è la seguente.

*La capacità termica di ogni corpo tende ad annullarsi quando la sua temperatura tende allo zero assoluto.*

Si calcoli infatti l'entropia di un corpo, a una data temperatura  $T$ , secondo la definizione (A-2):

$$S = S(T) - S(0) = \int_{\alpha, T=0}^T \frac{\delta Q}{T} = \int_0^T \frac{C_{\alpha}(T)}{T} dT \quad (\text{A-3})$$

dove abbiamo scelto una trasformazione reversibile  $\alpha$  per congiungere lo stato a entropia nulla in  $T = 0$  con lo stato finale, e  $C_{\alpha}(T)$  è la capacità termica calcolata su quella trasformazione. Concretamente, questa trasformazione potrebbe essere ad esempio una trasformazione isocora o isobara, e allora  $C_{\alpha}$  sarebbe la capacità termica a volume o pressione costante.

L'integrale scritto nella (A-3) deve necessariamente convergere, perché per il Terzo Principio  $S(0)$  ha valore finito (e in particolare nullo). Ne consegue che  $C_{\alpha}(T)$  deve tendere a zero per  $T \rightarrow 0$ . Questo risultato dedotto qui in maniera puramente teorica è confermato da misure sperimentali sul calore specifico dei solidi a basse temperature. È importante notare che il fatto di scrivere un integrale avente come estremo inferiore lo zero assoluto non implica la possibilità di raggiungerlo in pratica (possibilità esclusa sempre dal Terzo Principio, come si discuterà tra poco); infatti, escludere il punto estremo dal dominio di integrazione non cambia il valore dell'integrale.

Un'ulteriore importante conseguenza, che è usata largamente come formulazione alternativa dello stesso Terzo Principio, è che:

<sup>15</sup>A partire dall'enunciato così come riportato da E. Fermi, "Thermodynamics" (1936).

È impossibile, per un dato sistema termodinamico, raggiungere lo zero assoluto in un tempo finito o con un numero finito di trasformazioni.

Senza entrare nel dettaglio delle dimostrazioni matematiche, si può motivare questa proposizione come segue. Supponiamo che esista un processo che permette di raffreddare un dato sistema dalla temperatura  $T$  fino allo zero assoluto in un tempo finito. Questo processo potrà essere costituito da un numero finito di trasformazioni. Concentriamoci dunque sull'ultimo passaggio, che porterà il sistema da uno stato a temperatura  $T_1 > 0$  fino allo stato a temperatura  $T = 0$ . Anzitutto, valutiamo l'entropia dello stato a temperatura  $T_1$ . Abbiamo visto che, per il Terzo Principio essa si può calcolare svolgendo l'integrale di Clausius su una trasformazione reversibile congiunga uno stato a piacere con  $T = 0$  allo stato finale. Ad esempio, possiamo sfruttare una isocora da  $T = 0$  a  $T = T_1$ :

$$S(T_1) = \int_0^{T_1} \frac{C_V(T)}{T} dT$$

Poiché è naturale considerare  $C_V(T) > 0$  (per quanto piccolo o grande possa essere) ad ogni temperatura, sarà anche  $S(T_1) > 0$ . Consideriamo ora più specificamente quell'ultima trasformazione di raffreddamento che dovrebbe portare il sistema da  $T_1$  allo zero assoluto. Da un lato, questo ultimo passaggio *non potrebbe essere che adiabatico*, perché se il sistema per raffreddarsi scambiasse calore con qualche termostato, dovrebbe necessariamente cedere calore a un termostato più freddo, ovvero un termostato già presente allo zero assoluto.<sup>16</sup> D'altra parte, una trasformazione adiabatica è per definizione isoentropica, allora  $S(T_1) = S(0) = 0$ ; questo è in contraddizione con il fatto che  $S(T_1) > 0$ . È dunque impossibile raggiungere  $T = 0$  con delle trasformazioni finite o comunque in un tempo finito. È invece possibile, almeno in linea di principio, avvicinarsi indefinitamente ad esso, con una singola trasformazione o con una successione di trasformazioni.

<sup>16</sup>Se si considerasse l'esistenza di un ulteriore termostato a temperatura  $T'_1 < T_1$ , ma  $T'_1 > 0$ , si potrebbe eseguire parte del raffreddamento scambiando calore con quest'ultimo, ma giunti in  $T'_1$  si riproporrebbe lo stesso problema!

## B Gas reali

Nel discutere il modello di gas perfetto abbiamo già ampiamente sottolineato come esso costituisca solamente un'approssimazione del comportamento reale dei gas. In particolare, tale modello semplice funziona bene soprattutto a basse pressioni (gas rarefatti) ed alte temperature, ovvero quando le interazioni reciproche tra le particelle che compongono il gas diventano trascurabili.

Una differenza importante di un gas reale rispetto a un gas perfetto è che, in determinate condizioni, può effettuare un passaggio di stato. Tipicamente, per una sostanza omogenea, si può tracciare un grafico simile a quello riportato in Figura 24a, per cui a diversi valori di pressioni e volume si osservano stati di aggregazione diversi. Si individua un punto C detto *punto critico*, a cui corrispondono una pressione critica  $p_C$  e una temperatura critica  $T_C$ , al delimitare della regione in cui è possibile la coesistenza di liquido e vapore.<sup>17</sup> In particolare, si osserva sperimentalmente che è possibile liquefare la sostanza dallo stato aeriforme abbassando la temperatura (con una trasformazione a  $p$  costante) solo se la pressione è inferiore a  $p_C$ . Alternativamente, la liquefazione può avvenire comprimendo il vapore, ma solo se la temperatura è inferiore a  $T_C$ .

Anche limitandoci alle regioni di coordinate termodinamiche in cui una sostanza si trova nello stato aeriforme, il suo comportamento può differenziarsi rispetto a quello di un gas perfetto. L'Equazione di Stato del gas perfetto impone che la quantità  $\frac{pV}{nRT}$  sia identicamente uguale a 1 per ogni valore di temperatura e pressione. In realtà, vediamo dalla Figura 24b che, nel caso di gas reali (il grafico riporta i dati sperimentali relativi all'aria atmosferica), essa tende a 1 per basse pressioni mentre si discosta da 1 in modo non trascurabile per pressioni molto elevate. Notiamo inoltre che l'andamento è diverso a seconda della temperatura.

Per fornire un modello più fedele del comportamento di un gas reale, si potrebbe quindi scrivere:

$$\frac{pV}{nRT} = f(p, T) \quad (\text{B-1})$$

Si tratta ora di fornire una qualche espressione per la funzione  $f(p, T)$ . Una buona espressione matematica per dettagliare  $f(p, T)$  può essere un'espansione in serie di potenze di  $p$ , che prende il nome di **sviluppo del viriale**.<sup>18</sup>

### Sviluppo del viriale

$$\frac{pV}{nRT} = 1 + Bp + Cp^2 + \dots \quad (\text{B-2})$$

In pratica, si tratta di scrivere in serie di Taylor le curve rappresentate in un grafico analogo a quello di Figura 24b, per un dato gas o miscela di gas. I coefficienti  $B, C, \dots$  (detti coefficienti del viriale) possono essere ricavati dall'adattamento dei dati sperimentali e dipendono dalla temperatura  $T$ . Esistono tuttavia anche dei modelli microscopici, più complessi di quello presentato nell'Appendice C, che permettono di calcolare i primi coefficienti dello sviluppo con espressioni analitiche. Nell'utilizzo pratico, la serie può essere troncata al numero di termini che consente di ottenere una precisione sufficiente per le applicazioni. Spesso, la serie troncata al secondo termine o addirittura al primo può già dare un'ottima accuratezza.

Oltre allo sviluppo del viriale esistono poi modelli alternativi che, modificando l'Equazione di Stato dei gas perfetti con un approccio *semiempirico*, riescono a descrivere con buona approssimazione il comportamento dei gas reali almeno in alcuni intervalli di coordinate termodinamiche. Il più celebre di questi ultimi è probabilmente quello sviluppato da Johannes Diderik van der Waals nel 1873, in cui l'Equazione di Stato dei gas è modificata come segue:

<sup>17</sup>Si dice che una sostanza è in stato di *vapore* se si trova in stato aeriforme ma può passare allo stato liquido se è adeguatamente compressa.

<sup>18</sup>Una rappresentazione alternativa può essere data anche in serie di potenze di  $1/V$ .

## Equazione di van der Waals

$$\left(p + a \frac{n^2}{V^2}\right) (V - nb) = nRT \quad (\text{B-3})$$

dove  $a$  e  $b$  sono due costanti ricavate sperimentalmente. Si può osservare che, rispetto all'equazione di stato dei gas perfetti, sono state modificate le espressioni della pressione e del volume. Alcune curve isoterme calcolate con questa equazione sono rappresentate in Figura 25.

- Al volume  $V$  è stata sottratta una quantità  $nb$ . In pratica, si considera che le particelle del gas non siano più puntiformi ma abbiano un loro ingombro: più in particolare si assume che un numero di Avogadro di particelle di gas occupi un volume pari a  $b$ . A questo punto il volume disponibile per il gas è proprio

$$V - nb$$

- Ricavando dalla (B-3) la pressione  $p$  si ottiene:

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - a \frac{n^2}{V^2} \quad (\text{B-4})$$

Il termine  $an^2/V^2$ , per  $a$  positivo, porta a una diminuzione della pressione del gas rispetto al caso del gas perfetto. Questo termine può essere infatti giustificato anche da considerazioni teoriche, tenendo conto di un'attrazione reciproca tra le particelle di gas. La forza attrattiva tra le particelle diminuisce la pressione sulle superfici del recipiente.

L'equazione di van der Waals permette di descrivere il comportamento dei gas anche vicino alla liquefazione. Non solo, essa permette di descrivere in qualche modo anche il comportamento del liquido a seguito del passaggio di stato. Si può prendere ad esempio la curva disegnata per  $T = 288$  K in Figura 25a, che rappresenta la compressione isoterma di 1 mol di anidride carbonica, al di sotto della temperatura critica.<sup>19</sup> La parte della curva a destra del punto B indica il comportamento del gas prima della liquefazione, la parte della curva a sinistra del punto A indica il comportamento del liquido. Nella regione intermedia AB la curva data dall'equazione di van der Waals disegna un comportamento non fisico, con delle oscillazioni (parte tratteggiata della curva). Sperimentalmente si osserva in questa regione un tratto a pressione costante. Chiaramente, per pressioni sufficientemente basse o temperature sufficientemente alte l'equazione di van der Waals tende asintoticamente a quella dei gas perfetti, come si può vedere in Figura 25b e come si può evidenziare anche calcolando i limiti matematici. È notevole come un'unica formula, relativamente semplice, riesca a spiegare una tale varietà di comportamenti di un sistema fisico reale.

Si potrebbe anche dimostrare la seguente espressione per l'energia interna di un gas di van der Waals:

$$U = nc_V T - \frac{a}{V} + \text{cost.} \quad (\text{B-5})$$

Si nota che essa consiste nell'espressione valida per il gas perfetto ( $nc_V T$ ) a cui si sottrae un contributo inversamente proporzionale al volume  $V$  e proporzionale al coefficiente  $a$ , che come già detto quantifica l'interazione tra le particelle del gas. Considerando anche questa interazione reciproca tra particelle, l'energia interna di un gas reale *non dipende più dalla sola temperatura*.

<sup>19</sup>Il grafico si riferisce all'anidride carbonica nel senso che sono stati impiegati i parametri  $a$  e  $b$  che meglio adattano i dati sperimentali relativi a questo gas. Per l'anidride carbonica,  $T_C \simeq 304$  K.

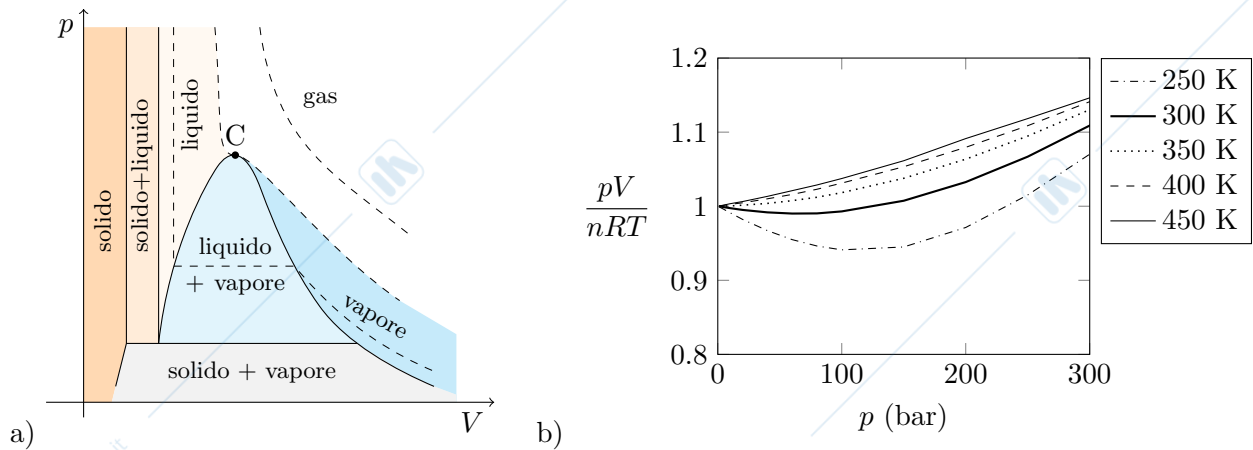


Figura 24: a) Rappresentazione degli stati di aggregazione tipicamente osservati per una sostanza omogenea al variare della pressione  $p$  e del volume  $V$ . Le linee tratteggiate rappresentano trasformazioni isoterme. b) Valori sperimentalmente misurati di  $pV/nRT$  per l'aria atmosferica per diverse pressioni e temperature.

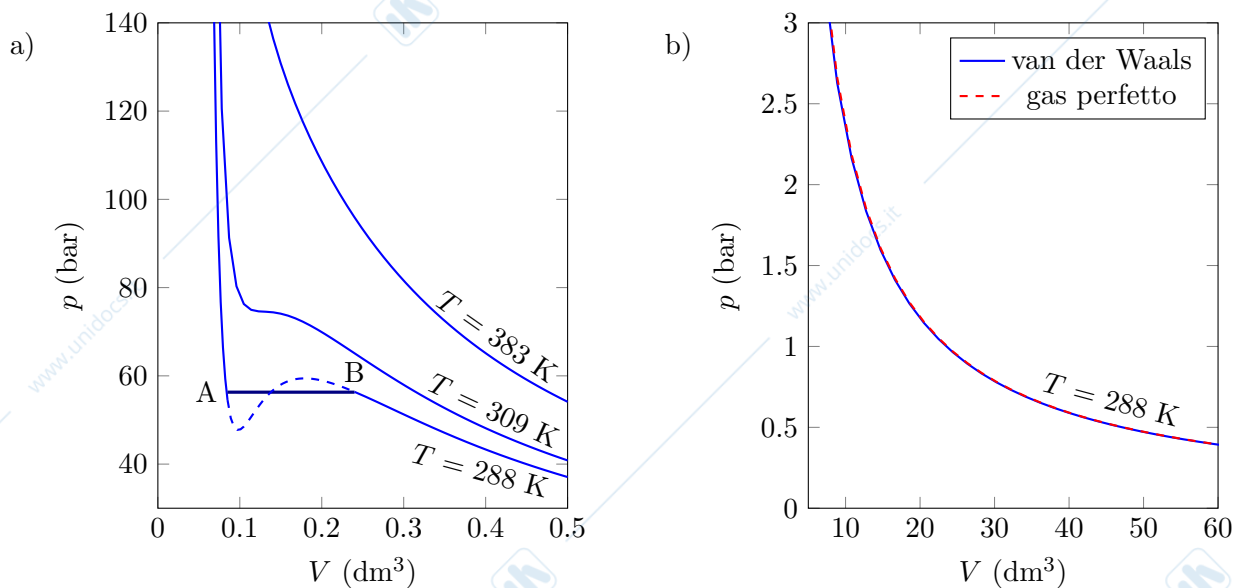


Figura 25: (a) Curve  $pV$  date dall'Equazione di van der Waals per 1 mol di anidride carbonica. Alle alte pressioni e per temperature sufficientemente basse le curve si discostano notevolmente dall'andamento iperbolico dato dalla legge di Boyle (gas perfetto). Nelle regioni di liquefazione parziale (curva AB tratteggiata) la curva di van der Waals produce un comportamento non fisico: sperimentalmente si osserva invece un tratto a pressione costante (tratto AB, continuo). (b) Se il gas è sufficientemente rarefatto, ovvero la pressione è sufficientemente bassa, la curva data dall'equazione di van der Waals tende a coincidere con quella prevista dall'Equazione di Stato dei gas perfetti.

## C Elementi di Teoria Cinetica dei gas

### C.1 I fondamenti del modello

È stato definito *gas ideale* o *gas perfetto* un sistema termodinamico che segue la legge di stato:

$$pV = nRT$$

e la cui energia interna è dipendente unicamente dalla temperatura

$$U = U(T)$$

Le relazioni di cui sopra sono state ricavate a partire da osservazioni empiriche macroscopiche e non fanno riferimento, di per sé, a una descrizione della materia in termini microscopici. In realtà, le relazioni che regolano il comportamento macroscopico dei gas perfetti possono essere anche ricavate a partire da un **modello microscopico** basato su semplici ipotesi, che discuteremo qui nei suoi tratti fondamentali.

#### Modello microscopico del gas perfetto

1. Un gas perfetto è un sistema composto da un numero molto elevato di particelle identiche, rigide e puntiformi, cioè di volume trascurabile.
2. Il comportamento delle particelle è statisticamente isotropo.
3. Le particelle interagiscono tra loro unicamente tramite urto elastico. Perciò:
  - Non sussistono interazioni a distanza tra le particelle e l'energia meccanica del sistema è unicamente cinetica.
  - Gli urti avvengono conservando la quantità di moto e l'energia meccanica.
4. Le pareti del recipiente possono essere considerate di massa infinita. Gli urti con le pareti del recipiente sono anch'essi elastici e privi di attrito (non si manifestano forze tangenziali).

Si può intuire come il comportamento di queste particelle idealizzate possa essere molto simile a quello reale degli atomi o delle molecole di un gas, quando questo gas è sufficientemente rarefatto e lontano dal punto di fusione. Infatti, in queste condizioni il volume occupato dalle molecole (che sono sicuramente in grande numero!) è trascurabile rispetto a quello del recipiente. Inoltre, essendo il gas rarefatto, le molecole sono mediamente molto lontane tra loro rispetto alle loro dimensioni: non interagiscono a meno che non si incontrino in un urto.

### C.2 Approccio statistico

Lo studio di questo enorme insieme di particelle puntiformi si baserà sull'applicazione delle leggi della meccanica newtoniana. Non cercheremo, però, di descrivere in dettaglio il moto di ciascuna particella; bensì, sfrutteremo gli strumenti della statistica per ricavarne delle grandezze medie o complessive. Prima di entrare nel dettaglio della trattazione è utile fare alcune considerazioni riguardo alle grandezze statistiche che utilizzeremo nel seguito.

Il moto della particella  $i$ -esima, in un dato istante di tempo, è caratterizzato dal suo vettore posizione  $\vec{r}_i$  e dal suo vettore velocità  $\vec{v}_i$ . Avendo  $N$  particelle, si può definire la *velocità media* come:

$$\langle \vec{v} \rangle = \frac{1}{N} \sum \vec{v}_i \quad (\text{C-1})$$

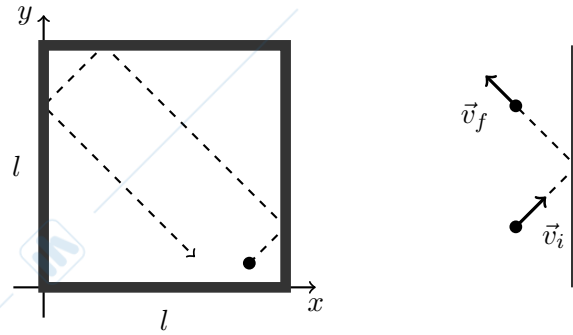


Figura 26: (a sinistra) Illustrazione di un recipiente cubico di lato  $l$  contenente una particella di gas che urta elasticamente le pareti. (a destra) Dettaglio di un urto contro una delle pareti. La particella ha inizialmente velocità  $\vec{v}_i = v_{x,i}\vec{u}_x + v_{y,i}\vec{u}_y$ . Dopo l'urto essa inverte il segno della componente della velocità parallela a  $x$  e conserva la componente parallela a  $y$ :  $\vec{v}_f = -v_{x,i}\vec{u}_x + v_{y,i}\vec{u}_y$ .

L'ipotesi di isotropia implica tuttavia:

$$\langle \vec{v} \rangle = 0 \quad (\text{C-2})$$

Infatti, non esistendo una direzione preferenziale, e visto l'elevatissimo numero di particelle, possiamo immaginare che per ogni particella  $i$ -esima avente velocità  $\vec{v}_i$  ne esista anche un'altra,  $j$ -esima, per cui  $\vec{v}_j = -\vec{v}_i$ . In questo modo la sommatoria nella (C-1) diventa nulla.

Una grandezza diversa è la *velocità quadratica media*, cioè la media dei quadrati delle velocità:

$$\langle v^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum v_i^2 \quad (\text{C-3})$$

Questa a priori non sarà nulla, perché è una somma di quantità positive e in generale non nulle.

Preso un sistema di riferimento cartesiano  $xyz$  possiamo scomporre la velocità sulle diverse direzioni:

$$v_i^2 = |\vec{v}_i|^2 = v_{x,i}^2 + v_{y,i}^2 + v_{z,i}^2 \quad (\text{C-4})$$

$$\langle v^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum v_{x,i}^2 + \frac{1}{N} \sum v_{y,i}^2 + \frac{1}{N} \sum v_{z,i}^2 = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle \quad (\text{C-5})$$

L'ipotesi di isotropia qui comporta che le medie quadratiche delle tre componenti della velocità siano uguali tra loro:

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle$$

e si ricava perciò:

$$\langle v^2 \rangle = 3\langle v_x^2 \rangle = 3\langle v_y^2 \rangle = 3\langle v_z^2 \rangle \quad (\text{C-6})$$

### C.3 Interpretazione microscopica della pressione

Consideriamo un recipiente, per semplicità cubico di lato  $l$ , contenente una certa quantità di gas perfetto, e fissiamo un sistema di riferimento cartesiano con gli assi orientati lungo gli spigoli del recipiente, come in Figura 26.

Cominciamo a concentrare l'attenzione su una singola particella di gas, che urta la parete laterale destra del recipiente in figura, ortogonale all'asse  $x$ ; la particella avrà massa  $m$  e velocità iniziale  $\vec{v}_i$ . Poiché assumiamo la massa della parete del recipiente molto maggiore di quella della particella, l'urto può essere descritto come un urto elastico contro un corpo di massa infinita. In queste condizioni, la particella dopo l'urto presenta una componente  $x$  della velocità uguale e contraria a quella che aveva prima dell'urto. In particolare, la conservazione della quantità di moto nell'urto si può scrivere, per la componente  $x$ , come:

$$mv_{x,i} = -mv_{x,i} + \Delta q_i \quad (\text{C-7})$$

dove  $\Delta q_i$  è l'impulso (ovvero la variazione di quantità di moto) trasferito alla parete.

$$\Delta q_i = 2mv_{x,i} \quad (\text{C-8})$$

Ogni particella che urta la parete del recipiente imprime su di essa un impulso. Ma quanti urti avvengono in un'unità di tempo? O, in altre parole, quanto tempo intercorre tra un urto e l'altro? Se la particella considerata è l'unica particella presente nel recipiente, l'intervallo di tempo  $\Delta\tau$  tra due urti successivi della particella contro la stessa parete è il tempo impiegato dalla particella a percorrere il recipiente cubico, rimbalzare sulla parete opposta e tornare indietro. Poiché il modulo della componente  $x$  della velocità non subisce mai variazioni:<sup>20</sup>

$$\Delta\tau = \frac{2l}{v_x} \quad (\text{C-9})$$

In questo caso, la quantità di moto trasferita alla parete *nell'unità di tempo* dalla particella  $i$ -esima è  $\Delta q_i/\Delta\tau$ . Se nel recipiente sono presenti  $N$  particelle indipendenti, che non si urtano mai tra di loro, la quantità di moto totale trasferita alla parete nell'unità di tempo è semplicemente la somma di tutte le  $\Delta q_i/\Delta\tau$ :

$$\frac{\Delta Q}{\Delta\tau} = \sum_i \frac{\Delta q_i}{\Delta\tau} = \sum_i \frac{2mv_{x,i}^2}{2l} = \frac{m}{l} \sum_i v_{x,i}^2 \quad (\text{C-10})$$

dove le sommatorie sono operate su tutte le  $N$  particelle presenti nel volume del recipiente. Si potrebbe mostrare che il risultato rimane valido anche includendo la possibilità che le diverse particelle si urtino tra di loro con urti elastici, come contemplato nel nostro modello microscopico di gas perfetto.

Per il Teorema dell'Impulso la quantità di moto trasferita a un corpo nell'unità di tempo equivale alla forza esercitata su di esso. La *forza esercitata per unità di superficie* è invece, per definizione, la **pressione**; possiamo quindi scrivere la pressione  $p$  che il gas perfetto sta esercitando sulla parete del recipiente (parete di area  $S = l^2$ ) come:

$$p = \frac{\Delta Q}{\Delta\tau S} = \frac{m}{l^3} \sum_i v_{x,i}^2 \quad (\text{C-11})$$

Elaboriamo ulteriormente questa espressione notando che  $l^3 = V$  (il volume del recipiente) e che, come discusso nella sezione C.2,  $\langle v^2 \rangle = 3\langle v_x^2 \rangle = \frac{3}{N} \sum_i v_{x,i}^2$ . Si ottiene:

$$p = \frac{mN}{3V} \langle v^2 \rangle \quad \rightarrow \quad \boxed{pV = \frac{mN}{3} \langle v^2 \rangle} \quad (\text{C-12})$$

L'equazione (C-12), nota come *equazione di Joule-Clausius-Krönig*, è interessante perché lega grandezze macroscopiche, quali la pressione e il volume del gas, a grandezze microscopiche, quali il numero delle particelle costituenti, la loro velocità quadratica media e la loro massa.

#### C.4 La temperatura

È evidente la somiglianza dell'equazione di Joule-Clausius-Krönig con l'Equazione di Stato dei gas perfetti. Nell'Equazione di Stato compare la **temperatura**, che ancora non abbiamo legato a grandezze microscopiche. Possiamo procedere allora con un confronto puntuale delle due equazioni:<sup>21</sup>

$$\begin{cases} pV = \frac{mN}{3} \langle v^2 \rangle \\ pV = Nk_B T \end{cases} \quad \rightarrow \quad Nk_B T = \frac{mN}{3} \langle v^2 \rangle \quad (\text{C-13})$$

<sup>20</sup>L'urto contro la parete opposta è analogo a quello descritto, gli urti eventuali contro altre pareti non modificano in alcun modo la componente  $x$  della velocità.

<sup>21</sup>Risulta qui conveniente utilizzare l'Equazione di Stato nella forma (3-7) che fa riferimento al numero di particelle di gas, anziché al numero di moli.

per cui possiamo scrivere:

$$\frac{3}{2}k_B T = \frac{1}{2}m\langle v^2 \rangle = \langle E_K \rangle \quad (\text{C-14})$$

dove  $\langle E_K \rangle$  è l'energia cinetica media di una particella. La temperatura  $T$  di un gas è dunque una grandezza macroscopica direttamente proporzionale all'energia cinetica media delle particelle che costituiscono il gas:

$$T = \frac{2\langle E_K \rangle}{3k_B} \quad (\text{C-15})$$

ovvero legata alla loro velocità quadratica media:

$$\langle v^2 \rangle = 3\frac{k_B T}{m} \quad (\text{C-16})$$

La temperatura corrisponde a una misura mediata dei movimenti microscopici disordinati delle particelle. Non ha senso d'altra parte definire la temperatura per una *singola* particella microscopica: essa, se assimilata a un punto materiale, come nel nostro modello del gas ideale, può avere solo energia meccanica. Quello che macroscopicamente vediamo come temperatura, o energia interna di un corpo riscaldato, è l'effetto complessivo del moto di molte particelle.

### C.5 L'energia interna e il calore molare

In modo consistente con le ipotesi fatte nel nostro modello microscopico, si può considerare che l'unica energia che le particelle possiedono sia quella Meccanica e più in particolare quella cinetica. A questa deve corrispondere l'**energia interna**.

L'energia cinetica complessiva di tutte le  $N$  particelle presenti è:

$$E_{K,tot} = \sum_i \frac{1}{2}mv_i^2 = \frac{1}{2}m \sum_i v_i^2 = N \cdot \frac{1}{2}m\langle v^2 \rangle \quad (\text{C-17})$$

Sostituendo al posto di  $\langle v^2 \rangle$  la relazione (C-16) otteniamo

$$U = E_{K,tot} = N \cdot \frac{1}{2}m \cdot 3\frac{k_B T}{m} = \frac{3}{2}Nk_B T = \frac{3}{2}nRT \quad (\text{C-18})$$

Il modello cinetico che abbiamo sviluppato ci permette quindi di scrivere anche un'espressione per l'energia interna del gas ideale. Per inciso, notiamo anche che, laddove le relazioni macroscopiche basate sul Primo Principio permettevano di scrivere solamente la *variazione* di energia interna  $\Delta U$ , qui abbiamo un'espressione per il *valore assoluto* di  $U$ .

Considerando che<sup>22</sup>

$$c_V = \frac{1}{n} \left. \frac{\delta Q}{dT} \right|_{V \text{ cost.}} = \frac{1}{n} \frac{dU}{dT} \quad (\text{C-19})$$

e impiegando la (C-18), possiamo ricavare un'espressione per il calore molare a volume costante:

$$c_V = \frac{1}{n} \frac{d}{dT} \left( \frac{3}{2}nRT \right) = \frac{3}{2}R \quad (\text{C-20})$$

Questa espressione, che deriva unicamente da considerazioni microscopiche, è confermata sperimentalmente per i *gas monoatomici* (nei limiti in cui il loro comportamento approssima quello di un gas perfetto). Non funziona invece per gas costituiti da molecole biatomiche o poliatomiche. Evidentemente, c'è qualche aspetto che il nostro semplice modello microscopico non sta considerando.

Il modello enunciato nella sezione (C.1) considera fondamentalmente delle particelle *puntiformi*, la cui energia meccanica, come detto, è puramente cinetica di traslazione. Questa può essere una buona descrizione nel caso dei gas monoatomici: un atomo singolo, d'altra parte, è ben assimilabile a una

<sup>22</sup>Per una trasformazione a volume costante  $Q = \Delta U$ .

sferetta, totalmente simmetrica, e praticamente puntiforme. Tuttavia, se le molecole del gas sono composte da più atomi, diventano più simili a corpi estesi, con più gradi di libertà e contributi energetici da considerare.

Proviamo dunque ad estendere il modello, aggiungendo, nell'espressione dell'energia totale, anche i termini dovuti all'energia di rotazione, proporzionali ai momenti di inerzia della molecola lungo le tre direzioni principali ( $I_x, I_y, I_z$ ) e alle velocità angolari di rotazione attorno a tali assi ( $\omega_x, \omega_y, \omega_z$ ). Si ottiene:

$$E_{tot} = \sum_i \left[ \frac{1}{2}mv_{x,i}^2 + \frac{1}{2}mv_{y,i}^2 + \frac{1}{2}mv_{z,i}^2 + \frac{1}{2}I_x\omega_{x,i}^2 + \frac{1}{2}I_y\omega_{y,i}^2 + \frac{1}{2}I_z\omega_{z,i}^2 \right] \quad (C-21)$$

o, impiegando le quantità medie:

$$E_{tot} = N \left[ \left\langle \frac{1}{2}mv_x^2 \right\rangle + \left\langle \frac{1}{2}mv_y^2 \right\rangle + \left\langle \frac{1}{2}mv_z^2 \right\rangle + \left\langle \frac{1}{2}I_x\omega_x^2 \right\rangle + \left\langle \frac{1}{2}I_y\omega_y^2 \right\rangle + \left\langle \frac{1}{2}I_z\omega_z^2 \right\rangle \right] \quad (C-22)$$

Notiamo anzitutto che il caso monoatomico è ancora incluso in questo modello esteso, e corrisponde a  $I_x = I_y = I_z = 0$ . Per quanto riguarda invece i gas biatomici, ciascuna particella (molecola) di gas può essere assimilata a una piccola barretta, rigida e massiva: in tal caso,  $I_x = I_y \neq 0$  mentre il terzo momento di inerzia, quello parallelo all'asse della molecola, può essere ritenuto trascurabile ( $I_z = 0$ ). Sorge a questo punto un problema nel trattare statisticamente questi contributi di energia. Nel caso dei tre contributi di energia traslazionale, avevamo ipotizzato che avessero lo stesso peso da semplici considerazioni di simmetria. Come si distribuisce invece l'energia negli altri gradi di libertà disponibili? Un'ipotesi che si deve a Ludwig Boltzmann, per risolvere questo problema, è che *l'energia si distribuisca equamente su tutti i gradi di libertà*, ipotesi che prende il nome di **Principio di equipartizione dell'energia**. Nell'espressione (C-22) tutti i termini non nulli avranno allora lo stesso valore; tenendo presente la (C-16) possiamo ricavare:

$$\text{gas monoatomico} \quad I_x = I_y = I_z = 0 \quad U = E_{tot} = N \cdot \frac{1}{2}m\langle v^2 \rangle = \frac{3}{2}Nk_B T = \frac{3}{2}nRT$$

$$\text{gas biatomico} \quad I_z = 0 \quad U = E_{tot} = N \cdot \frac{5}{3} \cdot \frac{1}{2}m\langle v^2 \rangle = \frac{5}{2}Nk_B T = \frac{5}{2}nRT$$

da cui si può giungere ai risultati per i calori molari a volume costante già riportati in Tabella 3, ovvero:

$$\text{gas monoatomico} \quad c_V = \frac{1}{n} \frac{dU}{dT} = \frac{3}{2}R \quad c_p = c_V + R = \frac{5}{2}R$$

$$\text{gas biatomico} \quad c_V = \frac{1}{n} \frac{dU}{dT} = \frac{5}{2}R \quad c_p = c_V + R = \frac{7}{2}R$$

Anche i valori così calcolati per i gas biatomici possono essere verificati sperimentalmente con buona approssimazione.

Per concludere, è opportuno osservare che l'utilizzo di questo modello per molecole più grandi di quelle biatomiche non fornisce un buon accordo con la realtà sperimentale. Non è sufficiente infatti includere l'altro grado di libertà rotazionale, cioè considerare  $I_z \neq 0$ . In parte, ciò si deve al fatto che, in una descrizione più completa della dinamica molecolare, occorrerebbe contemplare anche l'elasticità dei legami chimici: essa dà origine a gradi di libertà ulteriori, di tipo vibrazionale. Soprattutto, però, è il Principio di Equipartizione dell'Energia che non può più essere applicato nei termini detti sopra: la descrizione corretta della dinamica di particelle così microscopiche richiede gli strumenti della Meccanica Quantistica.

## C.6 La distribuzione delle velocità

Nelle sezioni precedenti abbiamo già fatto riferimento a grandezze medie che caratterizzano le velocità delle particelle di gas. In particolare abbiamo definito la velocità media ( $\langle \vec{v} \rangle$ ) e la velocità quadratica media ( $\langle v^2 \rangle$ ). Se la prima è nulla per l'ipotesi di isotropia, la seconda è proporzionale alla temperatura del gas (vedi Eq. (C-16)).

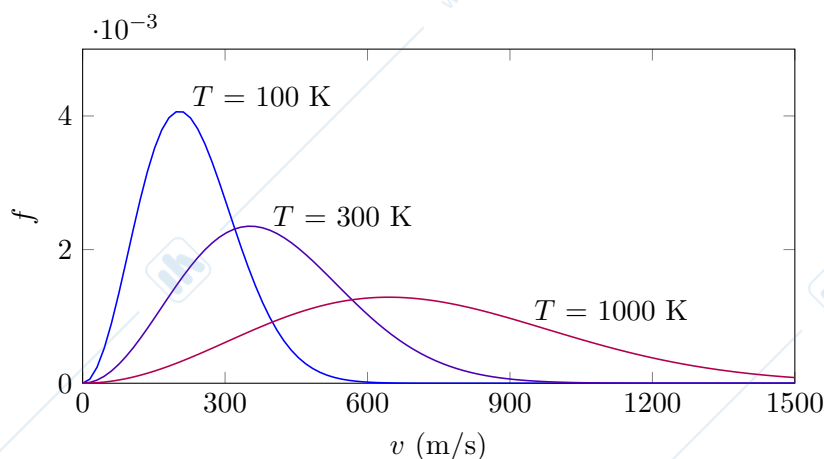


Figura 27: Funzione di Maxwell-Boltzmann di distribuzione delle velocità di un gas ideale. La (C-25) è rappresentata per un gas con particelle di massa  $m = 6.64 \cdot 10^{-26}$  kg, alle temperature di 100 K, 300 K (simile alla temperatura ambiente) e 1000 K.

Il modello cinetico permette anche di dettagliare come *si distribuiscono* i valori di velocità delle particelle. Più precisamente, dal modello cinetico è possibile ricavare una funzione  $f(v)$ , detta **funzione di distribuzione delle velocità**, per cui la quantità  $f(v) dv$  rappresenta la frazione di particelle con velocità compresa tra  $v$  e  $v + dv$ . Avendo in totale  $N$  particelle, il numero di particelle aventi velocità comprese tra  $v$  e  $v + dv$  sarà  $N f(v) dv$ . Il numero di particelle con velocità compresa tra  $v_1$  e  $v_2$  si può calcolare integrando:

$$N(v_1 < v < v_2) = \int_{v_1}^{v_2} N f(v) dv \quad (\text{C-23})$$

Deve inoltre valere la condizione di normalizzazione:

$$N = \int_0^{\infty} N f(v) dv \quad \rightarrow \quad \int_0^{\infty} f(v) dv = 1 \quad (\text{C-24})$$

La funzione  $f(v)$  assume l'espressione:

$$f(v) = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} \quad (\text{C-25})$$

Tale distribuzione di velocità fu ricavata inizialmente da Maxwell e da Boltzmann e prende infatti il nome di **distribuzione di Maxwell-Boltzmann**. La dimostrazione è riportata sinteticamente nel riquadro C-1.

La Figura 27 riporta il grafico della (C-25), nel caso di massa  $m = 6.64 \cdot 10^{-26}$  kg (atomi di Argon) e diverse temperature. Si vede chiaramente che le particelle non hanno tutte la stessa velocità, ma le velocità sono distribuite in un ampio intervallo. Riscaldando il gas aumenta la frazione di particelle con velocità più alta e diminuisce la frazione di particelle con velocità più bassa. Con l'aumentare della temperatura aumenta infatti, come già visto, la velocità media delle particelle; dall'osservazione del grafico notiamo che si allarga anche l'intervallo possibile di velocità.

## Riquadro C-1

Riportiamo qui una dimostrazione della formula (C-25) di distribuzione delle velocità, seguendo il ragionamento fatto da J.C. Maxwell ("Illustrations of the dynamical theory of gases - Part I" *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 19, 19-32 (1860)). Per la piena comprensione di alcuni passaggi sono necessarie nozioni di Statistica e Analisi Matematica che lo studente potrebbe, a questo punto degli studi, non possedere ancora. Si è cercato in ogni caso di rendere il più chiaramente possibile la successione logica dei diversi punti del ragionamento.

Chiamiamo  $v_x$ ,  $v_y$  e  $v_z$  le componenti delle velocità di ogni particella lungo i tre assi cartesiani. Possiamo definire una funzione  $\phi(v_x)$  (diversa da  $f$ , perché non riguarda il modulo del vettore, ma una proiezione!) per cui  $\phi(v_x) dv_x$  rappresenta la frazione di particelle con velocità lungo  $x$  compresa tra  $v_x$  e  $v_x + dv_x$ . Per le direzioni  $y$  e  $z$  si possono definire analoghe funzioni  $\phi(v_y)$  e  $\phi(v_z)$ : la funzione  $\phi$  deve essere sempre la stessa perché il gas è isotropo e non devono esserci differenze nelle tre direzioni spaziali.

La frazione di particelle che, allo stesso tempo, ha componente  $x$  della velocità compresa tra  $v_x$  e  $v_x + dx$ , componente  $y$  della velocità compresa tra  $v_y$  e  $v_y + dy$  e componente  $z$  della velocità compresa tra  $v_z$  e  $v_z + dz$  si può scrivere come  $\phi(v_x) \phi(v_y) \phi(v_z) dx dy dz$ . Infatti le tre componenti delle velocità sono tutte indipendenti.

Poiché l'orientazione nello spazio della terna  $xyz$  è del tutto arbitraria e poiché vale l'ipotesi di isotropia, il prodotto  $\phi(v_x) \phi(v_y) \phi(v_z)$  non può dipendere dalla direzione del vettore  $\vec{v} = v_x \vec{u}_x + v_y \vec{u}_y + v_z \vec{u}_z$ , ma solo dal suo modulo. In altre parole:

$$\phi(v_x) \phi(v_y) \phi(v_z) = \psi(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \quad (\text{C-26})$$

Ora, si potrebbe mostrare che c'è un solo tipo di funzione che può soddisfare la condizione (C-26): la funzione esponenziale. Più in particolare, deve essere:

$$\phi(v_x) = C e^{-Av_x^2} \quad \psi(v) = C^3 e^{-Av^2} \quad (\text{C-27})$$

dove  $A$  e  $C$  sono costanti positive e il segno negativo davanti ad  $A$  è dovuto al fatto che la funzione non può divergere per  $v_x \rightarrow \infty$  (altrimenti vorrebbe dire che ci sono infinite particelle che hanno velocità infinita!).

Si può imporre a questo punto la condizione di normalizzazione:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} C e^{-Av_x^2} dv_x = 1 \quad \Rightarrow \quad C = \sqrt{\frac{A}{\pi}} \quad \Rightarrow \quad \phi(v_x) = \sqrt{\frac{A}{\pi}} e^{-Av_x^2} \quad (\text{C-28})$$

dove l'integrale è stato operato da  $-\infty$  a  $+\infty$  perché i valori di velocità scalare  $v_x$  sono sia positivi sia negativi.

Dalla (C-6) e dalla (C-16) sappiamo che  $\langle v_x^2 \rangle = \frac{k_B T}{m}$ . Considerando una distribuzione  $\phi(v_x)$ , la media quadratica si può calcolare come  $\langle v_x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 \phi(v_x) dv_x$ , quindi:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 \sqrt{\frac{A}{\pi}} e^{-Av_x^2} dv_x = \frac{k_B T}{m} \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{2A} = \frac{k_B T}{m} \quad \Rightarrow \quad A = \frac{m}{2k_B T} \quad (\text{C-29})$$

Finalmente possiamo scrivere un'espressione per la distribuzione della componente  $v_x$  della velocità:

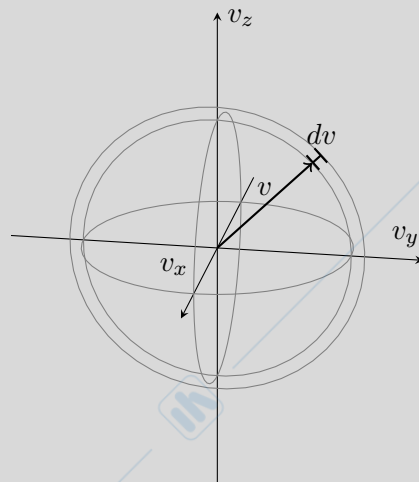
$$\phi(v_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} e^{-\frac{mv_x^2}{2k_B T}} \quad (\text{C-30})$$

Le distribuzioni  $\phi(v_y)$  e  $\phi(v_z)$  saranno ovviamente analoghe.

Per calcolare la distribuzione  $f(v)$  (che a differenza di  $\phi$  non riguarda le componenti scalari, ma il modulo della velocità), possiamo anzitutto immaginarci di rappresentare le particelle in un grafico tridimensionale con assi  $v_x$ ,  $v_y$  e  $v_z$ . Ad ogni punto corrisponde una particella, con le sue componenti di velocità. Quante saranno le particelle con modulo della velocità compreso tra  $v$  e  $v + dv$ ?

Dovremo sommare tutti i punti compresi in un guscio sferico di raggio interno  $v$  e raggio esterno  $v + dv$ , che ha un "volume" pari a  $4\pi v^2 dv$ . Nei punti del guscio sferico la densità di particelle è uniforme, perché come abbiamo già osservato che la distribuzione delle velocità deve dipendere solo dal modulo di  $v$ . Tale densità è data proprio da  $\phi(v_x)\phi(v_y)\phi(v_z) = \psi(v)$ . Si può quindi concludere che:

$$f(v)dv = 4\pi v^2 \psi(v)dv \quad \Rightarrow \quad f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} \quad (\text{C-31})$$



www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it

www.unidocs.it

www.



www.unidocs.it

www.unidocs.it



www.unidocs.it

www.unidocs.it



www.unidocs.it

www.unidocs.it

Politecnico di Milano, 2019

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

