

Termodinamica

Paolo Bettelini

Contents

1	Termodinamica	1
2	Distribuzioni velocità molecolari di Maxwell-Boltzmann	4

1 Termodinamica

Nello scritto potrebbe esserci la domanda sulla trasformazione adiabatic di un gas perfetto.

La teoria cinetica dei gas è un modello microscopico classico di un gas perfetto. È il più semplice modello statistico che mette in relazione le proprietà termodinamiche di un gas all'equilibrio con le proprietà microscopiche della molecole del gas. Le ipotesi semplificatrici sono:

1. il gas è formato da un numero grande di molecole N in continuo movimento (molto disordinato);

$$N \sim N_A = 6 \cdot 10^{23}$$

2. Le molecole del gas sono trattate come puntiformi, prive di struttura interna, e soggette alla meccanica Newtoniana.
3. le molecole in moto nel gas subiscono urti tra loro e con le pareti del contenitore con urti perfettamente elastici (si conserva quindi l'energia cinetica). Tra un urto e quello successivo le molecole non interagiscono e si muovono di rettilineo uniforme.
4. La distribuzione spaziale delle molecole è uniforme (mediante) e la loro velocità non hanno una direzione preferenziale (si ha cioè una distribuzione isotropa della velocità molecolari). Queste condizioni sono sicuramente soddisfatte in condizione di equilibrio termodinamico.
5. Le dimensioni delle molecole sono trascurabili rispetto alla media che separa le molecole \iff il volume V occupato dal gas (il volume del contenitore del gas). Per pressioni non eccessive tale condizione è soddisfatta (sono le condizioni in cui vale l'uguaglianza di stato di un gas perfetto).

Consideriamo N particelle puntiformi (la molecola del gas) racchiuse in un contenitore cubico di lato L dove i lati del cubo sono paralleli agli assi dello spazio. Consideriamo la parete 1. Si vuole valutare la forza media esercitata dalle molecole sul tale parete attraverso gli urti. Consideriamo una singola molecola i -esima che si schianta nel punto $x = L$ con velocità \vec{v}_i . Dopo l'urto si inverte solamente la componente x della velocità e il modulo rimane invariato. Sia $\delta\vec{q}$ la quantità di moto.

$$\begin{aligned}\Delta\vec{q} &= m\vec{v}_f - m\vec{v}_i \\ &= m(\vec{v}_f - \vec{v}_i) \\ &= -2mv_{x,i}\hat{x}_i\end{aligned}$$

Dopo l'urto, per tornare sulla parete 1 la molecola impiega

$$\Delta t = \frac{2L}{v_{x,i}}$$

per tornare sulla parete. Invertendo tale dato troviamo anche la frequenza degli urti. Stiamo ignorando urti fra le molecole, ma possiamo giustificarlo dicendo che se due molecole di scontrano mediante è come se si scambiassero i ruoli. In un intervallo di tempo $[t_A, t_B]$ si hanno $\frac{t_B - t_A}{\Delta t}$ urti con la parete 1. Siccome la quantità di moto si conserva la parete riceve dalla molecole

$$\begin{aligned}\Delta \vec{q}_p &= -\frac{t_B - t_A}{\Delta t} \Delta \vec{q} \\ &= (t_B - t_A) m \frac{(\vec{v}_{x,i})^2}{L} \hat{x}\end{aligned}$$

quantità di moto. Per trovare la pressione usiamo il teorema dell'impulso

$$\begin{aligned}\frac{\Delta \vec{q}_p}{dt} &= \int_{t_A}^{t_B} \vec{F}_p dt \\ &= \frac{1}{t_B - t_A} \int_{t_A}^{t_B} \vec{F}_p dt (t_B - t_A) \\ &\triangleq \vec{F}_m (t_B - t_A)\end{aligned}$$

dove \vec{F}_m è la forza media sulla parete (1) della particelle i -esima. Quindi

$$\begin{aligned}\vec{F}_m &\triangleq \frac{1}{t_B - t_A} \int_{t_A}^{t_B} \vec{F}_p dt \\ &= \frac{\Delta \vec{q}_p}{t_B - t_A} \\ &= m \frac{(\vec{v}_{x,i})^2}{L} \hat{x}\end{aligned}$$

Per ottenere la forza totale (macroscopica) devo sommare il contributo di tutte le particelle, per questo abbiamo usato la media.

$$\begin{aligned}\vec{F} &= \sum_{i=1}^N m \frac{(\vec{v}_{x,i})^2}{L} \hat{x} \\ &= \frac{M}{L} N \left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (v_{x,i})^2 \right) \hat{x} \\ &= \frac{m}{L} N \overline{v_x^2} \hat{x}\end{aligned}$$

dove

$$\overline{v_x^2} \triangleq \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (v_{x,i})^2$$

è il valore medio del quadrato della component x della velocità molecolare. Per determinare queste medie è necessario conoscere la distribuzione delle velocità molecolari; indicheremo con $f_x(v_x)$ la distribuzione di probabilità (PDF). In uno stato di equilibrio termodinamico $f_x(v_x)$ non dipende dal tempo. Inoltre, siamo nell'ipotesi di isotropia della velocità. Le distribuzioni delle altre componenti sono analoghe e uguali. Abbiamo anche

$$f(-v_x) = f(v_x)$$

Chiaramente il valore

$$\int_{v'_x}^{v''_x} f(v_x) dv_x$$

è la probabilità di trovare v_x in $[v'_x, v''_x]$. La funzione f permette di valutare i diversi momenti. Il momento di ordine n è

$$\overline{v_x^n} = \int_{-\infty}^{+\infty} f(v_x) v_x^n dv_x$$

(il momento di ordine 1 è la media). La media, come tutti i momenti dispari, è zero, siccome la funzione è dispari.

$$\overline{v_x} = \int_{-\infty}^{+\infty} f(v_x) v_x dv_x = 0$$

l'integranda è una funzione pari per una funzione dispari. Quindi il prodotto è dispari e la media è nulla. Sempre per l'isotropia delle velocità

$$f_x = f_y = f_z \triangleq f$$

abbiamo

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2}$$

Poiché

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$$

Si ha

$$\begin{aligned} \overline{v^2} &= \frac{1}{N} \sum_i v_i^2 = \frac{1}{N} \sum_i (v_{x,i}^2 + v_{y,i}^2 + v_{z,i}^2) \\ &= \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2} \\ &= 3\overline{v_x^2} \end{aligned}$$

Abbiamo quindi

$$\overline{v_x^2} = \frac{1}{3} \overline{v^2} \triangleq \frac{1}{3} v_{qm}^2$$

dove $v_{qm} = \sqrt{\overline{v^2}}$ velocità quadratica media. Sostituiamo le espressioni per la forza media sulla parete

$$\vec{F} = \frac{Nm}{3L} \overline{v^2} \hat{x}$$

La pressione p esercitata sulla parete (1) è la componente nella direzione normale alla parete $\vec{F} \cdot \hat{x}$ dunque

$$\begin{aligned} p &= \frac{\vec{F} \cdot \hat{x}}{L^2} = \frac{Nm}{3L^3} \overline{v^2} \\ &= \frac{2}{3} \frac{N}{V} \left(\frac{1}{2} m \overline{v^2} \right) = \frac{2}{3} \frac{N}{V} \overline{K} \end{aligned}$$

dove \overline{K} è l'energia cinetica media della molecola del gas. La densità del gas è

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

quindi

$$p = \frac{1}{3} \rho \overline{v^2}$$

che è la legge di Clausius Joule. Possiamo tornare a

$$\begin{aligned} pV &= \frac{2}{3} N \overline{K} \\ nrT &= \frac{2}{3} N \overline{K} \\ K &= \frac{3}{2} \frac{n}{N} RT \end{aligned}$$

poiché $N = nN_A$

$$\frac{nR}{N} = \frac{R}{N_A} = k_b$$

e

$$v_{qm} = \sqrt{\frac{3k_bT}{m}}$$

che corrisponde come ordine di grandezza alla velocità di propagazione del suono nel gas. Per un gas perfetto, la temperatura fornisce una stima dell'energia cinetica associata al moto direzionato delle molecole (agitazione termica) e non a moti collettivi ordinati (assenti in condizioni di equilibrio termodinamico).

In un gas monoatomico, dove le molecole sono prive di gradi di libertà interni, l'energia interna del gas si identifica con la somma delle energie cinetiche.

$$\begin{aligned} U &= \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m v_i^2 = N \frac{1}{2} m \left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_i^2 \right) \\ &= N \frac{1}{2} m \overline{v^2} = N \overline{K} = \frac{3}{2} n R T \end{aligned}$$

2 Distribuzioni velocità molecolari di Maxwell-Boltzmann

Voglio determinare la distribuzione di probabilità dei moduli delle velocità molecolari di un gas perfetto: $p(v) dv$ fornisce la probabilità di trovare la velocità (in modulo) di una molecola del gas tra v e $v + dv$. $p(v)$ è la PDF. Si ha la certezza di avere $v \in [0, \infty]$ e quindi deve essere normalizzata

$$\int_0^{\infty} p(v) dv = 1$$

Il momento di ordine n della distribuzione è la media di v^n

$$\overline{v^n} = \int_0^{\infty} p(v) v^n dv$$

Il momento del secondo ordine permette di valutare la varianza della distribuzione, ovvero la media di $(v - \bar{v})^2$.

$$\Delta v^2 = \overline{v - \bar{v}^2} = \overline{v^2} - (\bar{v})^2 = \int_0^{\infty} p(v) (v - \bar{v})^2 dv$$

La radice della varianza (deviazione standard)

$$\sigma_n = \sqrt{\overline{v^2} - (\bar{v})^2}$$

fornisce una misura di quanto le velocità molecolari sono sparpagliate intorno al loro valore medio \bar{v} . Per l'isotropia della velocità $f_x = f_y = f_z = f$ la probabilità congiunta è

$$f(v_x) f(v_y) f(v_z) dv_x dv_y dv_z$$

D'altra parte, tale probabilità dipende solo dal modulo $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$.

$$f(v_x) f(v_y) f(v_z) dv_x dv_y dv_z = F(v) dv_x dv_y dv_z$$

Abbiamo quindi questa relazione

$$F(v) = f(v_x) f(v_y) f(v_z)$$

che ci permette di trovare un'espressione analitica per F ed f : prendiamo il logaritmo e deriviamo per esempio rispetto a v_x e poi v_y

$$\log F(v) = \log f(v_x) + \log f(v_y) + \log f(v_z)$$

e abbiamo

$$\frac{\partial}{\partial v_x} \ln F(v) = \frac{1}{F(v)} \frac{\partial F(v)}{\partial v_x} = \frac{1}{F(v)} \frac{\partial F}{\partial v} \frac{\partial v}{\partial v_x}$$

Dall'altra parte abbiamo

$$\frac{\partial v}{\partial v_x} = \frac{\partial}{\partial v_x} \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2} = \frac{v_x}{v}$$

e analogamente per y e z . Abbiamo poi a secondo membro

$$\frac{\partial}{\partial v_x} (\log f(v_x) + \log f(v_y) + \log f(v_z)) = \frac{1}{f(v_x)} \frac{\partial f}{\partial v_x}$$

Quindi abbiamo

$$\begin{aligned} \frac{1}{F(v)} \frac{\partial F}{\partial v} \frac{v_x}{v} &= \frac{1}{f(v_x)} \frac{\partial f}{\partial v_x} \\ \frac{1}{v} \frac{F'(v)}{F(v)} &= \frac{1}{v_x} \frac{f'(v_x)}{f(v_x)} \\ G(v) &= g(v_x) \end{aligned}$$

dove $F'(v) = \partial F / \partial v$ e $f'(v_x) = \partial f / \partial v_x$. Adesso deriviamo rispetto a v_y .

$$\begin{aligned} \frac{\partial G(v)}{\partial v_y} &= \frac{\partial G}{\partial v} \frac{\partial v}{\partial v_y} = \frac{\partial g(v_x)}{\partial v_y} \\ \frac{\partial G}{\partial v} \frac{v_y}{v} &= 0 \end{aligned}$$

Quindi $G = \alpha$ è costante

$$q(v_x) = \frac{1}{v_x} \frac{f'(v_x)}{f(v_x)} = G(v) = \alpha$$

che è un'equazione risolvibile per f , in quanto separabile

$$\begin{aligned} \frac{1}{v_x} \frac{f'(v_x)}{f(v_x)} &= \alpha \\ \frac{1}{v_x} \frac{1}{f(v_x)} \frac{df}{dv_x} &= \alpha \\ \int \frac{df}{f} &= \int \alpha v_x dv_x \\ f &= C e^{\alpha \frac{v_x^2}{2}} \end{aligned}$$

con $C > 0$. Imponendo la condizione di normalizzazione otteniamo C

$$\begin{aligned}
1 &= \int_{-\infty}^{+\infty} f(v_x) dv_x \\
1 &= C \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\gamma v_x^2} dv_x \\
1 &= \frac{C}{\sqrt{\gamma}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx \\
1 &= C \sqrt{\frac{\pi}{\gamma}} \\
C &= \sqrt{\frac{\gamma}{\pi}}
\end{aligned}$$

con $\gamma = \alpha/2 < 0$ per essere integrabile. Quindi otteniamo

$$\begin{aligned}
f(v_x) &= \sqrt{\frac{\gamma}{\pi}} e^{-\gamma v_x^2} \\
F(v) &= \left(\frac{\gamma}{\pi}\right)^{3/2} e^{-\gamma v^2}
\end{aligned}$$

dipende solo da $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$ come imposto iniziale. Per costruzione è normalizzato in quanto lo sono $f(v_x)$, $f(v_y)$ e $f(v_z)$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} F(v) dv_x dv_y dv_z = \int_{-\infty}^{+\infty} f(v_x) dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} f(v_y) dv_y \int_{-\infty}^{+\infty} f(v_z) dv_z = 1$$

Consideriamo un guscio sferico Ω di raggio v e spessore infinitesimo dv nello spazio (v_x, v_y, v_z) , contenente tutte le molecole con velocità tra v e dv , quindi la probabilità è $p(v) dv$. Su tale guscio sferico, F è uniforme in quanto dipende solo da v . La probabilità che la velocità $\vec{v} = (v_x, v_y, v_z)$ cada all'interno di questo guscio sferico è

$$\begin{aligned}
p(v) dv &= \int_{\Omega} F(v) dv_x dv_y dv_z \\
&= F(v) \int_{\Omega} dv_x dv_y dv_z \\
&= F(v) 4\pi v^2 dv
\end{aligned}$$

È un integrale di volume ma siccome è infinitesimo fa la superficie. Abbiamo quindi

$$\begin{aligned}
p(v) &= 4\pi v^2 F(v) \\
p(v) &= \frac{4\gamma^{3/2}}{\sqrt{\pi}} v^2 e^{-\gamma v^2}
\end{aligned}$$

che è normalizzata

$$\int_0^{\infty} p(v) dv = 1$$

Vediamo ora che γ è legato alla temperatura. Dobbiamo imporre (principio di equipartizione o legge di ...)

$$\begin{aligned}\frac{1}{2}m\overline{v^2} &= \frac{3}{2}k_bT \\ \overline{v^2} &= \int_0^\infty p(v)v^2 dv \\ &= \frac{3k_bT}{m} \\ &= \frac{3RT}{M}\end{aligned}$$

dove $M = mN_A$ e $R = k_bN_A$. Dobbiamo tuttavia calcolare il secondo momento

$$\begin{aligned}\overline{v^2} &= \int p(v)v^2 dv = \frac{4\gamma^{3/2}}{\sqrt{\pi}} \int_0^{+\infty} v^4 e^{-\gamma v^2} dv \\ &= \frac{4\gamma^{3/2}}{\sqrt{\pi}} \int_0^{+\infty} \frac{d^2}{d\gamma^2} (e^{-\gamma v^2}) dv\end{aligned}$$

Infatti

$$\begin{aligned}\frac{d}{d\gamma} e^{-\gamma v^2} &= e^{-\gamma v^2} \frac{d}{d\gamma} (-\gamma v^2) = (-v^2) e^{-\gamma v^2} \\ \frac{d^2}{d\gamma^2} e^{-\gamma v^2} &= e^{-\gamma v^2} = (-v^2)(-v^2) e^{-\gamma v^2} = v^4 e^{-\gamma v^2}\end{aligned}$$

Posso portare l'operazione di derivata fuori

$$\begin{aligned}\overline{v^2} &= \frac{4\gamma^{3/2}}{\sqrt{\pi}} \frac{d^2}{d\gamma^2} \int_0^\infty e^{-\gamma v^2} dv \\ &= \frac{4\gamma^{3/2}}{\sqrt{\pi}} \frac{d^2}{d\gamma^2} \frac{1}{\sqrt{\gamma}} \int_0^\infty e^{-x^2} dx \\ &= \frac{4\gamma^{3/2}}{\sqrt{\pi}} \frac{d^2}{d\gamma^2} \frac{1}{\sqrt{\gamma}} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \\ &= \frac{3}{2\gamma}\end{aligned}$$

La relazione è quindi

$$\begin{aligned}\frac{3}{2\gamma} &= \frac{3k_bT}{m} \\ \gamma &= \frac{m}{2k_bT}\end{aligned}$$

Possiamo ora riscrivere la formula della distribuzione

$$\begin{aligned}p(v) &= \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2k_bT} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{m}{2k_bT} v^2} \\ &= \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\frac{m}{2k_bT} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{1}{2} \frac{mv^2}{k_bT}}\end{aligned}$$

che è la formula di Maxwell Boltzmann per la distribuzione delle velocità molecolari.

TODO: mettere immagine della forma.

Troviamo ora la velocità più probabile v_p , ossia quando $p(v)$ ha un minimo

$$0 = \frac{dP(v)}{dv} \iff \gamma = \frac{m}{2k_b T}$$

e quindi la velocità più probabile è

$$v_p = \frac{1}{\sqrt{\gamma}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$$

Troviamo ora la velocità media $v_m = \bar{v}$

$$v_m = \int_0^{\infty} p(v) dv = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

La varianza della distribuzione è

$$\Delta v^2 = \overline{v^2} - (\bar{v})^2 = \left(3 - \frac{8}{\pi}\right) \frac{k_b T}{m}$$
$$\omega v = \sqrt{\Delta v} = \sqrt{\frac{8k_b T}{\pi m}}$$