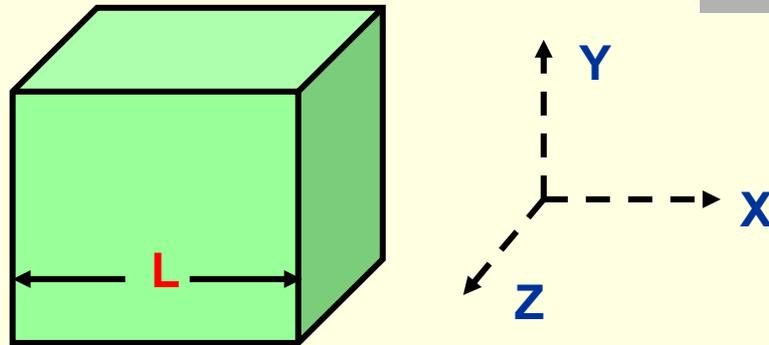




# Teoria cinetica

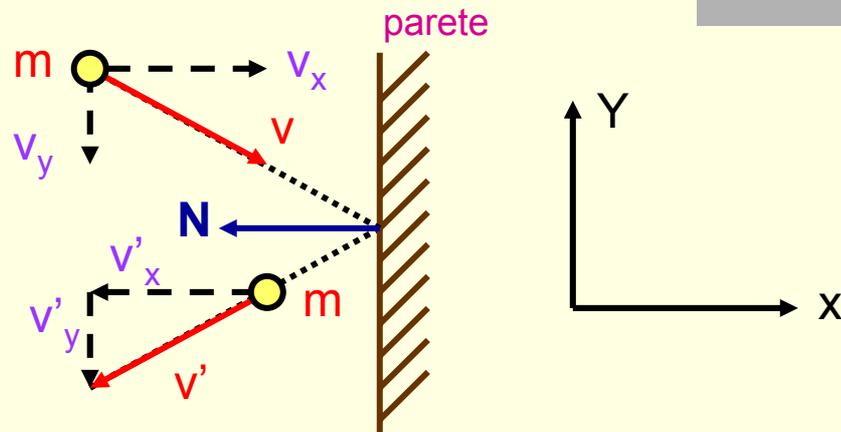
- Descrizione del modello
- Calcolo della pressione
- Calcolo del lavoro
- Distribuzione delle velocità di Maxwell
- Flusso delle molecole attraverso una superficie
- Cammino libero medio

# Descrizione del modello



- Consideriamo un gas contenuto in una scatola cubica di lato  $L$
- Immaginiamo un modello di gas perfetto, sviluppato nel corso del 1800, basato sulle seguenti ipotesi:
  - Le molecole del gas sono sferette rigide che compiono urti completamente elastici fra loro. Ad esse si applica la legge della meccanica di Newton.
  - Non si hanno interazioni a distanza tra le molecole, e le traiettorie tra due urti successivi sono rettilinee.
  - Le pareti del recipiente sono tali da garantire urti elastici, vale a dire che le pareti sono prive di attrito e non possono quindi scaldarsi per via degli urti.
  - La distribuzione spaziale delle molecole è mediamente uniforme, e le direzioni di moto delle molecole sono distribuite in modo isotropo. Non vi sono quindi direzioni privilegiate nello spazio in cui il gas è contenuto.
- Inoltre la densità del gas deve essere sufficientemente bassa da avere al più urti tra due molecole, ma mai urti tra tre o più molecole fra di loro. Questa affermazione diventa quantitativa introducendo il concetto di cammino libero medio delle molecole, che dovrà essere molto più grande della dimensione delle molecole, e nello stesso tempo dovrà essere molto più piccolo delle dimensioni del contenitore, altrimenti non si avranno affatto urti tra le molecole e non sarà possibile raggiungere l'equilibrio termico.

# Interpretazione della pressione nella teoria cinetica



- Consideriamo una molecola di massa  $m$  che urta contro una parete
- La parete può esercitare solo la forza normale  $N$  perché è priva di attrito
- Ricordate che:

$$\vec{I} = \int_{t_i}^{t_f} \vec{F} \cdot dt = \Delta \vec{p} = \vec{p}_f - \vec{p}_i$$

- Quindi, dato che  $\mathbf{N}$  è normale alla parete, anche  $\mathbf{I}$  sarà normale, perciò solo la componente normale di  $\mathbf{p}$  può variare.
- Inoltre, dato che per ipotesi l'urto è elastico, si conserva l'energia:

$$\frac{1}{2} m v'^2 = \frac{1}{2} m v^2$$

- Come conseguenza avremo:  $m v'_y = m v_y$  ;  $m v'_x = -m v_x$

$$\Rightarrow \begin{cases} \Delta p_x = -m v_x - m v_x = -2m v_x \\ \Delta p_y = 0 \\ \Delta p_z = 0 \end{cases}$$

- (un discorso simile vale per urti contro le altre pareti).

# Pressione (segue ...)

- Ad una variazione di quantità di moto corrisponde un impulso della forza che l'ha provocata:

$$I_x = f_x^m \Delta t = \Delta P_x = -2mv_x$$

( $f_x^m$  è la componente x della forza che la parete esercita sulla singola molecola)

$$f_x^m = \frac{\Delta P_x}{\Delta t} = -\frac{2mv_x}{\Delta t}$$

- Per valutare l'intervallo di tempo  $\Delta t$  che intercorre tra un urto di una molecola con la parete ed il successivo, possiamo fare un'assunzione non corretta da un punto di vista statistico, ma che ha il pregio di essere semplice e di condurre al risultato finale corretto; assumiamo quindi che  $\Delta t$  sia pari al tempo che impiega la molecola per andare a rimbalzare contro la parete opposta e tornare indietro.

$$\Delta t = \frac{2L}{v_x}$$

- quindi: 
$$f_x^m = \frac{\Delta P_x}{\Delta t} = -\frac{2mv_x}{2L/v_x} = -\frac{mv_x^2}{L}$$

- Per il principio di azione e reazione la forza che la molecola esercita sulla parete vale:

$$f_x = -f_x^m = \frac{mv_x^2}{L}$$

- La forza totale esercitata dal gas sulla parete è data dalla somma dei contributi di tutte le molecole:

$$F_x = \sum_{i=1}^N f_x^i$$

dove N è il numero totale di molecole del gas.

# Pressione (segue ...)

$$F_x = \sum_{i=1}^N \frac{m}{L} v_{xi}^2 = \frac{m}{L} \sum_{i=1}^N v_{xi}^2$$

- Introduciamo il valor medio del quadrato della componente x delle velocità definito come:

$$\overline{v_x^2} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_{xi}^2$$

- In questo modo si ha:  $F_x = \frac{m}{L} \cdot N \cdot \overline{v_x^2}$

- La pressione esercitata dal gas sulla parete vale:

$$P = \frac{F_x}{S} = \frac{F_x}{L^2} = \frac{1}{L^2} \frac{m}{L} \cdot N \cdot \overline{v_x^2} = \frac{m}{L^3} \cdot N \cdot \overline{v_x^2}$$

- Il numero totale di molecole N del gas è pari a:  $N = n \cdot N_A$   
dove n è il numero di moli del gas e  $N_A$  il numero di Avogadro

- Allora:  $P = \frac{m}{L^3} \cdot n \cdot N_A \cdot \overline{v_x^2}$

- Ricordando che m è la massa di una molecola, si ha che  $m \cdot N_A$  è uguale alla massa M di una mole di gas (massa molare) .  
Inoltre  $L^3$  è il volume V del gas, quindi:

$$P = \frac{nM \overline{v_x^2}}{V}$$

- Per ogni molecola si ha:  $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$

- Dato che ipotesi il gas è isotropo, la proiezione del valor medio del quadrato della velocità deve essere lo stesso qualunque sia la direzione scelta, quindi:

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \frac{1}{3} \overline{v^2}$$

# Pressione (segue ...)

- Definiamo la velocità quadratica media  $v_{qm}$  nel modo seguente:

$$\overline{v^2} = v_{qm}^2 \Rightarrow v_{qm} = \sqrt{\overline{v^2}}$$

- Quindi la pressione è uguale a:

$$P = \frac{nMv_{qm}^2}{3V} \Rightarrow PV = \frac{nMv_{qm}^2}{3}$$

- Ricordando che per un gas perfetto vale  $PV = nRT$ , si ricava:

$$v_{qm} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

- Se ad esempio fissiamo una temperatura di 300 K, abbiamo le seguenti velocità quadratiche medie per alcuni gas:

Gas	M (g/mole)	$v_{qm}$ (m/s)
H <sub>2</sub>	2.02	1920
He	4.0	1370
N <sub>2</sub>	28	517
O <sub>2</sub>	32	483

- Come si può notare si ottengono delle velocità molto alte, ciò nonostante, vedremo più avanti, nei fenomeni di trasporto, quali ad esempio la diffusione, le velocità in gioco sono molto più piccole.

# Energia cinetica traslazionale

- L'energia cinetica media di una molecola è:

$$\bar{K} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N K_i = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m v_i^2 = \frac{1}{N} \frac{1}{2} m \sum_{i=1}^N v_i^2$$

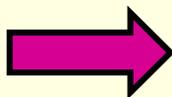
$$\Rightarrow \bar{K} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{1}{2} m v_{qm}^2$$

- Utilizzando la relazione trovata in precedenza  $v_{qm}^2 = \frac{3RT}{M}$

$$\bar{K} = \frac{1}{2} m \frac{3RT}{M}$$

- Ricordando che  $M/m = N_A$  (numero di Avogadro) abbiamo:

$$\bar{K} = \frac{3RT}{2N_A} \quad ; \quad \frac{R}{N_A} = k \text{ (costante di Boltzman)}$$



$$\bar{K} = \frac{3}{2} kT$$

- Da ciò si evince che la temperatura è una misura dell'energia cinetica media delle molecole.

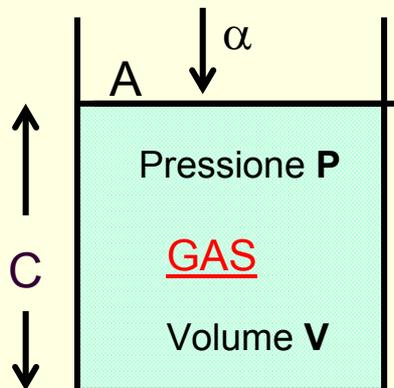
- **Energia interna:**

$$U = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m v_i^2 \Rightarrow = N \bar{K} = [n \cdot N_A] \cdot \frac{3}{2} kT$$

- Dato che  $N_A \cdot k = R$ , si ha:

$$U = \frac{3}{2} nRT \quad (\text{gas monoatomico})$$

# Lavoro per comprimere il gas



Il pistone scorre senza attrito con velocità  $\alpha$ . Le pareti del cilindro sono adiabatiche.

$u$  = velocità media delle molecole nel cilindro.

- **Ipotesi:  $\alpha \ll u$ :** nel gas non si stabiliscano moti turbolenti e si può supporre che il centro di massa del gas sia sempre in quiete. (condizione affinché la compressione sia reversibile).
- Una molecola che si muove parallelamente all'asse del cilindro, impiegherà un tempo  $t=2C/u$  tra un urto ed il successivo. Dato che il numero di molecole che si muovono lungo questa direzione è un terzo del numero totale  $n$  di molecole contenute nel cilindro, il numero di urti contro il pistone in un secondo è pari a:

$$v = \frac{1}{3}n \cdot \frac{1}{t} = \frac{1}{3}n \cdot \frac{u}{2C} = \frac{n \cdot u}{6C}$$

- Osserviamo cosa succede ad una molecola che urta il pistone nel sistema di riferimento in cui il pistone è fermo:
  - la molecola si avvicina al pistone con velocità  $u+\alpha$  e deve lasciare il pistone con la stessa velocità, altrimenti l'urto non sarebbe elastico.
  - Questo implica che relativamente al cilindro la molecola ha velocità  $u+2\alpha$ .
  - Il cambio di energia cinetica della molecola ad ogni collisione con il pistone vale:

$$\Delta K_m = \frac{1}{2}m[u + 2\alpha]^2 - \frac{1}{2}mu^2 = 2mu\alpha + 2m\alpha^2 = 2mu\alpha \left(1 + \frac{\alpha}{u}\right)$$

- Dato che per ipotesi  $\alpha/u$  è piccolo, esso può essere trascurato.

$$\Delta K_m = 2mu\alpha$$

# Lavoro per comprimere il gas

- Moltiplicando la variazione di energia cinetica che subisce una molecola nell'urto con il pistone per il numero di urti in un secondo, si ottiene la quantità di energia cinetica che il pistone fornisce al gas in un secondo:

$$\Delta K' = \Delta K_m \cdot \nu = 2m\alpha u \cdot \frac{n \cdot u}{6C} = \frac{1}{3} \frac{mnu^2}{C} \alpha$$

- Ricordando che  $pV = nmu^2/3$  ( $V$  è il volume), si ottiene:

$$\Delta K' = \frac{1}{3} \frac{mnu^2}{C} \alpha = \frac{pV}{C} \alpha = \frac{pAC}{C} \alpha = pA\alpha$$

( $A$  è la superficie del cilindro).

- Nell'istante di tempo  $dt$ , il pistone si muove della distanza  $\alpha dt$ , di conseguenza il volume del gas cambia di:  $dV = A\alpha dt$ . In questo lasso di tempo l'energia impartita dal pistone al gas vale:

$$dL = \Delta K' \cdot dt = pA\alpha \cdot dt = p dV$$

abbiamo quindi ritrovato un risultato già noto. Ovviamente quanto detto si applica anche ad una espansione reversibile.

- Nel caso invece di una **compressione irreversibile**, il termine  $\alpha/u$  non può in linea di principio essere trascurato, quindi dobbiamo mantenerlo nell'espressione dell'energia fornita dal pistone al gas in un secondo:

$$\Delta K' = \Delta K_m \cdot \nu = \frac{1}{3} \frac{mnu^2}{C} \alpha \left( 1 + \frac{\alpha}{u} \right)$$

- Se indichiamo con  $P$  la pressione esercitata dal gas contro il moto del pistone, ne consegue che nel tempo  $dt$  la forza  $PA$  agisce lungo la distanza  $\alpha dt$ , quindi il lavoro fatto dal pistone sarà:

$$dL = PA\alpha \cdot dt = P dV$$

# Compressione irreversibile

- Tenendo sempre presente la relazione  $pV = nmu^2/3$ , dove  $p$  è la pressione che il gas eserciterebbe contro una parete in quiete, abbiamo la seguente relazione che esprime la quantità di energia fornita al gas dal pistone nel tempo  $dt$ , dove il gas viene compresso del volume  $dV$ :

$$dL = \frac{pV}{C} \alpha \left(1 + \frac{\alpha}{u}\right) \cdot dt = p \left(1 + \frac{\alpha}{u}\right) \cdot dV$$

- Questa energia deve essere uguale al lavoro fatto dal pistone contro il gas nello stesso intervallo di tempo. Uguagliando quindi le due espressioni si trova:

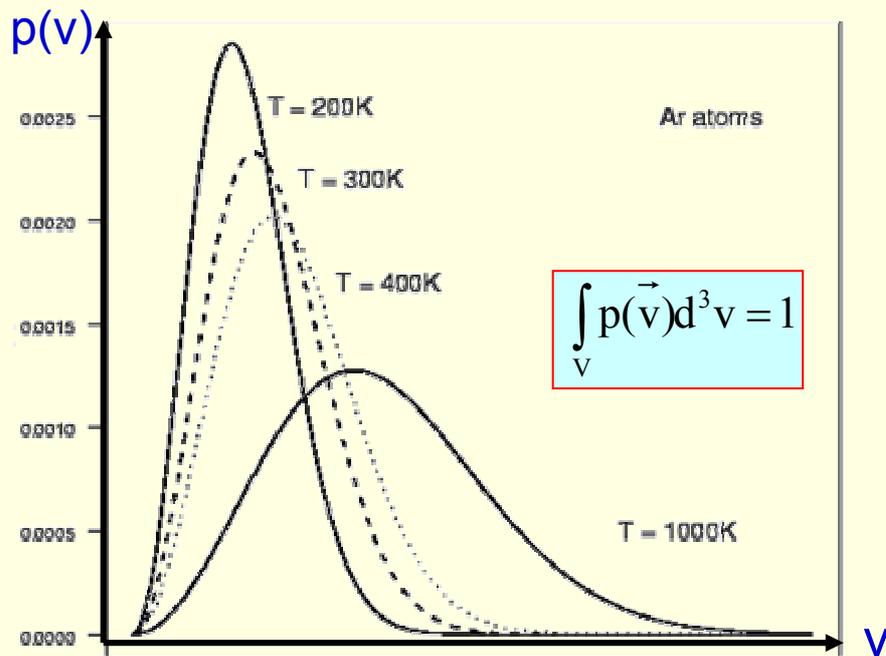
$$P \cdot dV = p \left(1 + \frac{\alpha}{u}\right) \cdot dV \Rightarrow P = p \left(1 + \frac{\alpha}{u}\right)$$

- Questo indica che la pressione  $P$  che il gas esercita contro il pistone mobile durante la compressione è più grande della pressione che avrebbe esercitato durante una compressione reversibile (ipotesi di pistone stazionario).
- In maniera analoga durante una espansione irreversibile ( $\alpha$  negativo) la pressione risulta minore.
- La conseguenza di ciò è che il lavoro fatto dal gas durante una compressione finita irreversibile, non può essere riguadagnato con una espansione irreversibile fatta alla stessa velocità. Quindi il gas al termine del ciclo irreversibile ha avuto un riscaldamento netto.
- Le stesse conclusioni si raggiungono con delle considerazioni basate esclusivamente sui principi della termodinamica.

# Distribuzione delle velocità molecolari

- Abbiamo trovato una relazione che lega la velocità quadratica media delle molecole di un gas con la sua temperatura.
- In realtà le singole molecole hanno una velocità che si discosta da quella media.
- Maxwell nel 1859 trovò la legge di distribuzione di queste velocità:

$$p(v) = 4\pi \left( \frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} \cdot v^2 e^{-\frac{Mv^2}{2RT}} \quad (M = \text{massa molare})$$



- All'aumentare della temperatura il picco (valore più probabile della velocità) si sposta verso velocità più elevate.
- Le curve sono normalizzate in modo tale che l'integrale della probabilità sia sempre uguale a 1.

# Funzione di distribuzione delle velocità di Maxwell

- Ricaviamo la funzione di distribuzione di Maxwell. Introduciamo dapprima alcune definizioni:

$$\rho(\vec{r}) = \frac{dm}{dV} \quad (\text{Densità del gas})$$

$$dm = \rho(\vec{r}) \cdot dx dy dz \quad (\text{massa dell'elemento } dV)$$

$$m = \text{massa di una molecola}$$

$$\eta(\vec{r}) = \frac{\rho(\vec{r})}{m} \quad (\text{densità di particelle})$$

$$dn = \eta(\vec{r}) \cdot dV \quad (\text{numero di particelle nell'elemento } dV)$$

$$n = \text{numero di particelle per unità di volume}$$

- Da quanto esposto sopra, possiamo ricavare la funzione di distribuzione delle particelle nello spazio:

$$p(\vec{r}) = \frac{\eta(\vec{r})}{n}$$

- da ciò consegue che la probabilità di trovare una particella nell'elemento di volume  $dV$  vale:

$$p(\vec{r})dV$$

- Con la condizione di normalizzazione che l'integrale della probabilità esteso al volume unitario sia uguale a uno.

$$\int_{V=1} p(\vec{r})dV = 1$$

- Le molecole si muovono in uno spazio delle fasi a 6 dimensioni: 3 dimensioni spaziali e 3 dimensioni per la velocità. In questo contesto non siamo interessati alla distribuzione delle molecole nello spazio, in quanto per ipotesi esse sono distribuite in maniera omogenea, ma ci interessa la loro distribuzione nello spazio delle velocità.

# Maxwell (... segue ...)

- Introduciamo quindi una densità di particelle nello spazio delle velocità  $n(\mathbf{v})$ , in maniera analoga a quanto fatto per lo spazio tridimensionale. Di conseguenza il numero di particelle  $dn$  che hanno velocità compresa tra  $\mathbf{v}$  e  $\mathbf{v}+d\mathbf{v}$  nello spazio tridimensionale delle velocità, vale:

$$dn(\vec{v}) = \eta(\vec{v})d^3v = \eta(\vec{v})dv_x dv_y dv_z$$

- Introduciamo ora la funzione di distribuzione delle velocità  $p(\mathbf{v})$  definita nel modo seguente e con la normalizzazione indicata:

$$p(\vec{v}) = \frac{\eta(\vec{v})}{n} \quad \int_{\mathbf{v}} p(\vec{v})d^3v = 1$$

dove  $V$  è il volume unitario in quanto  $n$  rappresenta il numero di particelle per unità di volume.

- Se il gas non è sottoposto a sollecitazioni esterne, la distribuzione delle velocità deve essere isotropa, vale a dire che la funzione di distribuzione delle velocità  $p(\mathbf{v})$  deve essere funzione solo del modulo della velocità ma non della sua direzione.
- Dato che l'energia cinetica di una molecola vale  $\frac{1}{2}mv^2$ , cioè è anch'essa una funzione del modulo della velocità, allora ne consegue che la funzione di distribuzione delle velocità si può esprimere come una funzione dell'energia cinetica  $E$  delle molecole.
- Di conseguenza il numero di particelle  $dN$  comprese nell'elemento  $d^3v$  dello spazio delle velocità vale:

$$dn(\mathbf{v}) = n \cdot p(E)dv_x dv_y dv_z$$

che in coordinate polari si può scrivere:

$$dn(\mathbf{v}) = n \cdot p(E)v^2 \sin\theta d\theta d\varphi dv$$

# Maxwell (... segue ...)

- Dato che la  $p(E)$  non dipende dalle variabili angolari  $\theta$  e  $\varphi$ , queste due variabili si possono integrare:

$$dn(v) = n \cdot 4\pi \cdot p(E)v^2 dv$$

- Immaginiamo ora che due molecole aventi energie  $E_1$  e  $E_2$  urtino tra di loro, e che dopo l'urto abbiano energie  $E_1'$  e  $E_2'$ . La probabilità che ciò accada è proporzionale alla densità  $p(E_1)$  e alla densità  $p(E_2)$

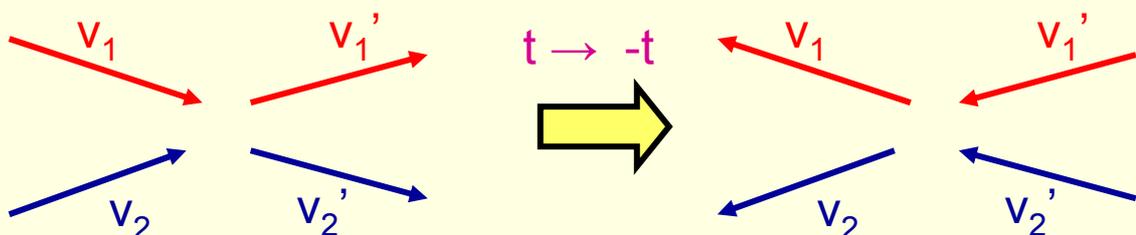
$$p = C \cdot p(E_1) \cdot p(E_2)$$

dove  $C$  è una costante di proporzionalità che dipende dal tipo di interazione che consideriamo. Nel caso di un urto puramente meccanico, essa dipende ad esempio dalle dimensioni delle molecole (sezione d'urto e/o parametro d'impatto).

- In maniera analoga si possono considerare due molecole aventi energie  $E_1'$  e  $E_2'$  che urtano tra di loro e abbiano dopo l'urto energie  $E_1$  e  $E_2$ . La probabilità che ciò accada è:

$$p' = C' \cdot p(E_1') \cdot p(E_2')$$

- L'urto elementare tra le due molecole è invariante per inversione temporale, vale a dire che se si "proietta" il film dell'urto al contrario, le due molecole ripercorrono le stesse traiettorie al contrario e si ottiene un urto perfettamente legittimo che soddisfa le proprietà di conservazione della quantità di moto e dell'energia cinetica.



Ne consegue che le proprietà "dinamiche" dei due urti devono essere le stesse, ovvero le due costanti  $C$  e  $C'$  devono essere identiche. Se così non fosse i due processi sarebbero distinguibili tra di loro.

# Maxwell (...segue ...)

- Non dimentichiamo ora che stiamo considerando un gas in equilibrio termodinamico. Questo significa che non può aumentare il numero di molecole di energia  $E_1'$  e  $E_2'$  a scapito di quelle di energie  $E_1$  ed  $E_2$  e viceversa. Ne consegue quindi che le due probabilità  $p$  e  $p'$  devono essere le stesse, e dato che anche  $C$  è uguale a  $C'$ , si ha:

$$p(E_1) \cdot p(E_2) = p(E_1') \cdot p(E_2')$$

- Nell'urto elastico l'energia cinetica delle due molecole si conserva:

$$E_1 + E_2 = E_1' + E_2'$$

- Ovvero se  $E_1' = E_1 + x \Rightarrow E_2' = E_2 - x$

- Di conseguenza:  $p(E_1) \cdot p(E_2) = p(E_1 + x) \cdot p(E_2 - x)$

- L'unica funzione che soddisfi questa condizione è:  $p(E) = Ae^{\alpha \cdot E}$  dove  $\alpha$  è negativo perché la funzione deve essere decrescente. Per convenzione si pone  $\alpha = -\beta$  ( $\beta > 0$ ):

$$p(E) = Ae^{-\beta \cdot E} = Ae^{-\beta \cdot \frac{1}{2}mv^2}$$

- Quindi:  $dn(v) = n \cdot 4\pi \cdot p(E)v^2 dv = 4\pi \cdot n \cdot Ae^{-\beta \cdot \frac{1}{2}mv^2} \cdot v^2 dv$

- Le costanti  $A$  e  $\beta$  vanno determinate imponendo delle condizioni al contorno:

A) normalizzazione (dove  $n$  è il numero di particelle per unità di volume)

$$\int_0^{\infty} dn(v) = \int_0^{\infty} 4\pi \cdot n \cdot Ae^{-\beta \cdot \frac{1}{2}mv^2} \cdot v^2 dv = n$$

B) Energia totale del gas (per unità di volume):

$$\int E \cdot dn(v) = \int_0^{\infty} 4\pi \cdot n \cdot A \left[ \frac{1}{2}mv^2 \right] e^{-\beta \cdot \frac{1}{2}mv^2} \cdot v^2 dv = \frac{3}{2}nkT$$

# Maxwell (... segue ...)

- Il risultato delle due condizioni al contorno dà per la densità di probabilità  $p(v)$  l'espressione seguente:

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

questa è la funzione di distribuzione delle velocità di Maxwell-Boltzman.

- La funzione presenta un massimo per il valore:  $v_0 = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$

questa è la velocità più probabile, il cui valore si può ricordare facilmente perché:

$$\frac{1}{2} mv_0^2 = kT$$

- Utilizzando la velocità più probabile, la funzione di distribuzione di Maxwell si può riscrivere nel modo seguente:

$$p(v)dv = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{v_0^3} e^{-\frac{v^2}{v_0^2}} \cdot v^2 dv$$

- Usando questa funzione di distribuzione, si può ricavare la velocità media (in modulo) delle molecole:

$$v_m = \int_0^{\infty} v \cdot p(v)dv = \frac{2}{\sqrt{\pi}} v_0 = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

- Mentre la velocità quadratica media introdotta in precedenza vale:

$$v_{qm} = \sqrt{\int_0^{\infty} v^2 \cdot p(v) dv} = \sqrt{\frac{3}{2}} v_0 = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

$$\Rightarrow v_{qm}^2 = \frac{3kT}{m} \Rightarrow \frac{1}{2} mv_{qm}^2 = \frac{3}{2} kT$$

# Funzione di distribuzione di Maxwell in funzione dell'energia

- Dalla distribuzione di Maxwell in funzione del modulo delle velocità si può ricavare la distribuzione in funzione dell'energia cinetica, con le seguenti sostituzioni:

$$v = \sqrt{\frac{2E}{m}} \quad \text{e} \quad v dv = \frac{1}{m} dE$$

- Da cui:

$$p(E)dE = 4\pi \left( \frac{1}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{E}{kT}} \cdot \sqrt{2E} dE$$

- Introducendo la variabile ridotta  $x=E/kT$ , si ha la funzione:

$$p(x)dx = \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-x} \cdot \sqrt{x} dx$$

- Si può osservare che nella funzione di distribuzione di probabilità si possono identificare tre termini:

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

Spazio delle fasi

Costante di normalizzazione

Probabilità di occupazione del livello energetico (statistica di Boltzman)

- La costante di normalizzazione assicura che l'integrale della  $p(v)$  esteso a tutte le velocità possibili sia uguale a 1.
- La statistica di Boltzman tiene conto della probabilità di occupazione di uno stato avente una data energia in funzione della temperatura del sistema.
- Infine lo spazio delle fasi tiene conto della molteplicità del livello energetico, vale a dire in quanti "modi" è possibile ottenere una configurazione che abbia la stessa energia. Nel nostro caso questo corrisponde al volume di una cortecchia di sfera di raggio interno  $v$  e spessore  $dv$ . A tutti i punti di questo volume corrisponde la medesima energia  $\frac{1}{2}mv^2$ .

# Distribuzione di Maxwell per una componente della velocità

- Si supponga di concentrare l'attenzione sulla componente della velocità di una molecola in una particolare direzione, per esempio la direzione x. E' allora importante la seguente quantità che descrive una data specie di molecola:

$$g(v_x)dv_x \equiv$$

Numero medio di molecole (per unità di volume) che hanno la componente x della velocità compresa tra  $v_x$  e  $v_x+dv_x$  (quali che siano i valori delle altre componenti della velocità)

- Questo numero si ottiene sommando tutte le molecole che hanno la componente x della velocità compresa in questo intervallo:

$$g(v_x)dv_x = \int_{v_y} \int_{v_z} f(\vec{v})dv_x dv_y dv_z$$

- Per eseguire l'integrazione utilizziamo la distribuzione di Boltzman, indicando con C il fattore di normalizzazione:

$$\begin{aligned} g(v_x)dv_x &= C \int_{v_y} \int_{v_z} e^{-\frac{m}{2kT}(v_x^2+v_y^2+v_z^2)} dv_x dv_y dv_z \\ &= C e^{-\frac{m}{2kT}v_x^2} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{m}{2kT}(v_y^2+v_z^2)} dv_y dv_z \end{aligned}$$

- Il risultato dell'integrale si può includere in una nuova costante C' che si determina dalla normalizzazione:

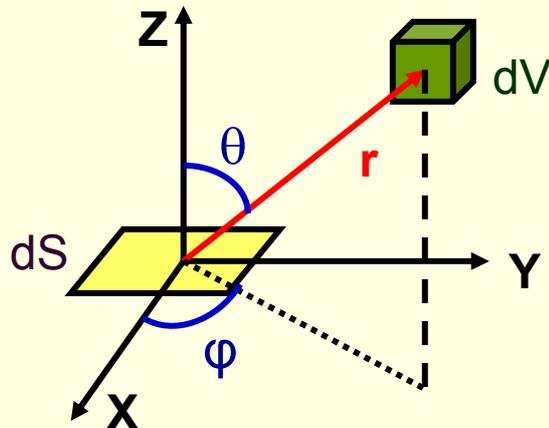
$$\int_{-\infty}^{\infty} g(v_x)dv_x = C' \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{m}{2kT}v_x^2} dv_x = n$$

dove n è il numero di molecole per unità di volume.

- Il risultato dell'integrazione da:

$$g(v_x)dv_x = n \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} \cdot dv_x$$

# Flusso delle molecole attraverso una superficie S



- Calcoliamo il numero di molecole che incidono sulla superficie unitaria in un secondo facendo uso della distribuzione delle velocità di Maxwell.
- Prendiamo un elemento di superficie  $dS$ , e consideriamo un elemento di volume  $dV$ . Il numero di molecole contenute in  $dV$  è pari a  $ndV$ , dove  $n$  è il numero di molecole per unità di volume.
- L'elemento  $dV$  dista  $r$  dall'elemento di superficie  $dS$  ed è individuato dalle coordinate polari  $\theta$  e  $\varphi$ . In coordinate polari l'elemento di volume può essere scritto come:

$$dV = r^2 d\Omega dr \quad \text{dove} \quad d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$$

- Le molecole contenute in  $dV$  si muoveranno in tutte le direzioni dello spazio, e solo quelle dirette lungo  $\theta$  attraverseranno l'elemento di superficie  $dS$ . Per trovare la frazione  $R$  di queste molecole occorre trovare la frazione di angolo solido coperta dalla superficie  $dS$ :

$$R = \frac{dS \cos\theta}{4\pi r^2}$$

- Delle  $ndV$  molecole contenute nell'elemento  $dV$ , quelle che hanno velocità compresa tra  $v$  e  $v+dv$ , saranno:

$$dn = p(v)dv \cdot ndV = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \cdot v^2 dv \cdot nr^2 dr \sin\theta d\theta d\varphi$$

# Flusso delle molecole attraverso una superficie S

- Per trovare tutte le molecole che attraversano l'elemento dS in un secondo dobbiamo integrare su tutto l'angolo solido al di sopra dell'elemento dS (cioè su metà angolo solido), quindi:

$$0 \leq \varphi \leq 2\pi \quad \text{e} \quad 0 \leq \theta \leq \frac{\pi}{2}$$

mentre il limite massimo di integrazione su r dipende dalla velocità della molecola, infatti la molecola deve avere una velocità tale da raggiungere l'elemento dS entro un secondo dalla partenza (ovvero dal momento che ha subito un urto), quindi:

$$0 \leq r \leq v \cdot 1 \quad ; \quad 0 \leq v \leq \infty$$

- Per trovare quindi il flusso delle molecole attraverso l'elemento dS occorre integrare in  $\varphi$ ,  $\theta$ , r e v:

$$n_{dS} = n dS \int_0^{\infty} p(v) dv \cdot \int_0^v \frac{r^2}{4\pi r^2} dr \int_0^{\pi/2} \sin\theta \cos\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi$$

- Si può verificare che:  $\int_0^v \frac{1}{4\pi} dr \int_0^{\pi/2} \sin\theta \cos\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi = \frac{v}{4}$

- mentre  $\int_0^{\infty} v \cdot p(v) dv$  è uguale alla velocità media delle molecole  $\bar{u}$ ,

quindi:  $n_{dS} = \frac{n\bar{u}}{4} dS$

se dividiamo ora per l'elemento di superficie dS, otteniamo il numero di molecole che attraversano (o urtano) l'unità di superficie in un secondo, cioè il flusso delle molecole attraverso la superficie unitaria:

$$\Phi_S = \frac{n}{4} \bar{u} = \frac{n}{4} \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

# Esempio di uso del flusso

Un veicolo spaziale con un volume  $V = 27 \text{ m}^3$  ha la cabina pressurizzata a  $P_0 = 1 \text{ atm}$  e mantenuta a una temperatura costante alla quale corrisponde una velocità molecolare media  $\bar{u} = 300 \text{ m/s}$ . Ad un certo punto del suo viaggio il veicolo spaziale viene colpito da un meteorite che produce un foro di area  $A = 1 \text{ cm}^2$ , dal quale comincia ad uscire l'aria contenuta nella cabina. Determinare quanto tempo occorre affinché la pressione all'interno della cabina scenda al valore  $(1/e) P_0 = 0.37 \text{ atm}$  (si assuma che la temperatura rimanga costante).



- A causa della perdita attraverso il foro, il numero  $N$  di molecole d'aria contenute nel veicolo spaziale varia come:

$$\frac{dN}{dt} = -\Phi_S \cdot A = -\frac{n \bar{u}}{4} \cdot A = -\frac{1}{4} \frac{P}{kT} \bar{u} \cdot A$$

$n$  = numero di molecole per unità di volume

- Ricordando le relazioni:  $PV = NkT$  e  $n = \frac{N}{V} = \frac{P}{kT}$  si ricava:

$$\frac{kT}{V} \frac{dN}{dt} = -\frac{1}{4} \frac{P}{V} \bar{u} \cdot A \Rightarrow \frac{dP}{dt} = -\frac{1}{4} \frac{\bar{u} \cdot A}{V} P$$

- Integrando, ed introducendo la grandezza  $\tau$  così definita:  $\tau = \frac{4V}{A \cdot \bar{u}}$  si ha:

$$P = P_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau}}$$

- La pressione si riduce di un fattore  $1/e$  dopo un tempo pari a  $\tau$ , quindi;

$$\tau = \frac{4V}{A \cdot \bar{u}} = \frac{4 \cdot 27}{10^{-4} \cdot 300} = 3600 \text{ s} = 1 \text{ h}$$

- Da notare come il tempo caratteristico del fenomeno,  $\tau$ , non dipenda dalla pressione iniziale, ma dipende dalla velocità media  $\bar{u}$ , quindi gli astronauti potrebbero provare ad abbassare la temperatura dell'aria per far durare l'aria più a lungo oppure, ancora meglio, ridurre le dimensioni del foro.

# Cammino libero medio

- La velocità delle molecole dovuta all'agitazione termica è molto alta, dell'ordine di  $10^2 \div 10^3$  m/s. Ciò nonostante le velocità macroscopiche legate alle proprietà dei gas, quali ad esempio la diffusione, sono molto più basse. Questo è dovuto al fatto che nei gas reali non possiamo trascurare la densità, e quindi gli urti tra le molecole.
- Gli urti fra le molecole fanno sì che queste seguano una traiettoria spezzata (a zig zag). Per descrivere questo tipo di moto vengono introdotti due nuovi concetti: il cammino libero medio e la frequenza di collisione.
- Il cammino libero medio, che indicheremo con  $L$ , è la distanza media che una molecola percorre tra due collisioni. Esso può essere calcolato seguendo una molecola per un tempo sufficientemente lungo e facendo la media dei percorsi compiuti dalla molecola tra due urti successivi.
- Esso può anche essere determinato esaminando, ad un particolare istante di tempo, un numero molto grande di molecole che hanno appena subito una collisione, e trovando la distanza media percorsa da queste molecole prima di un'altra collisione. I due metodi sono statisticamente equivalenti se il numero di molecole in gioco è abbastanza grande. Nel linguaggio della meccanica statistica si dice che si sostituisce alla media temporale una media sull'ensemble.
- Conoscendo il cammino libero medio  $L$ , si può ricavare la probabilità che una molecola del gas percorra una distanza  $r$  senza aver subito un urto. Questa è pari a:

$$p(r) = e^{-\frac{r}{L}}$$

[questa formula si ricava con la stessa procedura utilizzata ad esempio per trovare la probabilità che una particella instabile avente una data vita media  $\tau$  sopravviva per un tempo  $t$ ]

# Cammino libero medio

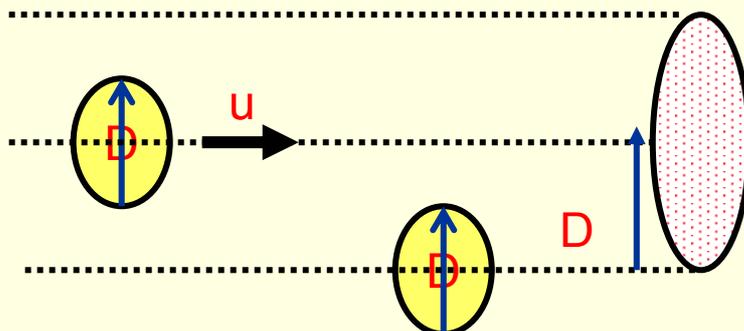
- La frequenza di collisione, che indicheremo con  $f$ , è il numero di collisioni che una molecola subisce per unità di tempo.
- I due concetti di cammino libero medio e frequenza di collisione sono intimamente legati. Infatti se indichiamo con  $\bar{u}$  la velocità media delle molecole del gas, il tempo medio tra due collisioni risulta:

$$\tau = \frac{L}{\bar{u}}$$

pertanto la frequenza di collisione  $f$  risulta pari a:

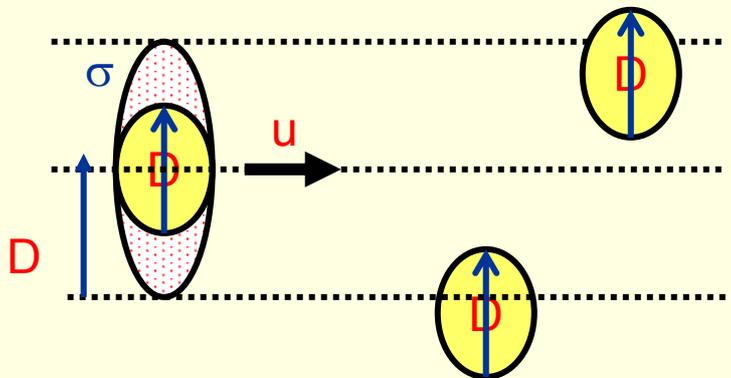
$$f = \frac{1}{\tau} = \frac{\bar{u}}{L}$$

- La valutazione del cammino libero medio si riduce quindi alla determinazione del numero medio di urti di una molecola in un secondo. La prima valutazione di questa grandezza risale a Clausius. In questa valutazione la probabilità che una molecola interagisca con un'altra è indipendente dalla storia passata della molecola.
- Immaginiamo che una molecola abbia diametro  $D$ , quindi si avrà un'interazione tra due molecole quando la distanza tra i loro due centri è minore di  $D$ .
- Il volume di collisione è rappresentato da un cilindro di raggio pari a  $D$ .



Volume di collisione.  
La molecola urta con  
tutte le molecole  
contenute nel volume  
di collisione

# Cammino libero medio



Stiamo facendo l'ipotesi che  $L \gg D$ . Essa è valida solo per i gas.

- Possiamo immaginare che una molecola sia al centro di un disco  $\sigma$  di raggio  $D$  che si muove nella direzione della velocità della particella.
- Avverrà un urto quando il centro di una seconda molecola si trova nel volume spazzato dal disco  $\sigma$ .

$$\sigma = \pi D^2$$

Sezione d'urto totale di diffusione

- In un tempo  $t$  il volume spazzato dal disco  $\sigma$  sarà uguale a:  $\sigma v t$ , dove con  $v$  indichiamo la velocità relativa di una molecola rispetto alle altre, da non confondere con  $\bar{u}$  che è la velocità media.
- Indichiamo con  $n$  il numero di molecole per unità di volume.
- Se il volume contiene almeno una molecola avverrà un urto. In questo caso il tempo  $t$  sarà uguale al tempo libero medio  $\tau$ .

$$(\sigma v \tau) \cdot n = 1 \Rightarrow \tau = \frac{1}{n \sigma v}$$

- L'inverso di  $\tau$  da la frequenza delle collisioni.

- Il cammino libero medio  $L$  è dato da:

$$L = \bar{u} \cdot \tau = \frac{\bar{u}}{v} \frac{1}{n \sigma}$$

poiché le molecole che si urtano si muovono entrambe, la loro velocità relativa media  $v$  è leggermente diversa dalla velocità media  $\bar{u}$  di una singola molecola.

# Cammino libero medio

- Per trovare la relazione tra  $u$  ed  $v$  consideriamo due molecole A e A' con velocità rispettivamente  $\vec{u}$  ed  $\vec{u}'$ . La velocità relativa di A rispetto ad A' è:

$$\vec{v} = \vec{u} - \vec{u}' \Rightarrow v^2 = u^2 + u'^2 - 2\vec{u} \cdot \vec{u}'$$

- Per trovare il valor medio della velocità relativa delle particelle, occorre fare la media di entrambi i membri della precedente relazione. Occorre ora distinguere due casi: si può assumere che tutte le particelle abbiano in modulo la stessa velocità ma direzioni diverse, oppure anche i moduli delle velocità possono assumere valori qualsiasi.

- **Vediamo il primo caso in cui i moduli delle velocità sono uguali:**

$$v^2 = u^2 + u'^2 - 2\vec{u} \cdot \vec{u}' = 2u^2 - 2u\cos\theta = 2u^2[1 - \cos\theta]$$

- Ricordando che  $\cos\theta = \cos^2\frac{\theta}{2} - \sin^2\frac{\theta}{2}$  si ha:

$$v^2 = 2u^2[1 - \cos\theta] = 4u^2\sin^2\frac{\theta}{2} \Rightarrow v = 2u \cdot \sin\frac{\theta}{2}$$

- Per trovare il valor medio di  $v$  occorre fare la media su tutti i valori dell'angolo  $\theta$  tra i due vettori:

$$\bar{v} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} v \cdot d\Omega = \frac{1}{4\pi} \int_0^\pi \left( 2u \cdot \sin\frac{\theta}{2} \right) 2\pi \cdot \sin\theta \, d\theta$$

- Ricordando che  $\sin\theta = 2\sin\frac{\theta}{2}\cos\frac{\theta}{2}$  si ha:

$$\bar{v} = 2u \int_0^\pi \sin^2\frac{\theta}{2} \cos\frac{\theta}{2} \, d\theta = \frac{4}{3}u \Rightarrow \frac{u}{\bar{v}} = \frac{3}{4}$$

- Quindi per il cammino libero medio nel caso di velocità di modulo uguale si ottiene:

$$L = \bar{u} \cdot \tau = \frac{3}{4} \frac{1}{n\sigma}$$

# Cammino libero medio

- **Nel caso in cui invece il modulo delle velocità delle molecole non sia lo stesso**, ma segua la distribuzione di Maxwell, occorre procedere nel modo seguente:

$$\vec{v} = \vec{u} - \vec{u}' \Rightarrow \overline{v} = \sqrt{\overline{u^2} + \overline{u'^2} - 2\overline{\vec{u} \cdot \vec{u}'}}$$

- Per trovare il valor medio di  $v$  occorre utilizzare la distribuzione delle velocità di Maxwell, ma il calcolo è molto lungo. Utilizziamo quindi delle approssimazioni giustificate dal fatto che il risultato finale è lo stesso del calcolo completo.
- Calcoliamo dapprima il valor medio dei quadrati, e teniamo presente che  $\overline{\vec{u} \cdot \vec{u}'} = \overline{u \cdot u' \cos\theta} = 0$  perché il valor medio del coseno è zero per distribuzione casuali, quindi si ha:

$$\overline{v^2} = \overline{u^2} + \overline{u'^2}$$

- Approssimiamo ora il valore quadratico medio con il quadrato del valore medio:  $\overline{v^2} \approx \overline{v}^2$

$$\Rightarrow \overline{v}^2 \approx \overline{u^2} + \overline{u'^2} = 2\overline{u^2} \Rightarrow \overline{v} = \sqrt{2}\overline{u}$$

- Quindi il rapporto tra la velocità media delle molecole  $\overline{u}$  e della velocità relativa media  $\overline{v}$  è uguale a:

$$\frac{\overline{u}}{\overline{v}} = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

- Quindi il cammino libero medio, per molecole che seguono la distribuzione di Maxwell, risulta:

$$L = \overline{u} \cdot \tau = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{n\sigma}$$

# Cammino libero medio e legge del gas perfetto

- L'equazione di stato di un gas ideale permette di esprimere  $n$  (numero di molecole per unità di volume) per mezzo della pressione  $p$  e della temperatura  $T$  del gas.

$$pV = n_{\text{moli}}RT = n_{\text{moli}}N_A kT \Rightarrow \frac{n_{\text{moli}}N_A}{V} = n$$

Numero di molecole per unità di volume

$$p = nkT \Rightarrow n = \frac{p}{kT}$$

- **Il cammino libero medio in un gas risulta allora inversamente proporzionale alla pressione:**

$$L = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{n\sigma} = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{kT}{\sigma p}$$

- Stimiamo il cammino libero medio di un gas a pressione atmosferica e a temperatura ambiente (300 K). Usiamo come raggio molare tipico  $a \approx 10^{-8}$  cm

$$\Rightarrow \sigma = \pi[2a]^2 = 4\pi \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$$

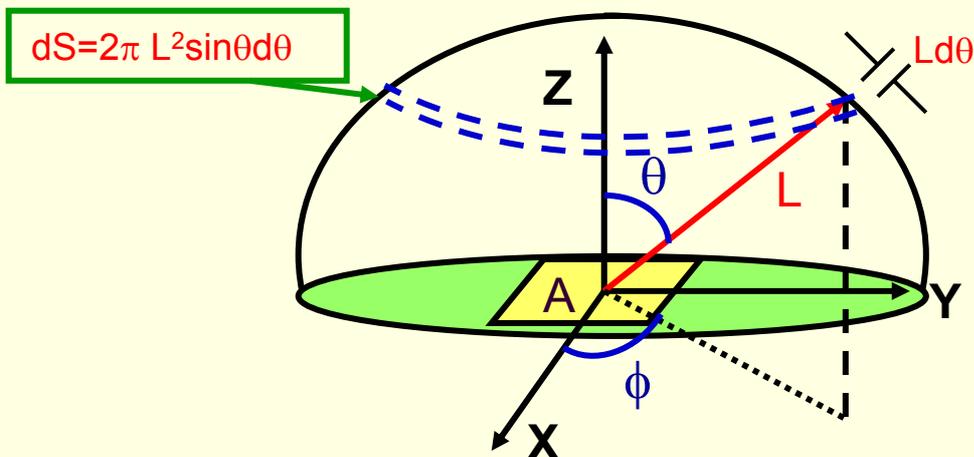
$$L = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{kT}{\sigma p} \approx 2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$$

- Si può notare come  $L$  sia molto maggiore del diametro molecolare.
- Ricordiamo che a temperatura ambiente la velocità media di gran parte dei gas è intorno a 400 m/s, per cui il tempo libero medio vale:

$$\tau = \frac{L}{u} \approx 5 \cdot 10^{-10} \text{ s}$$

- La frequenza di collisione è dell'ordine di 1 GHz (regione delle microonde)

# Distanza media da una superficie A



- Le molecole che attraversano l'elemento di superficie A hanno in precedenza subito un urto. La distanza media percorsa da una molecola prima di subire un altro urto è il cammino libero medio  $L$ .
- Quindi se facciamo l'ipotesi che le dimensioni lineari della superficie A siano molto minori di  $L$ , possiamo dire che in media attraversano la superficie A tutte le molecole che si trovano sulla semisfera di raggio  $L$  e che hanno la velocità diretta verso la superficie A, ovvero che forma un angolo  $\theta$  con l'asse  $z$ .
- Il numero di molecole che attraversano la superficie A ad un angolo  $\theta$  sarà proporzionale alla superficie  $dS$  dell'anello di sfera individuato da  $\theta$  e dalla proiezione della superficie A lungo la direzione  $\theta$ .

$$dN_{\theta} = C \cdot A_{\perp} \cdot dS = C \cdot A \cos \theta \cdot 2\pi L^2 \sin \theta d\theta$$

- Ci interessa ora trovare la quota media  $z$  di queste molecole.

$$\bar{z} = \frac{\int_0^{\pi/2} z \cdot dN_{\theta}}{\int_0^{\pi/2} dN_{\theta}} = \frac{\int_0^{\pi/2} L^2 \cos^2 \theta \cdot \sin \theta d\theta}{\int_0^{\pi/2} \cos \theta \cdot \sin \theta d\theta} = \frac{2}{3} L$$

- Questo vuol dire che le molecole che attraversano la superficie A hanno avuto in media un urto ad una distanza  $2/3 \cdot L$  dalla superficie. Questo risultato verrà utilizzato più avanti nei fenomeni di trasporto.