

Ci sono delle domande che sono inevitabili quando osserviamo le leggi macroscopiche e i principi della termodinamica in azione:

- si può dare significato fisico più profondo alla temperatura?
- perché l'energia interna ha determinate forme?
- qual è l'origine dei valori osservati per i calori specifici?
- qual è il motivo fondamentale che impedisce all'entropia di un sistema isolato di diminuire?

Cerchiamo di dare risposte a queste (e ad altre) domande assumendo un punto di vista «microscopico» nella descrizione di processi di interesse termodinamico, ovvero costruendo e giustificando dei modelli nei quali la natura atomica e molecolare delle sostanze deve essere recuperata: non lo faremo da un punto di vista più fondamentale del comportamento quantistico della materia. Gli atomi saranno descritti in modo puramente classico (come puntiformi o comunque "molto" piccole) tenendo però conto della loro sconfinata numerosità: avremo quindi necessità di sviluppare un approccio meccanico classico basato su descrizioni di tipo non-deterministico ma facendo uso di metodi probabilistici e statistici.

Parleremo essenzialmente di teoria cinetica dei gas nella quale si studia, con il calcolo probabilistico, l'evoluzione di sistemi che evolvono verso un equilibrio termodinamico macroscopico, come nei processi di

viscosità, effusione da un foro, flusso dovuto a differenze di pressione, conduzione termica, mescolamento, diffusione, cinetica chimica:

il punto di partenza storico di questi studi va fatto risalire al XVIII secolo [moto browniano, modelli idrodinamici di Bernoulli, Clausius e poi Maxwell e Boltzmann più di recente].

Una volta raggiunto l'equilibrio termodinamico, ci si interessa a come l'energia totale del sistema (conservata macroscopicamente) è distribuita a livello microscopico tra gli atomi / elementi costituenti, con fluttuazioni di ordine statistico: infatti questa parte della teoria, molto complicata matematicamente, è detta meccanica statistica. Qui verranno dati solo dei minimi accenni.

Costruiamo quindi un modello microscopico del gas ideale secondo la teoria cinetica / probabilistica.

È fondamentale definire tutti gli ingredienti e i limiti del modello.

In pratica realizziamo un gioco di biliardo con N biglie uguali (N atomi di massa m) che rispondono alle leggi di base della meccanica newtoniana, urtando in modo ELASTICO con le pareti del contenitore di volume dato V . Anche se non è subito necessario, ammettiamo che le biglie urtino anche tra di loro, sempre in modo elastico.

Volendo parlare di quantità di sostanza, scriveremo $N = n N_A$, con n numero di moli.

Gli atomi sono molto più piccoli del volume a disposizione e ora quantifichiamo realisticamente questo vincolo.

Prendiamo a condizioni termodinamiche standard (1 bar, 273 K) una mole del gas ideale, per cui dall'equazione di stato

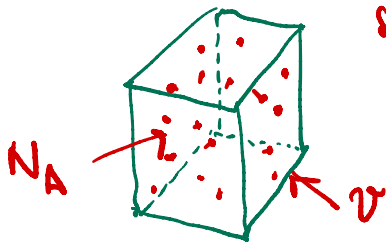
$$v = \frac{V}{n} = \frac{RT}{P} \approx \frac{8.3 \text{ J/mole} \cdot \text{K} \times 273 \text{ K}}{10^5 \text{ N/m}^2} \approx 2.2 \times 10^{-2} \frac{\text{m}^3}{\text{mole}}$$

ovvero il volume molare a TPS è $v_{\text{TPS}} = 22.414 \text{ l/mole}$ nel quale ci sono $N = N_A$ atomi con densità numerica data da

$$\delta = \frac{N_A}{v} = \frac{6 \times 10^{23} \text{ mole}^{-1}}{2.2 \times 10^{-2} \text{ m}^3/\text{mole}} \approx 3 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$$

ovvero, equivalentemente, ci sono $\sim 3 \times 10^{16}$ atomi per mm^3 [30 milioni di miliardi].

Proviamo a stimare quanto "spazio libero" c'è tra gli atomi :



se sono distribuiti uniformemente, ciascun atomo ha a disposizione un cubetto di volume

$$V_A \sim \frac{V}{N} = \frac{v}{N_A} = \frac{1}{\delta} \sim 3 \times 10^{-26} \text{ m}^3$$

e dunque di lato $l_{AT} = \sqrt[3]{V_A} \sim 3 \times 10^{-9} \text{ m}$

Un raggio atomico « tipico » di riferimento (raggio di Bohr) è $\sim 5 \times 10^{-11} \text{ m}$ che è ~ 50 volte più piccolo di l_{AT} : ci aspettiamo una spaziosità relativamente ampia tra gli atomi in questo bigliando.

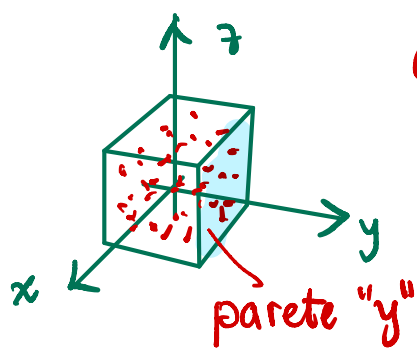
Questo aspetto ci autorizza, in una prima approssimazione, a trascurare le forze eventualmente agenti tra gli atomi (perché sono relativamente distanti) tranne quando sono costretti a urti frontali ed elastici con le pareti e tra di essi.

Con queste premesse possiamo elencare con più precisione le regole del gioco da seguire per costruire il modello cinetico del gas ideale meccanico.

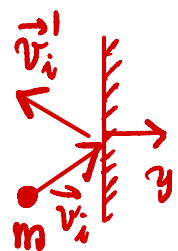
- ① Gli $N = nN_A$ atomi sono uguali di massa m nel volume V sufficientemente spaziosi da non subire forze interne. Sono anche liberi dall'azione di forze esterne e dunque la loro energia è puramente cinetica;
- ② La trattazione è classica newtoniana, non c'è nulla di quantistico e/o relativistico e dunque il comportamento degli atomi dipende solo dalle collisioni che subiscono;
- ③ Gli atomi hanno densità N/V che risulta, a meno di fluttuazioni sempre meno rilevanti al crescere di N , uniforme nel volume V : nel volume "infinitesimo" dV ci devono essere comunque moltissimi atomi, così da non accorgersi delle fluttuazioni spaziali di materia. Se, per esempio, $dV = 10^{-15} \text{ m}^3$ [10^{-6} mm^3 su un volume molare], allora $dN = \left(\frac{N}{V}\right) dV \sim 10^{16} \text{ mm}^{-3} \times 10^{-6} \text{ mm}^3 = 10^{10}$ [10 miliardi di atomi] .
- ④ Gli atomi non hanno uguali velocità: ma i valori e le orientazioni di esse sono distribuite uniformemente e isotropicamente nel volume, ovvero le velocità hanno una distribuzione statistica (per ora non nota) che è indipendente dalla posizione e dalla direzione di moto degli atomi.

Iniziamo cercando di descrivere con questo modello meccanico microscopico la pressione del gas intesa come effetto medio delle forze associate agli urti tra atomi e pareti del contenitore, a partire dalla definizione macroscopica di pressione (componente normale delle forze rapportata alla superficie sulla quale agisce), ossia secondo lo schema

$$\frac{\text{Forza} \perp}{\text{Superficie}} \longrightarrow \frac{\text{Impulso} / \text{intervallo di tempo}}{\text{Superficie}} \longrightarrow \text{pressione}$$



Ciascun atomo ha velocità $\vec{v}_i \equiv (v_{xi}, v_{yi}, v_{zi})$



L'urto è elastico \Rightarrow impulso trasferito lungo y all'atomo:

$$\Delta p_y^{(\text{atomo } i)} = -2mv_{yi}$$

per cui nel singolo urto la parete y riceve l'impulso $+2mv_{yi}$

Questo impulso è dovuto a una forza f (impulsiva, infatti) che agisce tra atomo e parete secondo la definizione:

$$\Delta p_y = 2mv_y = \int f(t) dt$$

(ci saranno moltissime espressioni in questa forma per ogni urto, non scriviamo ogni volta l'indice "i" dell'atomo coinvolto).

Immaginiamo di considerare un dato intervallo di tempo $[0, \tau]$ nel quale avvengono delle collisioni e sommiamo tutti gli impulsi trasferiti alla parete y:

$$\sum_{\substack{\text{urti} \\ 0 \rightarrow \tau}} 2m v_y = \sum_{\substack{\text{urti} \\ 0 \rightarrow \tau}} \int_0^{\tau} f(t) dt = \int_0^{\tau} \sum_{\substack{\text{urti} \\ 0 \rightarrow \tau}} f(t) dt =$$

$$= \int_0^{\tau} F(t) dt \equiv \tau \langle F \rangle, \text{ con } \langle F \rangle = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} F(t) dt$$

valore medio nel tempo $[0, \tau]$ della forza complessiva dovuta agli urti sulla parete y , ovvero

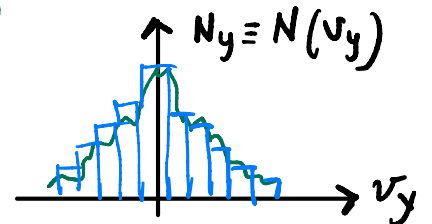
$$\langle F \rangle = \frac{1}{\tau} \sum_{\substack{\text{urti} \\ 0 \rightarrow \tau}} 2m v_y = \frac{2m}{\tau} \sum_{\substack{\text{urti} \\ 0 \rightarrow \tau}} v_y$$

che assegna questa forza media « di pressione » in funzione delle velocità degli atomi che hanno effettivamente urtato la parete y entro l'intervallo di tempo τ .

Non sappiamo come sono fatte le singole velocità ma abbiamo dichiarato che devono essere distribuite in modo uniforme e isotropo.

Ci aspettiamo come minimo che, per isotropia, valgano queste medie: $\langle v_x \rangle = \langle v_y \rangle = \langle v_z \rangle = 0$

cioè \vec{v} non ha direzioni (Cartesiane, qui) privilegiate.



Inoltre il gas in media non si muove e dunque per ogni valore di \vec{v} con componente v_y c'è quella con componente opposta $-v_y$. Da cui $\langle v_y \rangle = 0$ (e lo stesso per le altre direzioni).

Il dettaglio della distribuzione verrà ottenuto più avanti ma per ora è sufficiente osservare la simmetria attorno allo zero e il fatto che valori elevati di velocità sono sempre meno probabili (essenzialmente per aspetti energetici).

Per calcolare la somma $\sum_{\substack{\text{urti} \\ 0 \rightarrow \tau}} v_y$ conviene ^{*} raggruppare le velocità in piccoli intervalli con velocità $v_{yi} \in [v_{yi}, v_{yi} + dv_{yi}]$ contenenti N_i atomi ciascuno per cui riscriviamo la somma

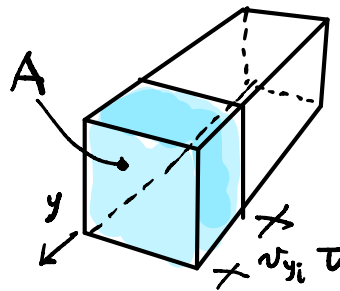
$$\sum_i N_i v_{yi} \quad (\text{ci sono } N_i \text{ atomi con velocità } v_{yi} \text{ in quell'intervallo e vale che } \sum_i N_i = N)$$

* con $N \sim 10^{23}$ è l'unica possibilità: è il modo standard di procedere della meccanica statistica.

Ci si domanda ora quanti di questi atomi arrivano a urtare la parete y ;

devono essere "abbastanza vicini" per arrivarci entro il tempo massimo τ ed essere nella direzione giusta (verso la parete).

Quindi solo la metà degli atomi contenuti in uno spessore percorsibile con velocità v_{yi} nel tempo τ arrivano alla parete, ovvero la frazione del volume V :



$$\frac{1}{2} \frac{v_{yi} \tau \cdot A}{V}$$

"

⇒ la somma "efficace" sugli urti diventa $\sum_i N_i v_{yi} \rightarrow \frac{1}{2} \sum_i N_i v_{yi}^2 \cdot \frac{\tau \cdot A}{V}$.

La forza media sulla parete y è quindi

$$\langle F \rangle = \frac{2m}{\tau} \cdot \frac{1}{2} \sum_i N_i v_{yi}^2 \cdot \frac{\tau \cdot A}{V} = \frac{m \cdot A}{V} \sum_i N_i v_{yi}^2$$

e la pressione è

$$P = \frac{\langle F \rangle}{A} = \frac{m}{V} \sum_i N_i v_{yi}^2$$

Osserviamo che la somma $\sum_i N_i v_{yi}^2$ viene determinata conoscendo la distribuzione della "variabile casuale" che esprime le velocità (al quadrato) degli atomi.

A questo scopo introduciamo la media della velocità quadratica,

$$\langle v_y^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_i N_i v_{yi}^2$$

in termini della quale la pressione diventa

$$P = \frac{mN}{V} \langle v_y^2 \rangle.$$

L'ipotesi di isotropia spaziale della distribuzione delle velocità ci assicura che $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle$ (la distribuzione è la stessa nelle tre direzioni cartesiane - o qualunque altra - e quindi la media di v^2 è anche la stessa).

Già come la scomposizione è cartesiana, allora $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ e, visto che la media è un'operazione lineare, vale anche

$$\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle = 3\langle v_x^2 \rangle = 3\langle v_y^2 \rangle = 3\langle v_z^2 \rangle \Rightarrow$$

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \langle v^2 \rangle / 3 \Rightarrow$$

$$P = \frac{mN}{3V} \langle v^2 \rangle.$$

Si può scrivere $mN = M$ (massa totale degli N atomi) e $M/V = \rho$ (densità di massa del gas) \Rightarrow

$$P = \rho/3 \langle v^2 \rangle$$

Questa espressione (intuita da Bernoulli) è un primo collegamento tra la visione termodinamica / macroscopica (la pressione P) e il punto di vista meccanico / microscopico (le velocità atomiche).

È consuetudine parlare di velocità quadratica media (root mean square) $v_{RMS} = \sqrt{\langle v^2 \rangle}$ (in m/s nel SI) per la quale la relazione precedente diventa $P = \rho v_{RMS}^2 / 3$.