

## Calori specifici nei gas

Il calore specifico  $c$  e' la quantita' di calore che serve per cambiare di un 1 K la temperatura di 1kg di sostanza. Visto che stiamo parlando di gas, possiamo esprimere la massa in moli, e riscrivere la definizione di calore cosi':

$$Q = m c \Delta T = \frac{m}{M} M c \Delta T = n C \Delta T$$

dove  $C = \frac{m}{n} * c = M * c$  e' il calore specifico molare.

$Q$  e' il calore necessario per cambiare la temperatura di  $\Delta T$  a  $n$  moli.  
 $C$  e' il calore specifico molare, ovvero la capacita' termica riferita a una mole di sostanza.

$C$  si misura in  $J/(mol*K) = (Pa*m^3)/(mol*K)$

Attenzione: la quantita' di calore richiesta per ottenere lo stesso aumento di temperatura e' diversa a seconda della natura del processo considerato.

Per esempio:

- **Processo isobarico**: aumento di temperatura + aumento di volume  
→ parte del calore assorbito va in lavoro di dilatazione.

- **Processo isocorico**: il lavoro e' nullo e tutto il calore utilizzato per variare la temperatura va in aumento dell'energia interna, quindi serve meno calore  $Q$  per spostare la temperatura di  $\Delta T$

Il **calore specifico** dei gas dipende dunque dal tipo di trasformazione. E' comodo definire due calori specifici:  **$c_p$  per trasformazioni isobare**,  **$c_v$  per trasformazioni isocore**. Riferendosi alla mole si hanno dunque i calori specifici molari  **$C_p, C_v$** .

Per solidi e liquidi  $c_p = c_v = c$  perche' il lavoro speso per dilatazione termica e' trascurabile rispetto il calore assorbito, per i gas non e' cosi'. Vediamo i valori di  $C_p$  e  $C_v$  per alcuni gas reali.

<b>Gas</b>	<b>C<sub>p</sub></b> [J/(mol*K)]	<b>C<sub>v</sub></b> [J/(mol*K)]
<i>Gas monoatomici</i>		
He	20.8	12.5
Ne	20.8	12.5
Ar	20.8	12.5
<i>Gas biatomici</i>		
H <sub>2</sub>	28.7	20.4
N <sub>2</sub>	29.1	20.8
O <sub>2</sub>	29.2	20.9
<i>Gas poliatomici</i>		
Vapore acqueo	33.3	25.0

Possiamo cominciare a notare una certa relazione tra questi valori, che deriveremo nel seguito della discussione.

## Relazione di Meyer

Dal primo principio della termodinamica,  $\Delta U = Q - W$ , otteniamo per una trasformazione isocora ( $W=0$ ) per una massa di gas, qui misurata in moli:

$$\Delta U = Q_v = n C_v \Delta T \quad (1)$$

Per una trasformazione isobara risulta:

$$\Delta U = Q_p - W = n C_p \Delta T - p \Delta V \quad (2)$$

Con  $p$  costante, differenziando la legge dei gas perfetti:

$$p \Delta V = n R \Delta T \quad (3)$$

Dall'eguaglianza (1) = (2) si ottiene

$$n C_p \Delta T - p \Delta V = n C_v \Delta T$$

e sostituendo come in (3) si ottiene

$$n C_p \Delta T - n C_v \Delta T = n R \Delta T$$

e dunque:

$$C_p - C_v = R$$

detta Relazione di Meyer, che lega il calore specifico molare a pressione e a volume costante nei gas perfetti. R e' la costante universale dei gas, e ricordiamo che vale:

$$R = 8.3 \frac{Pa m^3}{mol K}$$

I valori misurati per i gas reali nella tabella precedente confermano la validita' di questa teoria: la differenza tra  $C_p$  e  $C_v$  misurati per gas reali "semplici" e' proprio R. Vedremo in seguito come sia possibile calcolare il valore di  $C_p$  e  $C_v$  a partire dalla teoria cinetica dei gas. Possiamo affrontare a questo punto una trasformazione del quarto tipo: adiabatica (dal greco *adiábatos* 'impenetrabile').

## Trasformazione adiabatica

**Se una trasformazione e' adiabatica il sistema non scambia calore con l'esterno.**

Il sistema e' isolato, non riceve e non cede calore dall'esterno:  $Q = 0$ . In una **compressione** adiabatica, il sistema si riscalda perche' il lavoro sul gas e' negativo e non viene scambiato calore, quindi passa a un'isoterma con temperatura piu' alta.

Al contrario in un'**espansione** adiabatica, il sistema si raffredda.

Dalla **prima equazione della termodinamica**:

$$\Delta U = Q - W = -W = -p\Delta V$$

Dalla **definizione di energia** interna in un gas ideale:

$$\Delta U = C_v * \Delta T$$

Quindi:

$$-p\Delta V = C_v\Delta T$$

Riscriviamola per variazioni infinitesime:

$$-pdV = C_vdT \quad (1)$$

Separando le variabili e differenziando l'equazione dei gas con  $n=1$ :

$$pdV + Vdp = RdT$$

da cui:

$$dT = \frac{pdV + Vdp}{R}$$

Sostituendo  $dT$  in (1) otteniamo:

$$-pdV = C_v \frac{pdV + Vdp}{R}$$

Definiamo  $\gamma = C_p/C_v$ . Sappiamo che  $\gamma > 1$ .

Utilizziamo ora la relazione  $C_p - C_v = R$  (Mayer):

$$\frac{R}{C_v} = \frac{C_p - C_v}{C_v} = \gamma - 1$$

Da cui:

$$\frac{C_v}{R} = \frac{1}{\gamma - 1}$$

Che possiamo sostituire finalmente sopra:

$$\begin{aligned} -pdV &= \frac{pdV + Vdp}{\gamma - 1} \\ \gamma pdV &= -Vdp \\ \gamma \frac{dV}{V} &= -\frac{dp}{p} \end{aligned}$$

Integrando tra gli estremi della trasformazione  $(p_1, V_1)$  e  $(p_2, V_2)$  otteniamo:

$$\gamma \ln(V_2/V_1) = \ln(V_2/V_1)^\gamma = \ln(p_1/p_2)$$

Che e' soddisfatta quando:

$$(V_2/V_1)^\gamma = p_1/p_2$$

Ovvero:

$$p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma$$

Essendo questa relazione valida per qualunque punto intermedio della trasformazione considerata, l'equazione dell'adiabatica diventa:

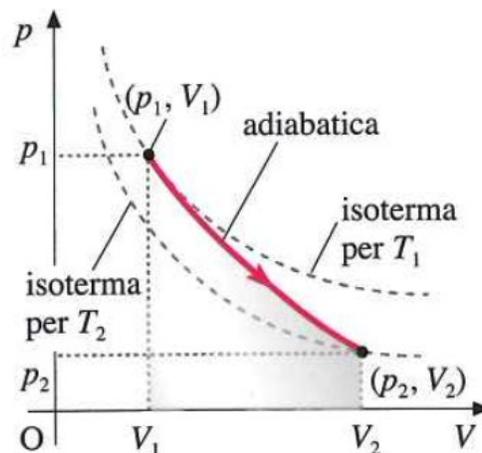
$$pV^\gamma = \text{costante}$$

dove  $\gamma = C_p/C_V > 1$ .

La curva che descrive una trasformazione adiabatica nel piano di Clapeyron e' indicata in rosso nella prossima figura: e' una curva che attraversa le isoterme passando da una temperatura all'altra, ha una pendenza generalmente maggiore della isoterma.

In particolare la trasformazione da 1 a 2 e' un'espansione adiabatica, che in generale porta a uno stato con una temperatura piu' bassa.

Una compressione adiabatica porta invece a una temperatura piu' alta.



Un esempio di trasformazione adiabatica e' il movimento veloce dei venti che sposta aria a temperature diverse. L'aria scambia calore con il nuovo ambiente molto lentamente. Le espansioni e compressioni adiabatiche possono causare brusche variazioni di temperatura.

Un esempio a noi vicino e' la bora, un vento "catabatico" (ovvero che scende) freddo. Proveniente da zone fredde e elevate del Carso,

discende velocemente verso il mare per gravita' e fenomeni precipitativi con una compressione adiabatica: durante la discesa a quote inferiori si scalda adiabaticamente ma rimane sensibilmente piu' fredda dell'ambiente circostante.

Calcoliamo il lavoro effettuato dal gas per una compressione adiabatica da  $(p_1, V_1)$  a  $(p_2, V_2)$ .

Dall'equazione delle adiabatice abbiamo che:  $p = p_1 V_1^\gamma / V^\gamma$

Quindi:

$$\begin{aligned} W &= \int_{V_1}^{V_2} p dV = p_1 V_1^\gamma \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^\gamma} = -\frac{p_1 V_1^\gamma}{\gamma - 1} (V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma}) \\ &= -\frac{1}{\gamma - 1} (p_1 V_1^\gamma V_2^{1-\gamma} - p_1 V_1^\gamma V_1^{1-\gamma}) \\ &= -\frac{1}{\gamma - 1} (p_2 V_2 - p_1 V_1) \end{aligned}$$

W effettuato dal gas sara' negativo nel caso di una compressione.

## Teoria cinetica dei gas

La teoria cinetica dei gas dà la correlazione fra la pressione e la velocità delle particelle di gas e la correlazione fra energia cinetica e la temperatura.

Definizione microscopica di gas perfetto, significato cinetico delle temperatura e della pressione

### Ipotesi per gas perfetto:

- a) le particelle sono puntiformi
- b) volume proprio delle particelle è trascurabile rispetto al volume occupato dal gas
- a) si trascurano le forze di gravità agenti sulle particelle e le interazioni a distanza fra le particelle stesse
- b) Urti delle molecole fra di loro e con le pareti del contenitore sono considerati perfettamente elastici → in ogni collisione il modulo della velocità è inalterato, ma varia la direzione quindi si conserva l'energia cinetica delle molecole coinvolte.

Se  $\rho$  è la densità assoluta del gas e  $\overline{v^2}$  la media dei quadrati delle velocità molecolari si ha la relazione:

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

Relazione che lega la pressione (proprietà macroscopica) e la media dei quadrati delle velocità (proprietà microscopica).

Dalla relazione della pressione, data la pressione e la densità (quantità macroscopiche) si può ricavare la **velocità quadratica media**:  $\sqrt{\overline{v^2}}$

La pressione che un gas esercita sulle pareti di un contenitore è attribuita agli urti e rimbalzi delle molecole sulle pareti stesse.

Inoltre se  $M$  è massa totale del gas e  $m$  è la massa della singola particella e  $N_0$  numero di Avogadro:

$$p = \frac{1}{3} \frac{M}{V} \overline{v^2} \Rightarrow pV = nRT = \frac{1}{3} M \overline{v^2} = \frac{1}{3} nN_0 m \overline{v^2}$$

Risulta quindi che la **temperatura del gas** (proprietà macroscopica) è legata all'**energia cinetica media** delle singole particelle del gas:

$$T = \frac{2}{3} \frac{N_0}{R} \overline{K} = \frac{2}{3} \frac{N_0}{R} \left( \frac{1}{2} m \overline{v^2} \right)$$

$$\overline{K} = \frac{3}{2} \frac{R}{N_0} T = \frac{3}{2} kT$$

**k = costante di Boltzmann** ( $k = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )

Energia cinetica è direttamente proporzionale a T

L'energia cinetica media associata al moto traslazionale della particella dipende solo dalla temperatura e non dipende da pressione e volume. Temperatura è proprietà media del sistema. È concetto statistico. In un gas ideale l'energia interna è solo energia cinetica.

## Gradi di liberta' del sistema

In generale per una molecola l'energia interna dipende anche da stati rotazionali e vibrazionali

$$\Delta U = \Delta K_{tr} + \Delta K_{rot} + \Delta K_{vib} + \Delta U_{vib}$$

$\Delta K_{tr}$  = energia cinetica traslazionale della molecola

$\Delta K_{rot}$  = energia cinetica rotazionale della molecola rispetto centro di massa

$\Delta K_{vib}$  = energia cinetica vibrazionale degli atomi formanti le molecole (oscillazione periodiche all'interno della singola molecola)

$\Delta U_{vib}$  = energia potenziale associata a forze di richiamo che determinano vibrazioni di atomi nelle molecole

Massa puntiforme (gas monoatomico)  $\rightarrow$  si muove nello spazio in 3 direzioni indipendenti  $\rightarrow$  3 gradi di liberta'

Corpo rigido ha 6 gradi di liberta'  $\rightarrow$  3 per traslazione e 3 per rotazione indipendenti rispetto ai 3 assi perpendicolari

Nel caso di una molecola biatomica rigida, ci sono 3 coordinate per ogni atomo ( $3 \times 2 = 6$ ) da cui si deve sottrarre la condizione di rigidita' che tiene insieme i due atomi  $\rightarrow$  5 gradi di liberta'

Per tre atomi, avremo  $3 \times 3 - 3 = 6$  gradi di liberta'.

Se la molecola non e' rigida, dovremo aggiungere le componenti del moto di oscillazione (armonico) delle masse al moto traslazionale. L'energia potenziale associata e' uguale in media all'energia cinetica di oscillazione.

## Legge classica di equipartizione dell'energia

Ad ogni grado di liberta' di una molecola di gas e' associata una quantita' di energia:  $\frac{1}{2}kT$

Per un gas ideale i gradi di liberta' sono 3: l'energia e'  $K_{tr} = \frac{3}{2} kT$

Se  $f$  e' il numero di gradi di liberta' della molecola e si ha  $N$  molecole l'energia interna e':

$$U = N f \frac{1}{2} k T$$

**Esempio: Molecola di ossigeno  $O_2$**

3 gradi di liberta' di traslazione + 2 gradi di liberta' efficaci di rotazione ( 3 rotazioni ma rotazione attorno asse congiungente i due atomi ha piccolo momento d'inerzia, poco efficace) + 1 grado di liberta' per energia cinetica di vibrazione + 1 grado di liberta' per energia potenziale di vibrazione

$$\text{Energia totale per molecola biatomica} = \frac{7}{2} kT$$