

Recap:

Teoria Cinetica dei Gas:

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

(Equazione di  
Joule - Clausius - Krönig)

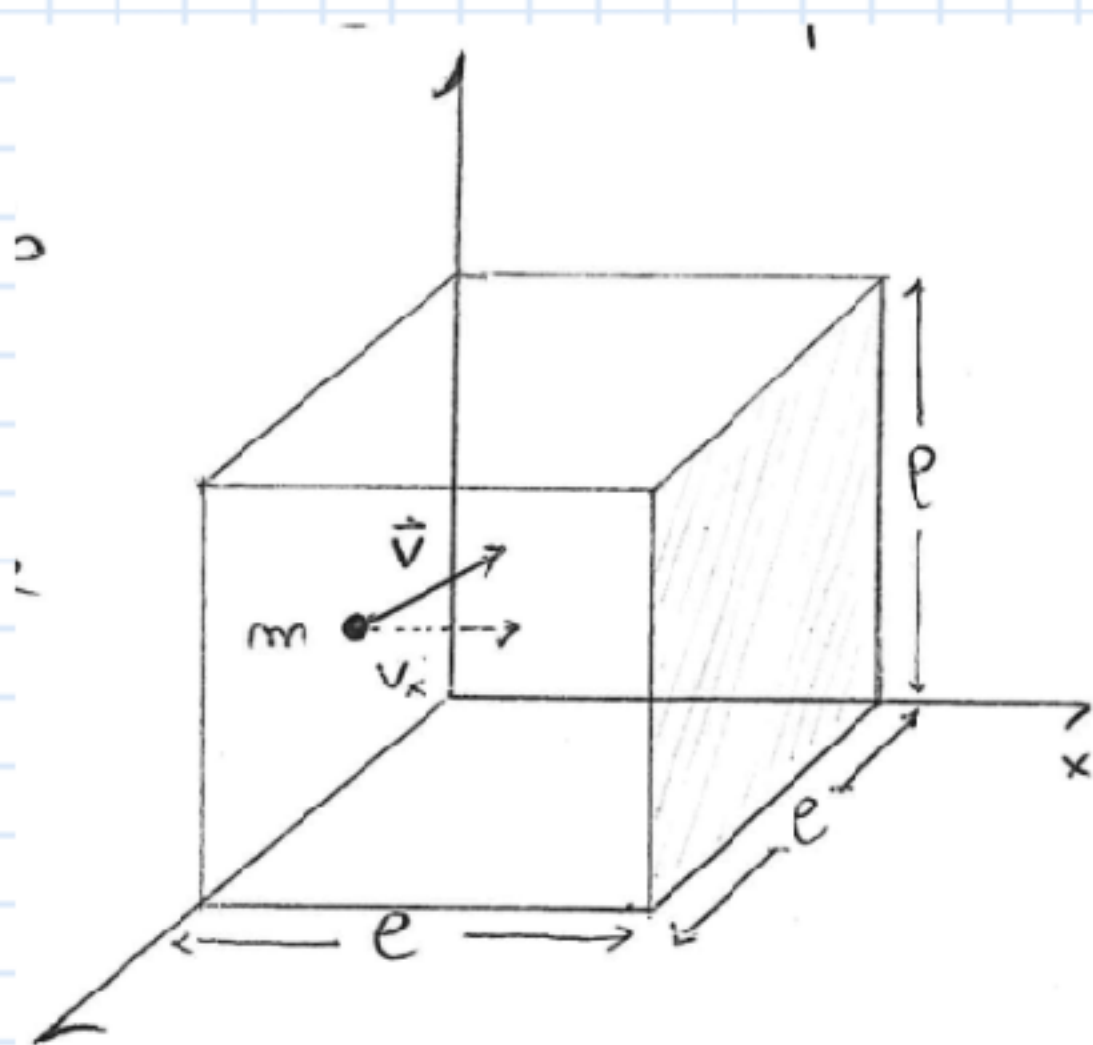
$$\overline{E_k} = \frac{3}{2} k_B T$$

Energia Cinetica Media  
Traslationale di una  
molecola di gas ideale

$$\overline{v} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

massa  
molare

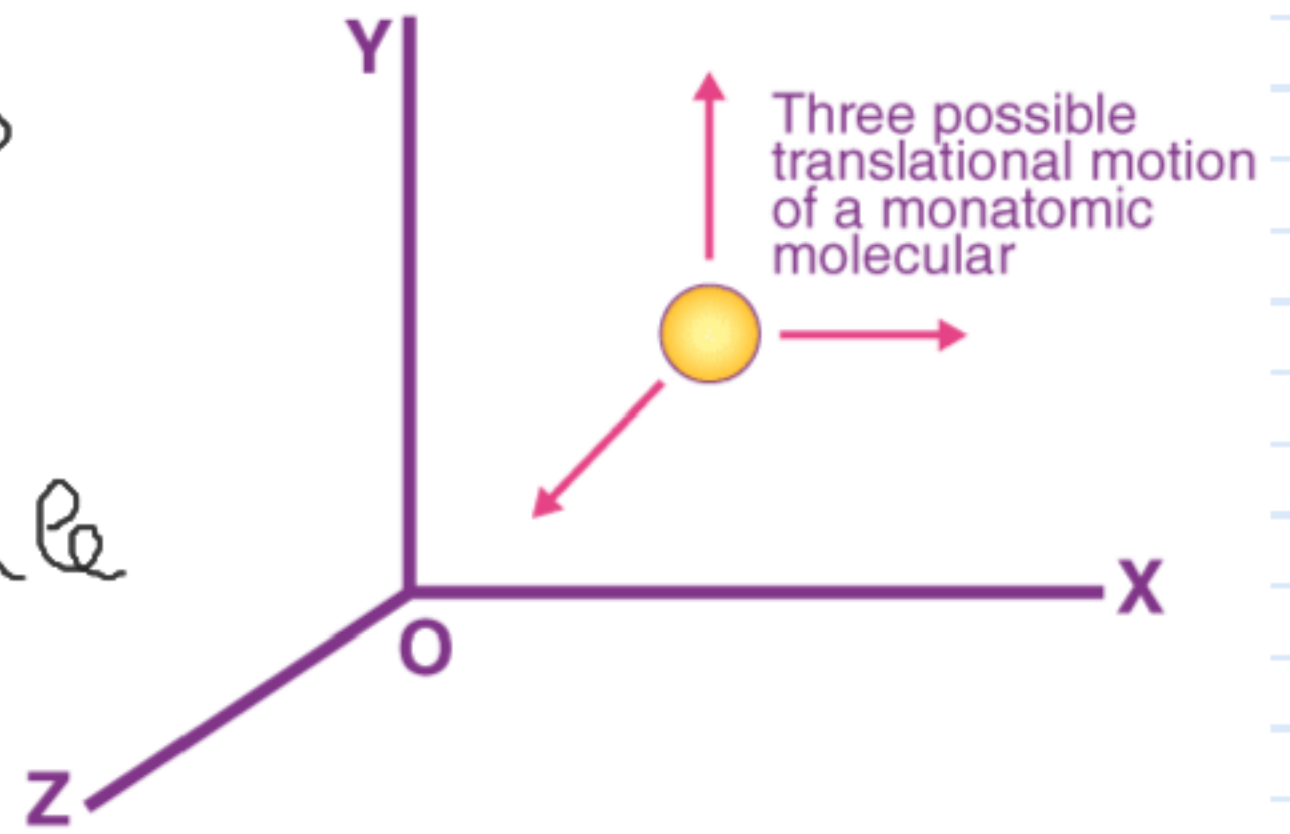
Velocità quadratica  
media per un gas  
ideale



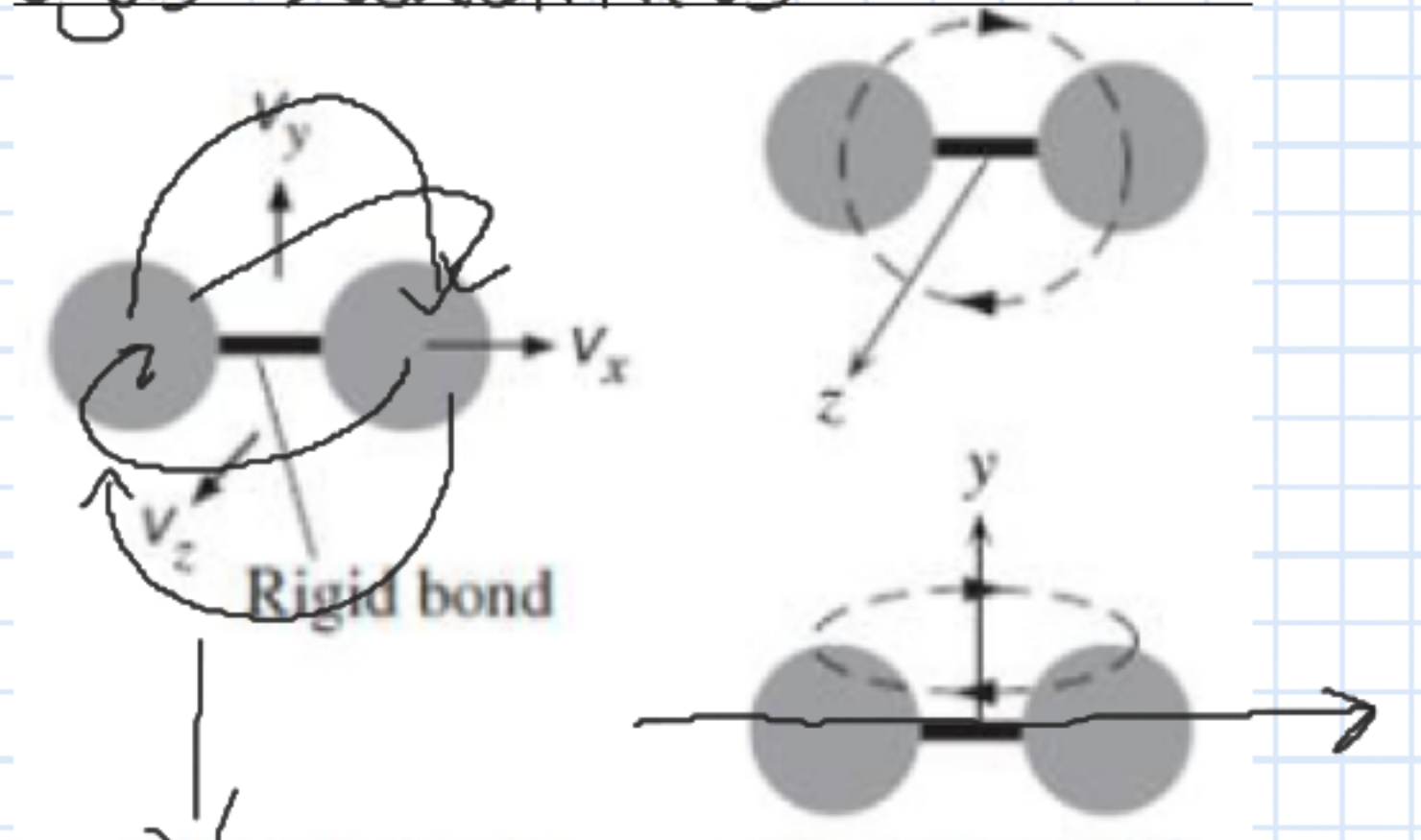
Equipartizione dell'energia:

Gradi di Libertà: A seconda della struttura molecolare di un gas, le molecole possono muoversi, o immagazzinare energia, in diversi modi. Il numero di modi INDIPENDENTI con cui una molecola può immagazzinare energia corrisponde ai suoi GRADI DI LIBERTÀ.

Gas  
Monoatomico  
3 g.d.l.  
Traslazionale



Gas biatomico



3 g.d.l.  
Traslazionale

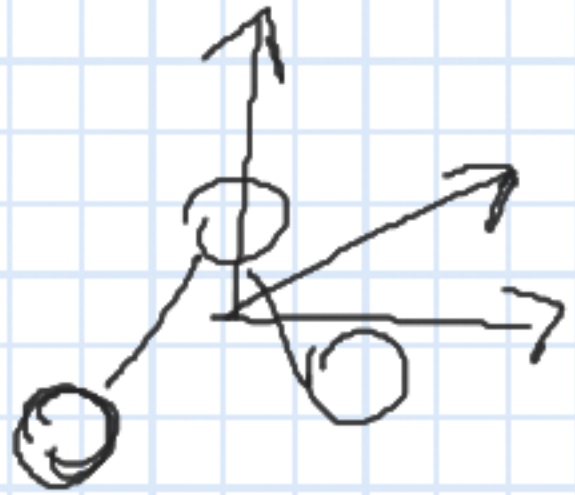
2 g.d.l.  
Rotazionale

5 g.d.l.

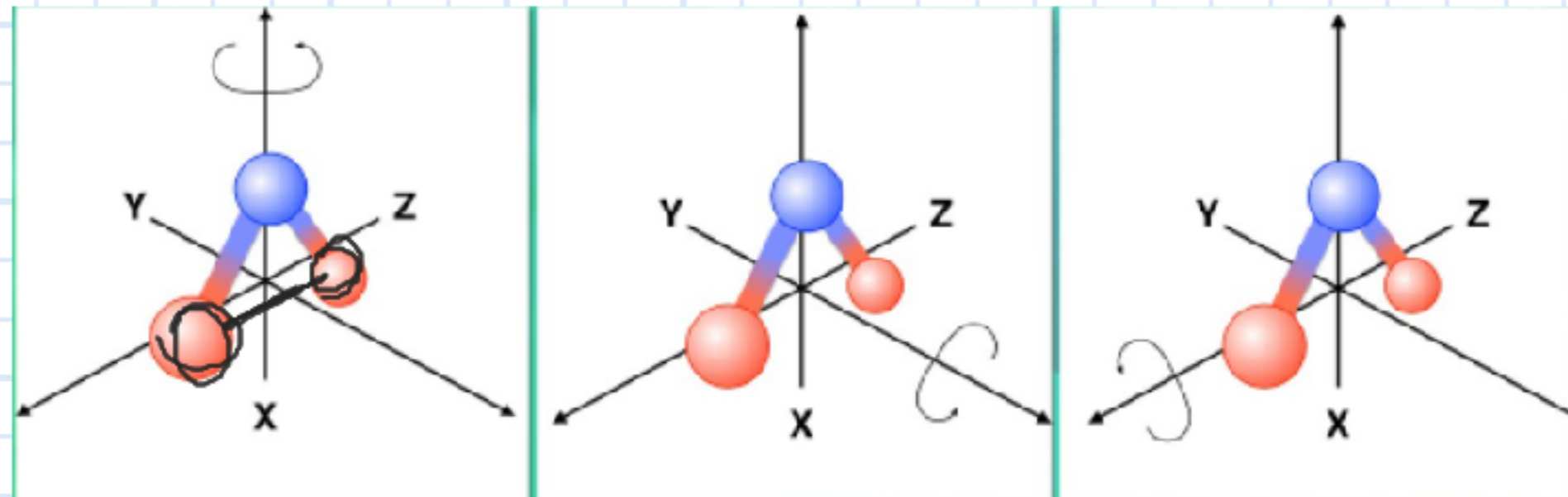
Equipartizione dell'energia:

Gradi di Libertà: A seconda della struttura molecolare di un gas, le molecole possono muoversi, o immagazzinare energia, in diversi modi. Il numero di modi INDIPENDENTI con cui una molecola può immagazzinare energia corrisponde ai suoi GRADI DI LIBERTÀ.

Molecola Poliatomica:



3 g.d.l.  
Traslazionali



3 g.d.l. Rotazionale

⇒ 6 g.d.l.

TABELLA 19.3 Gradi di libertà per alcune molecole

Molecola	Esempio	Gradi di libertà		
		Traslazionali	Rotazionali	Totali (f)
Monoatomica	He	3	0	3
Biatomica	O <sub>2</sub>	3	2	5
Poliatomica	CH <sub>4</sub>	3	3	6

## Equipartizione dell'energia:

All'equilibrio termico l'energia totale della molecola e' equipartita tra i diversi gradi di liberta'; ovvero ad ogni grado di liberta' e' associata un'energia media pari a  $1/2kT$

$$\overline{E_k} = \frac{3}{2} k_B T \quad \begin{array}{l} \text{g.d.l.} = 3 \\ \text{gas Monatomico} \end{array} \Rightarrow \overline{E_k} = \overline{E_{**}} = \boxed{\frac{1}{2} k_B T}$$

Quindi per una molecola qualsiasi:  
 $\rightarrow$  # g.d.l.

energia cinetica  
associata ad 1  
g.d.l.

$$\overline{E_k} = \frac{e}{2} k_B T \quad \begin{array}{l} \text{Equipartizione} \\ \text{dell'ENERGIA} \end{array} \quad R/N_A$$

Per un gas ideale:

$$U = E_k \Rightarrow \cancel{N} c_v T = N \frac{e}{2} k_B T = \frac{e}{2} \cancel{N} R T \Rightarrow c_v = \frac{e}{2} R$$

# d. molecole  $\downarrow$

# Calore Specifico Molare a Volume Costante e Gradi di Libertà

$$Q = n C_{P/V} \Delta T$$

$$C_V = \frac{e}{2} R$$

$$C_P = C_V + R \quad (\text{Relazione di Mayer})$$

Gas Monoatomici

$$e = 3$$

$$C_V = \frac{3}{2} R ; C_P = \frac{5}{2} R$$

Gas Biatomici

$$e = 5$$

$$C_V = \frac{5}{2} R ; C_P = \frac{7}{2} R$$

TABELLA 19.2 Calori specifici molari a volume costante

Molecola	Esempio	$C_V$ [J/(mol · K)]
	Ideale	$\frac{3}{2} R = 12,5$
Monoatomica	He	12,5
	Ar	12,6
	Ideale	$\frac{5}{2} R = 20,8$
Biatomica	N <sub>2</sub>	20,7
	O <sub>2</sub>	20,8
	Ideale	$3R = 24,9$
Poliatomica	NH <sub>4</sub>	29,0
	CO <sub>2</sub>	29,7

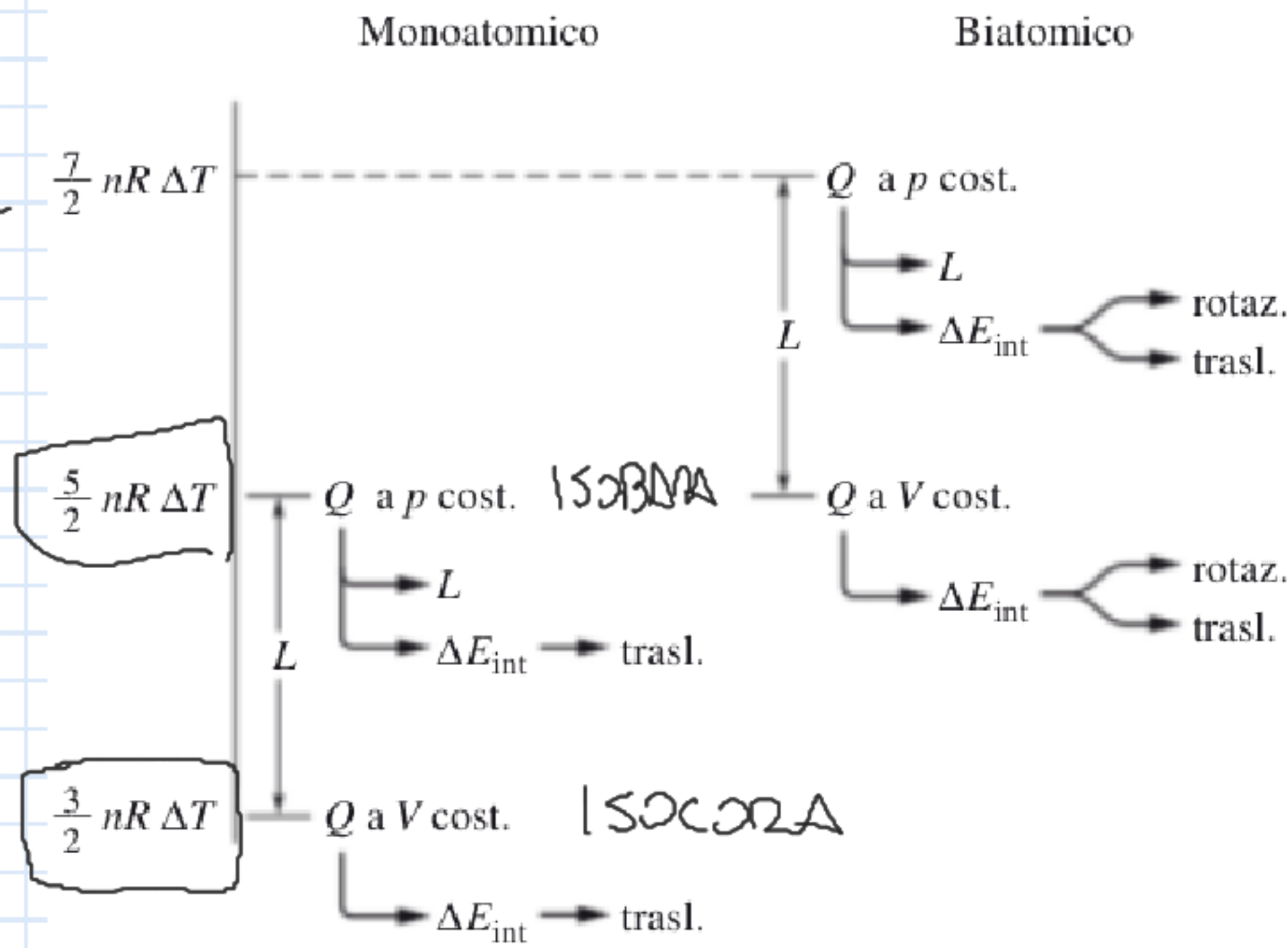
# Calore Specifico Molare a Volume Costante e Gradi di Libertà

$$Q_{P/V} = m C_{P/V} \Delta T$$

$$Q_V = m C_V \Delta T$$

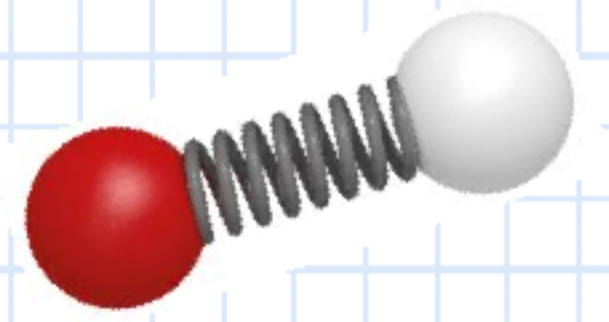
$$Q_P = m C_P \Delta T$$

$$C_P > C_V$$



**Figura 19.12** Espressioni di  $Q$  per un gas monoatomico (a sinistra) e un gas biatomico, sottoposti a trasformazioni isocore ( $V$  cost.) e isobare ( $p$  cost.). Sono indicate anche le conversioni di energia in lavoro  $L$  e in energia interna ( $\Delta E_{int}$ ).

# Calore Specifico Molare a Volume Costante e Gradi di Libertà

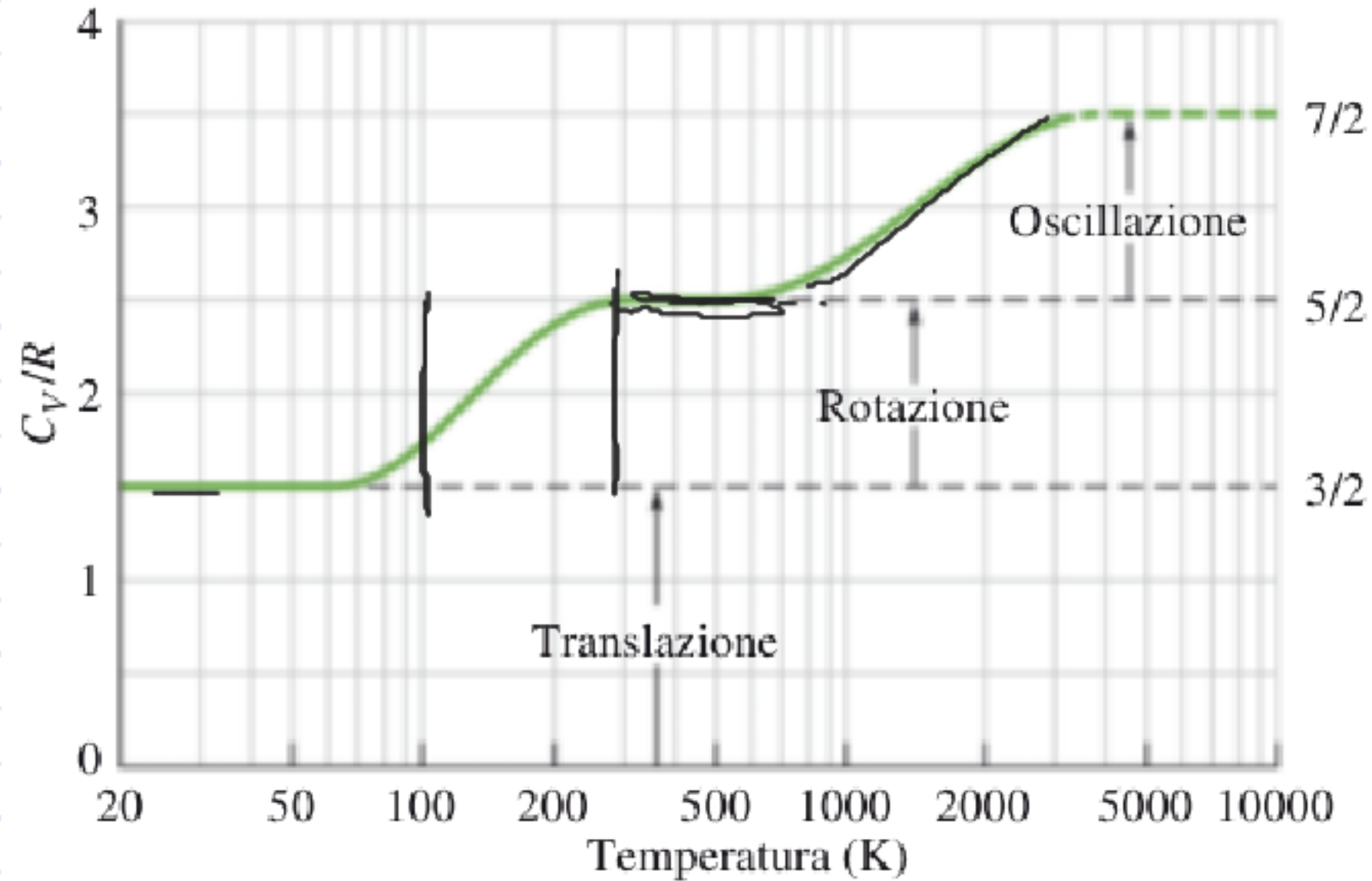


$$\frac{C_V}{R} = \frac{\ell}{2}$$

$$\ell = 3$$

$$\ell = 3 + 2 = 5$$

$$\ell = 3 + 2 + 2 = 7$$



**Figura 19.14** Un grafico del rapporto  $C_V/R$  in funzione della temperatura per il gas idrogeno (biatomico). Poiché il moto rotazionale e oscillatorio si verifica a energie quantizzate, a temperature molto basse è possibile solo il moto traslazionale. All'aumentare della temperatura il moto rotazionale può essere eccitato durante le collisioni. A temperature ancora più elevate, può essere eccitato anche il moto oscillatorio.

Significato cinetico di temperatura e calore:

Le molecole di una qualsiasi sostanza sono in moto continuo e disordinato (moto di agitazione termica). La temperatura è l'espressione dell'energia cinetica media di questo moto, sia che si tratti delle molecole di un gas, di quelle di un liquido, o degli ioni che costituiscono un reticolo cristallino solido.

In un gas ideale l'energia cinetica è l'unica forma di energia, dato che le forze intermolecolari sono trascurabili.

Nei liquidi e nei solidi il legame tra le molecole e gli atomi viene evidenziato dalla presenza di calori latenti nei cambiamenti di fase, che hanno il significato di energia necessaria a vincere le forze intermolecolari.

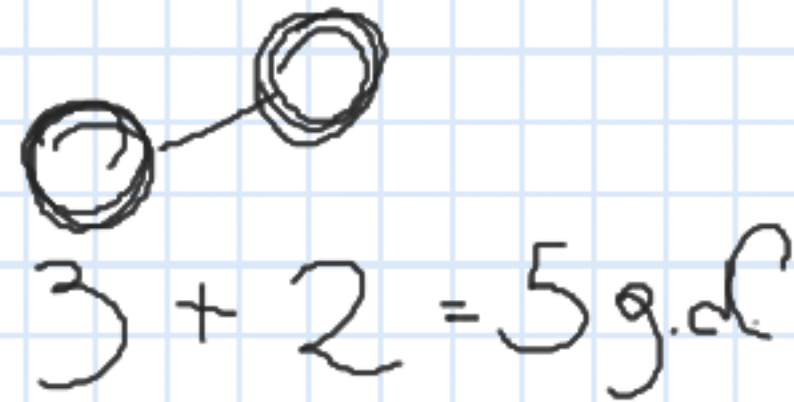
All'agitazione termica si riconduce anche il meccanismo di scambio di energia della conduzione del calore. La trasmissione del calore per conduzione si spiega in termini di cessione di energia meccanica negli urti che avvengono tra le molecole più veloci e quelle più lente (si spiega così anche intuitivamente perché il calore passi spontaneamente da un corpo/regione più caldo/a ad uno/a freddo/a)



## Esempio: Gas Biatomico

Un gas biatomico assorbe il calore  $Q$  a pressione costante. Assumendo che le molecole di gas ruotino ma non oscillino, calcolare:

- la variazione di energia interna
- la variazione di energia cinetica nel moto traslazionale e rotazionale



$$\bullet \Delta U = m c_v \Delta T$$

$$p = \text{cost} \quad Q = m c_p \Delta T \Rightarrow \Delta T = \frac{Q}{m c_p} = \frac{Q}{\frac{7}{2} m R}$$

$$c_v = \frac{5}{2} R \quad c_p = c_v + R = \frac{5}{2} R + R = \frac{7}{2} R$$

$$\Delta U = m \frac{5}{2} R \cdot \frac{Q}{\frac{7}{2} m R} = \frac{5}{7} Q$$

$$\frac{2}{7} Q \Rightarrow W \text{ per espandere il gas}$$

## Esempio: Gas Biatomico

Un gas biatomico assorbe il calore  $Q$  a pressione costante. Assumendo che le molecole di gas ruotino su un loro asse ma non oscillino, calcolare:

i) la variazione di energia interna

ii) la variazione di energia cinetica nel moto traslazionale e rotazionale

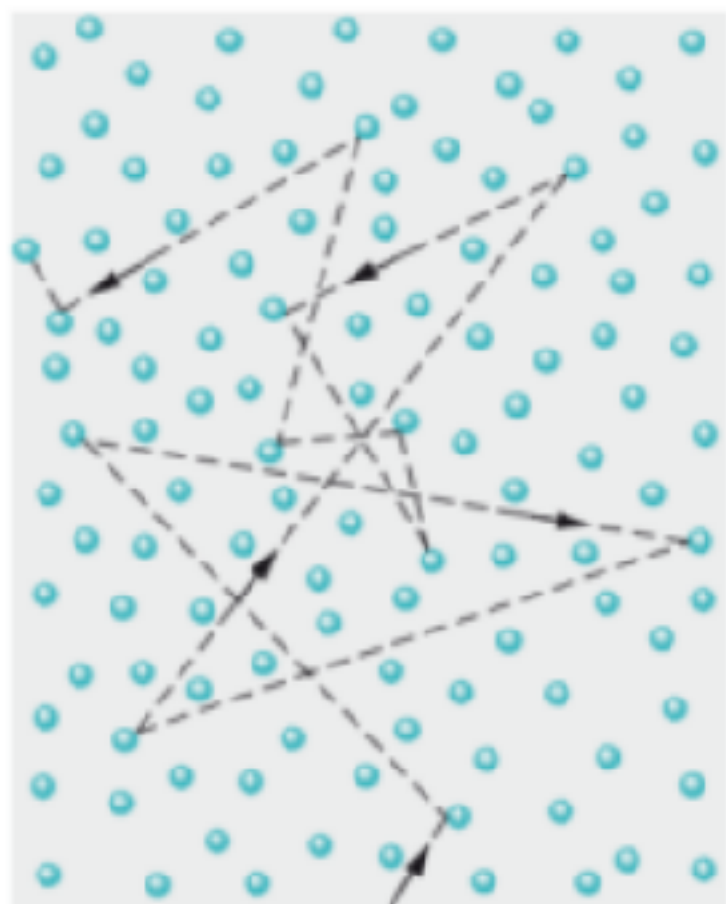
$$5 \text{ g.d.e.} = \underbrace{3 \text{ g.d.e.}}_T + 2 \text{ g.d.e.}_R$$

$$\Delta E_{\text{tras}} = \frac{3}{5} \Delta E_K = \frac{3}{5} \Delta U = \frac{3}{5} Q$$

$$\Delta E_{\text{rot}} = \frac{2}{5} \Delta E_K = \frac{2}{5} Q$$
$$\Delta U = \frac{5}{5} Q$$

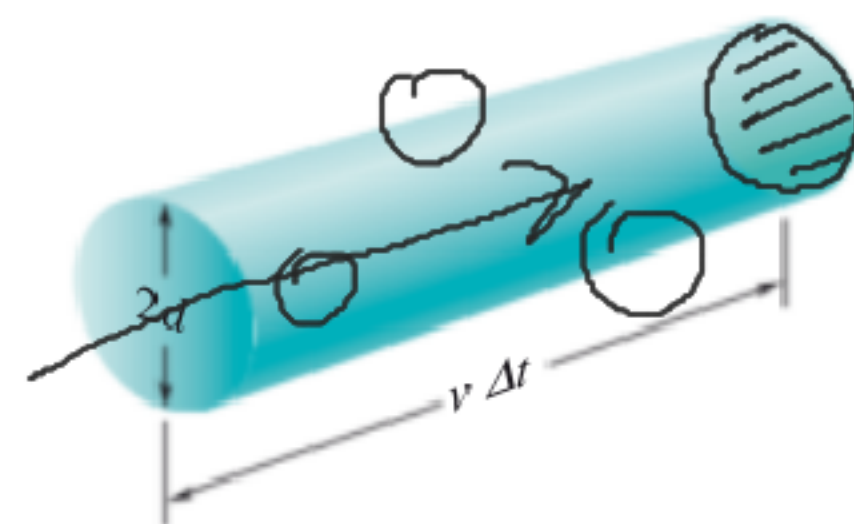
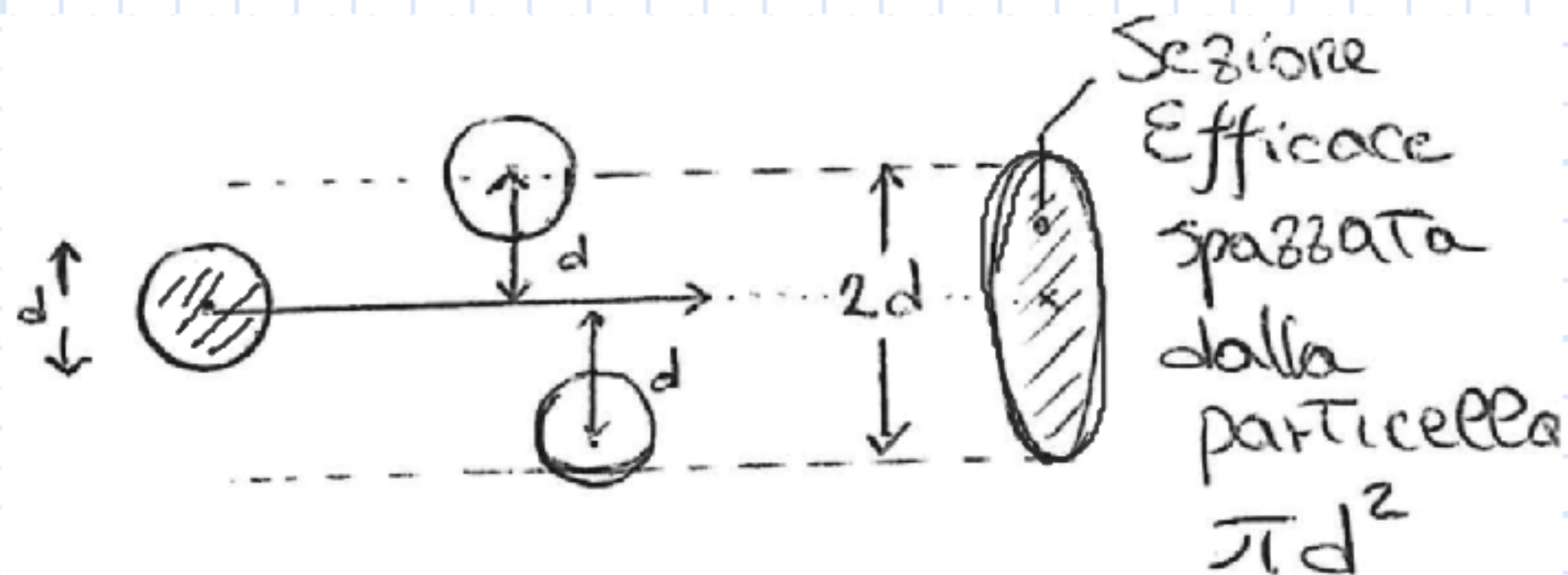
Cammino Libero Medio:

Distanza media percorsa da una molecola tra due collisioni



**Figura 19.5** Una molecola in moto in un gas collide con altre molecole durante il suo percorso. Sebbene le altre molecole siano rappresentate in posizioni stazionarie, anch'esse sono in moto in modo simile.

$$S_{\text{eff}} = \pi d^2$$
$$h = v \Delta t$$
$$V = S_{\text{eff}} h =$$
$$= \pi d^2 v \Delta t$$



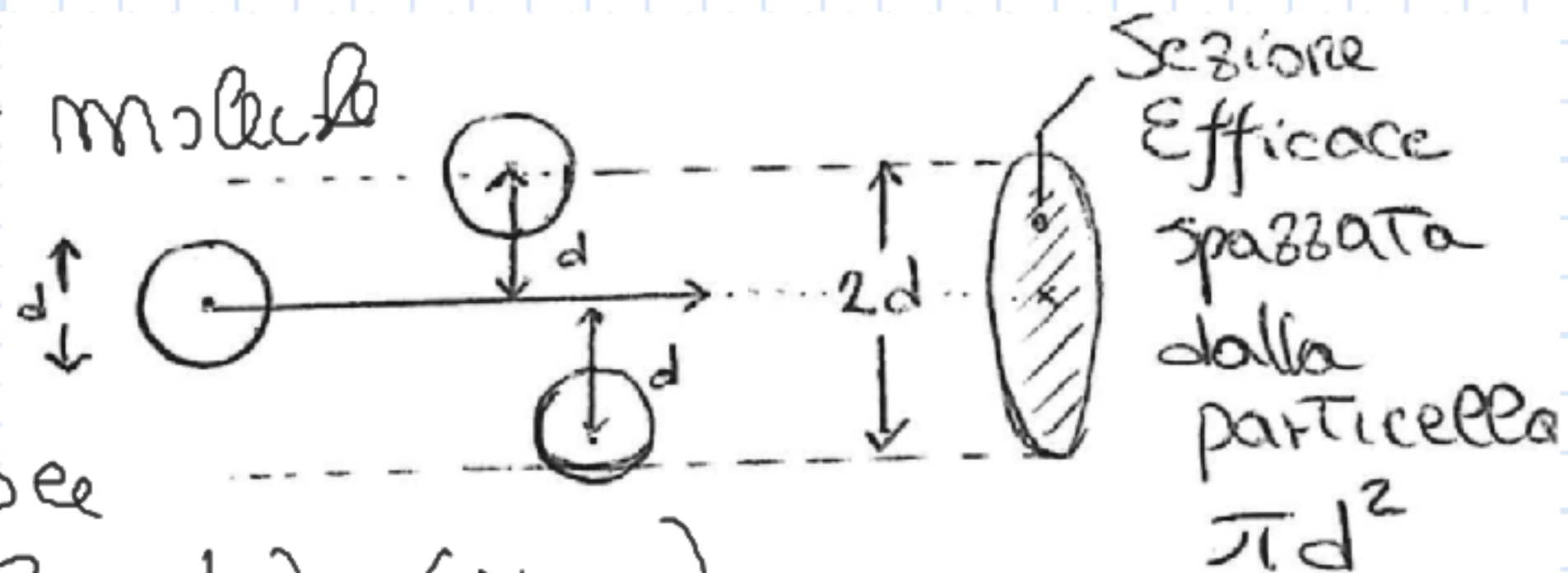
**Figura 19.7** Nel tempo  $\Delta T$  la molecola in moto percorre un cilindro di lunghezza  $v \Delta t$  e raggio  $d$ . Il cilindro è mostrato rettificato per convenienza.

Cammino Libero Medio:

Distanza media percorsa da una molecola tra due collisioni

$$n = \frac{N}{V} \rightarrow \text{densità numerica di molecole}$$

$V \rightarrow$  volume recipiente

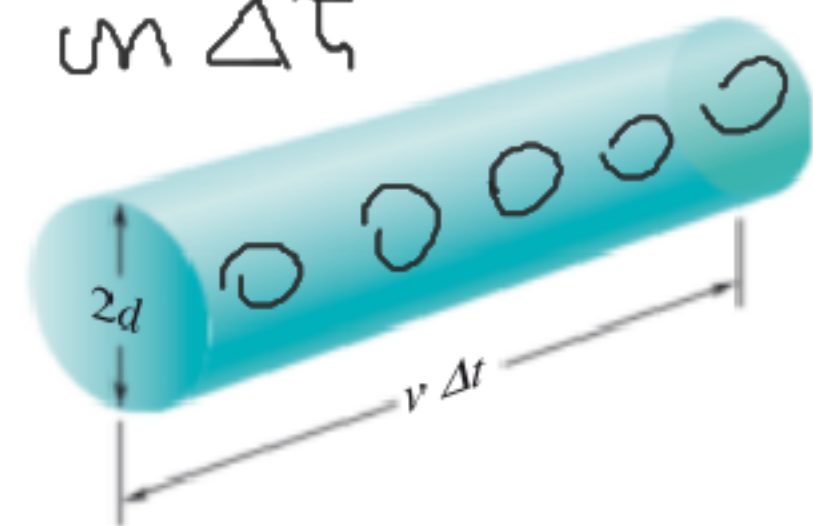


Il numero di collisioni attese

$$\text{in un tempo } \Delta t: (\pi d^2 v \Delta t) \cdot \left(\frac{N}{V}\right) = \frac{\pi d^2 v \Delta t \cdot N}{V}$$

distanza totale

$$\lambda = \frac{v \Delta t}{(\pi d^2 v \Delta t) \cdot \left(\frac{N}{V}\right)} = \frac{1}{\pi d^2 \left(\frac{N}{V}\right)}$$

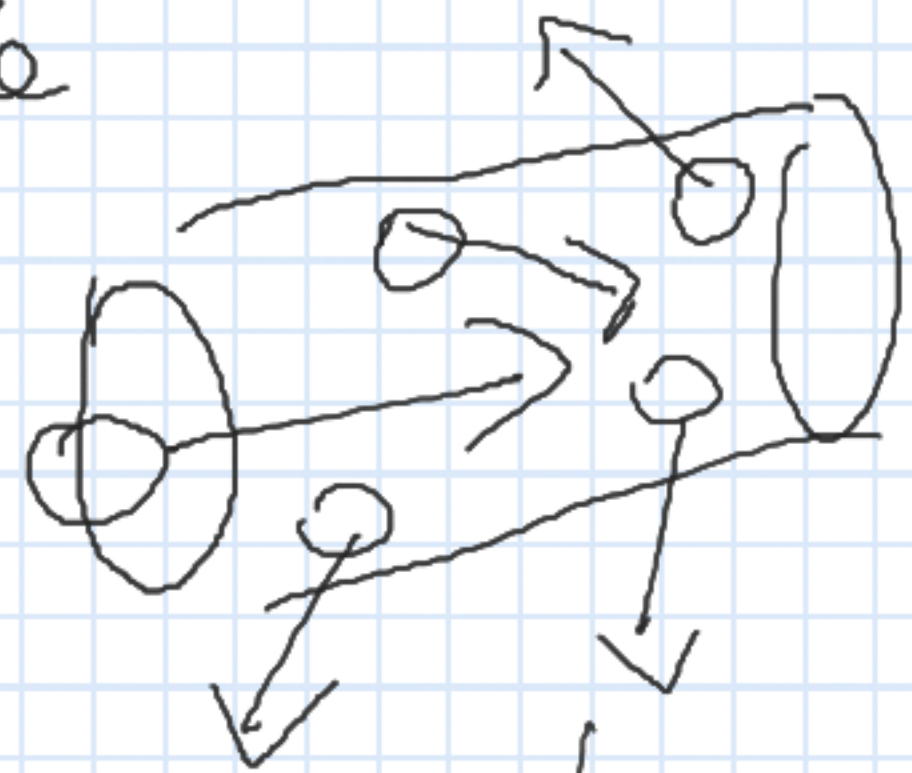


**Figura 19.7** Nel tempo  $\Delta T$  la molecola in moto percorre un cilindro di lunghezza  $v\Delta t$  e raggio  $d$ . Il cilindro è mostrato rettificato per convenienza.

Considerando anche il moto delle altre molecole, il cammino libero medio risulta:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 (N/V)} = \frac{k_B T}{\sqrt{2} p \pi d^2}$$

$$pV = nRT = Nk_B T \Rightarrow \frac{N}{V} = \frac{p}{k_B T}$$



CAMMINO LIBERO  
MEDIO

### Esempio: Cammino Libero Medio e Frequenza Urti

Si consideri dell'ossigeno a  $T=300$  K e  $p=1,01 \cdot 10^5$  Pa. Assumendo che il diametro delle molecole sia  $d=290$  pm, e la velocità media  $450$  m/s si stimi i) il cammino libero medio e ii) la frequenza degli urti tra molecole.

$$i) \quad \lambda = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \pi d^2 p} \sim 10^{-7} \text{ m}$$

ii) Il tempo che intercorre tra 2 urti

$$\bar{t} = \frac{\lambda}{v} \approx \frac{10^{-7} \text{ m}}{450 \text{ m/s}} \approx 2 \cdot 10^{-10} \text{ s}$$

La frequenza:  $f = \frac{1}{\bar{t}} \approx \frac{1}{2 \cdot 10^{-10} \text{ s}} \sim 5 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$

# Distribuzione delle velocità molecolari (Distribuzione di Maxwell):

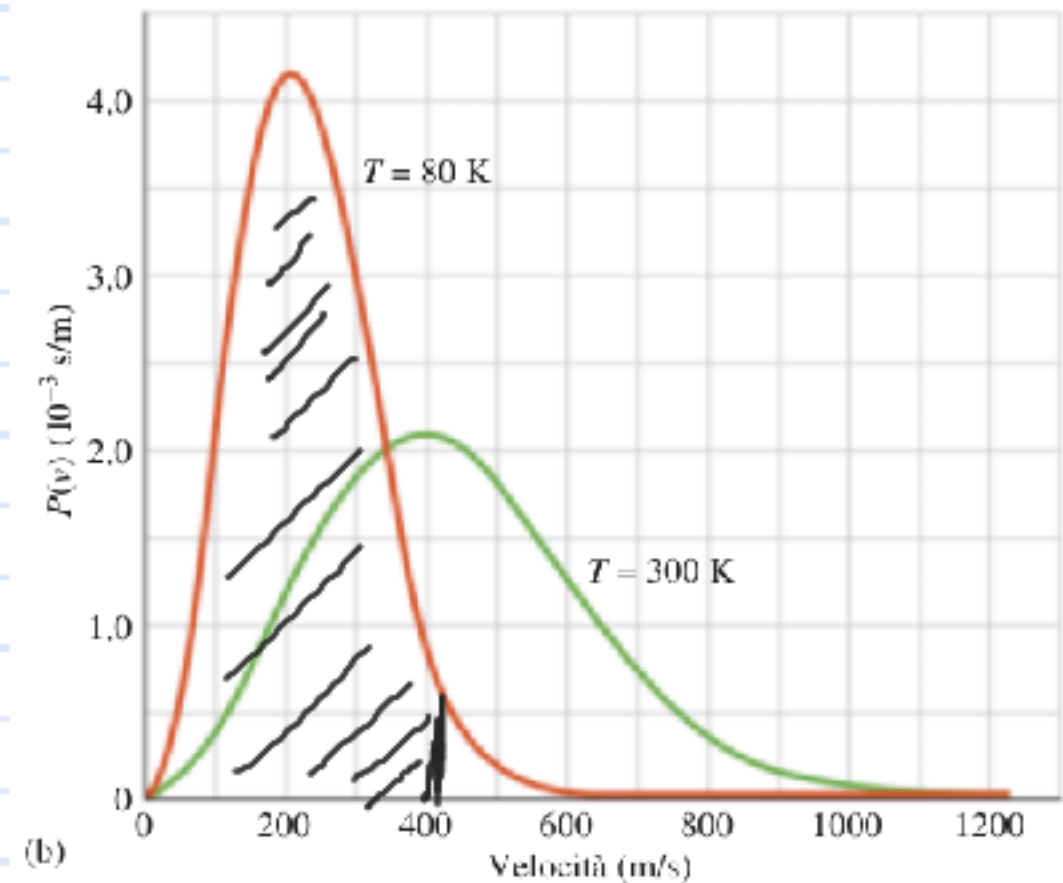
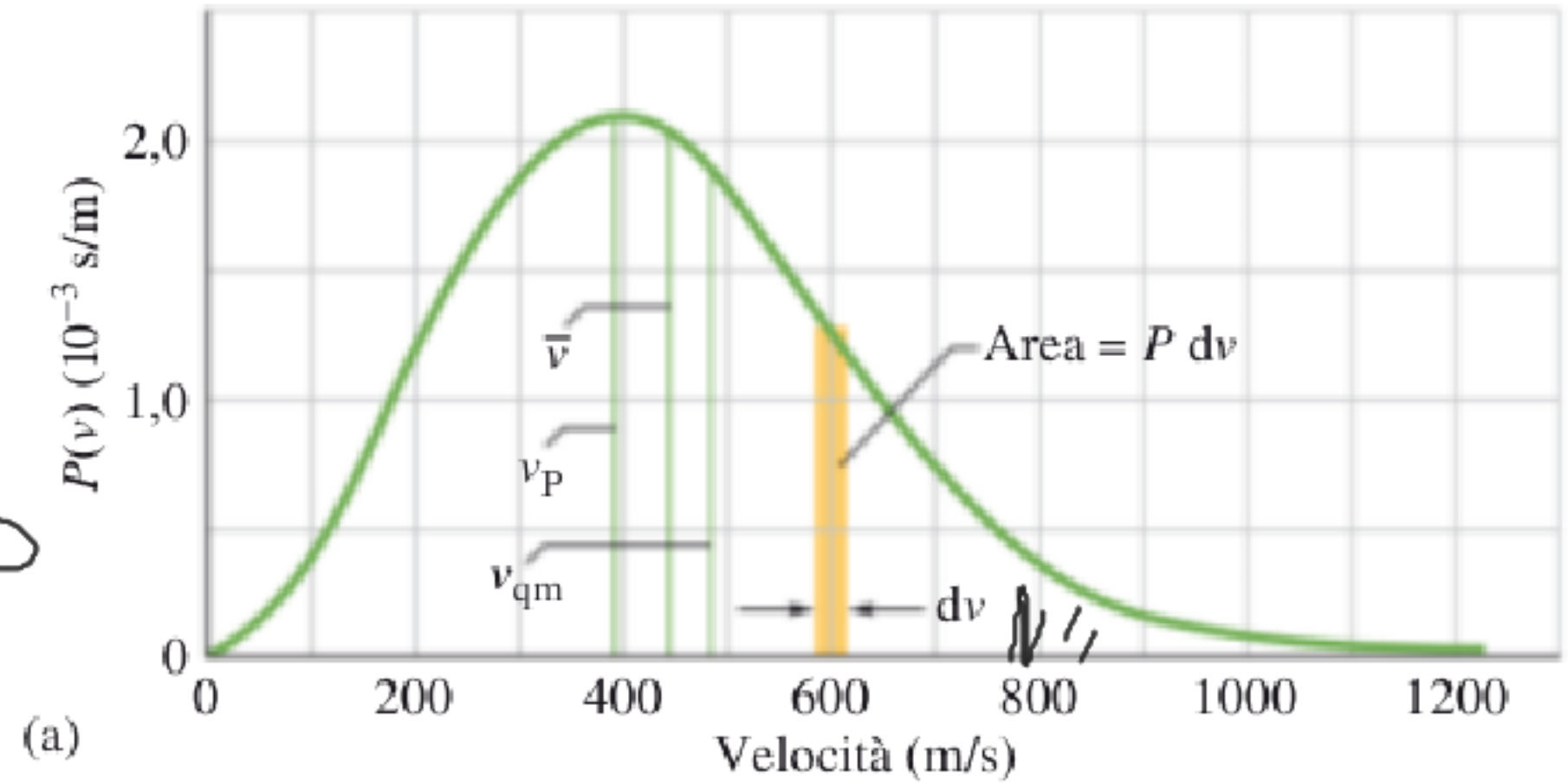
massa molecolare

$$P(v) = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi k_b T} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_b T}}$$

Temperatura gas

Probabilità che una molecola in un gas abbia una velocità compresa tra  $v$  e  $v+dv$ ; ovvero la frazione di molecole di un gas con una velocità compresa tra  $v$  e  $v+dv$

$$P(v \in [v_1, v_2]) = \int_{v_1}^{v_2} P(v) dv$$

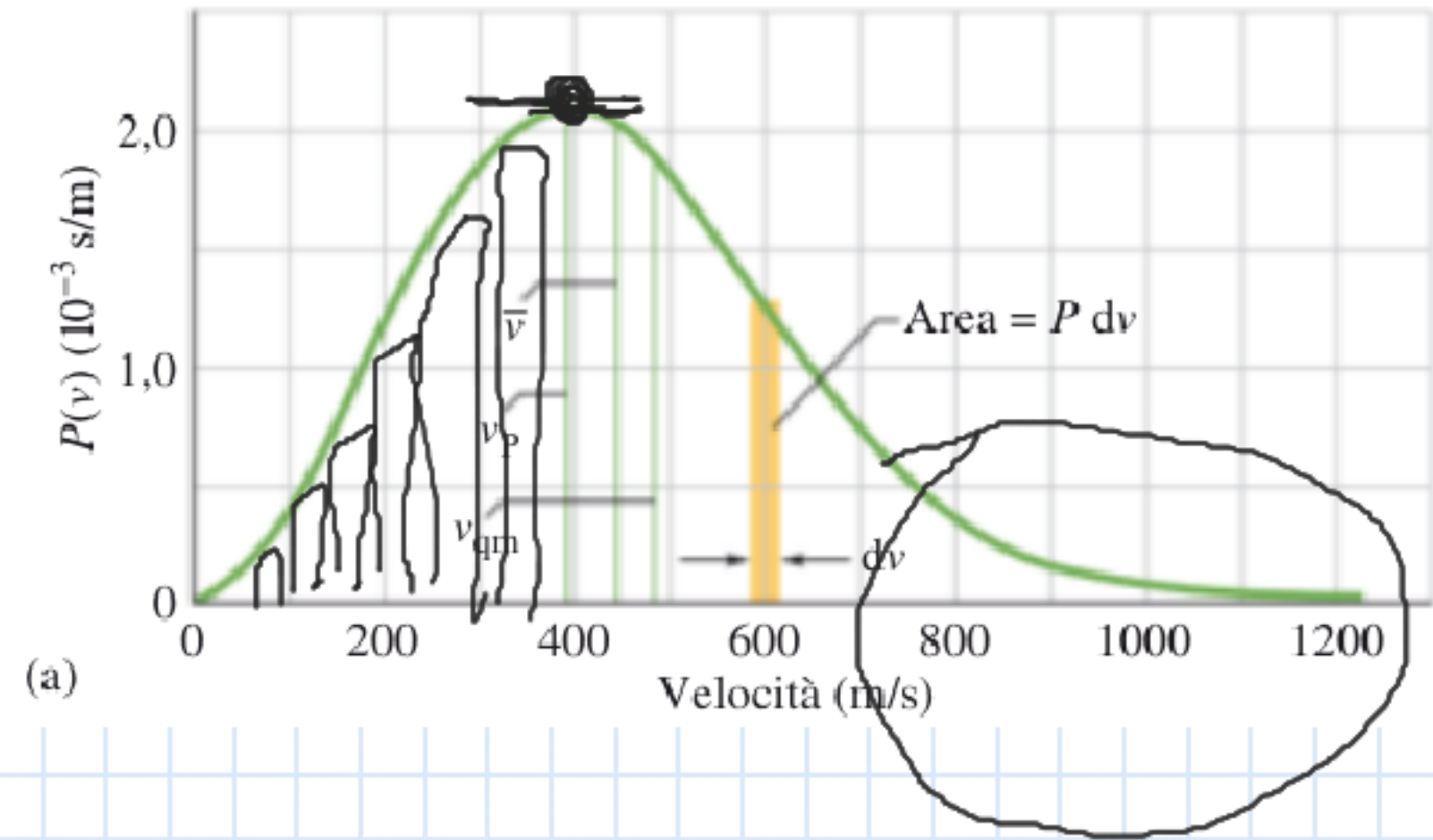


Distribuzione delle velocità molecolari (Distribuzione di Maxwell):

$$P(v) = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi k_b T} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_b T}}$$

Velocità più probabile:

$$\frac{dP(v)}{dv} = 0 \Rightarrow v_p = \sqrt{\frac{2k_b T}{m}}$$



Velocità media:

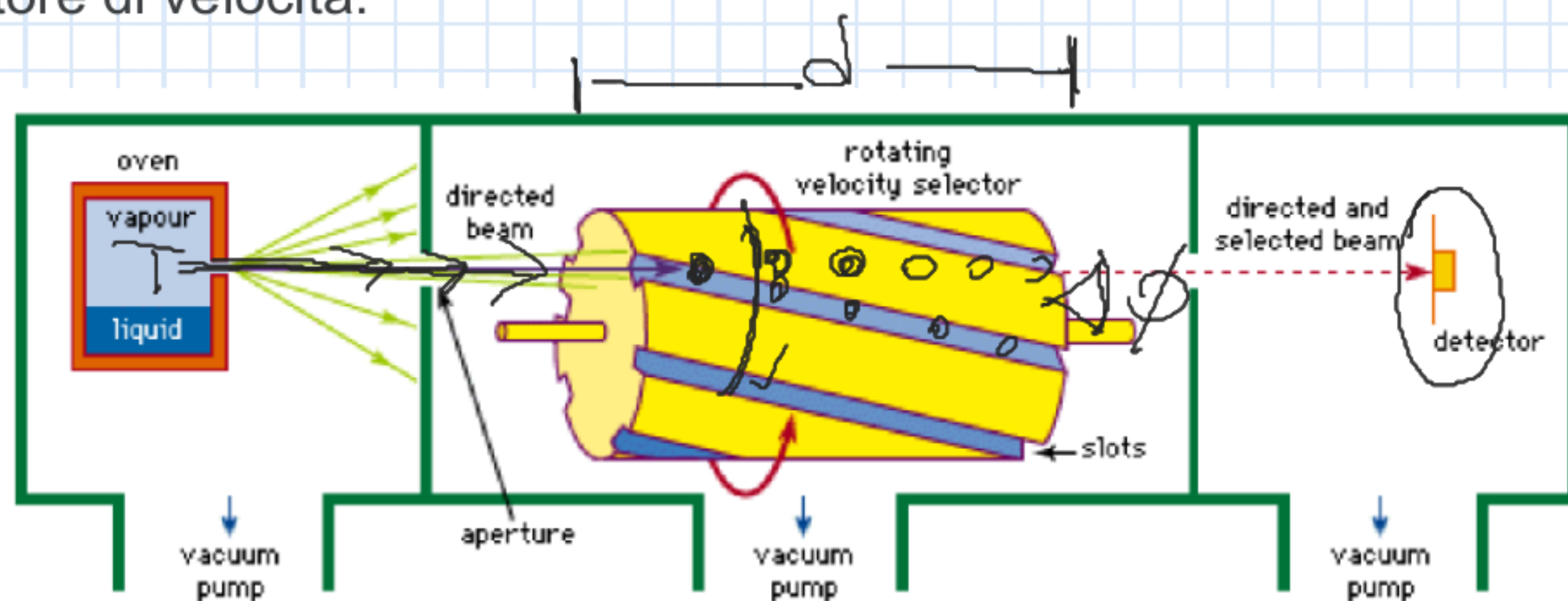
$$\bar{v} = \int_0^{\infty} dv v P(v) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} v_p = \sqrt{\frac{8k_b T}{\pi m}}$$

Velocità quadratica media:

$$\sqrt{\bar{v}^2} = \sqrt{\int_0^{\infty} dv v^2 P(v)} = \sqrt{\frac{3k_b T}{m}}$$



Esempio: Selettore di velocità:



© 1996 Encyclopaedia Britannica, Inc.

$\omega$  = velocità angolare del cilindro

$$v = \frac{\omega a}{\phi}$$

## Trasformazioni Cicliche, Macchine Termiche e Frigorifere:

→ Una Trasformazione ciclica, o ciclo, è una Trasformazione in cui lo stato finale coincide con quello iniziale:  $\Delta U = 0 \stackrel{\text{I.P.T.}}{\Rightarrow} Q = W \Leftrightarrow \Delta U = Q - W = 0$

- Macchina Termica: se nel ciclo la macchina assorbe calore ( $Q > 0$ ) e produce lavoro ( $W > 0$ )
- Macchina Frigorifera: se nel ciclo la macchina assorbe lavoro dall'esterno ( $W < 0$ ) per estrarre calore da una o più sorgenti fredde e cederselo a sorgenti calde.

Rendimento di un ciclo termico:

Per un ciclo generico:

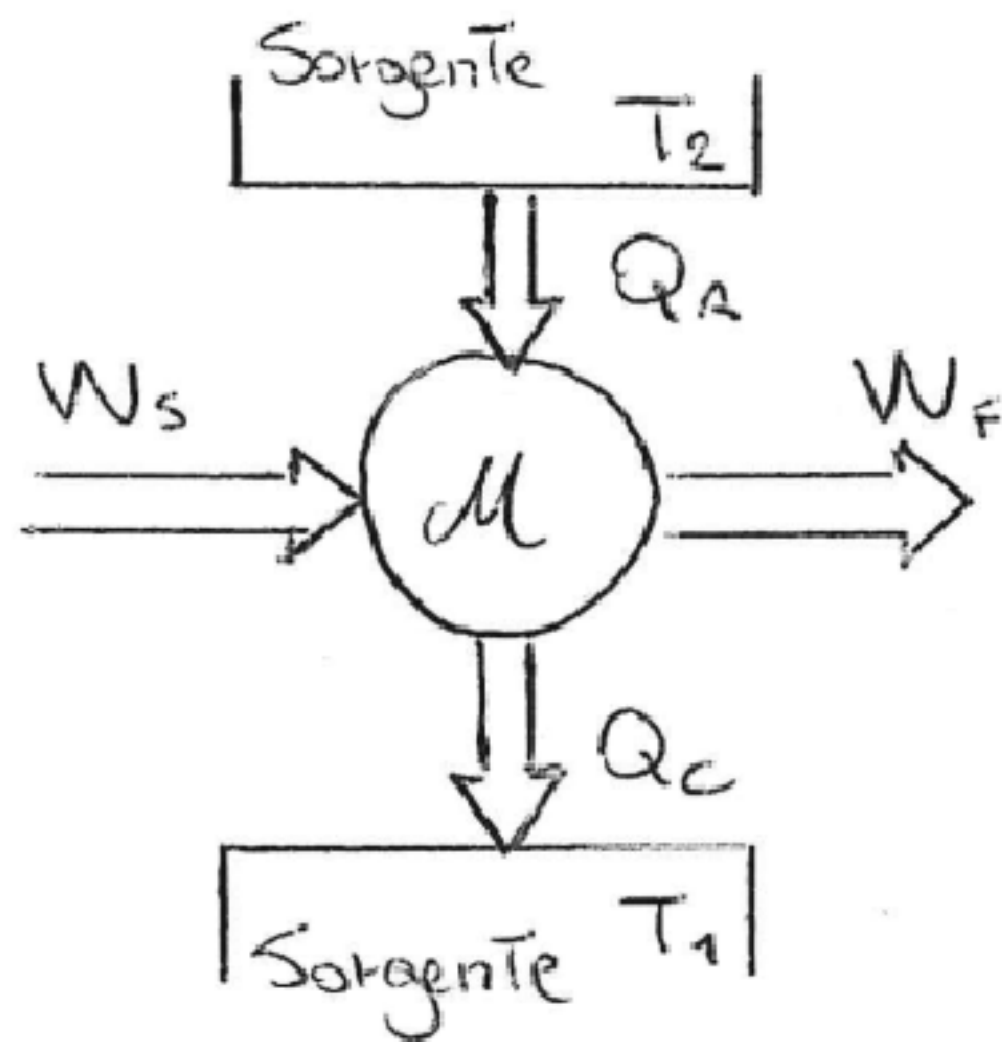
$$Q = Q_A + Q_C \quad \& \quad W = W_F + W_S$$

$> 0 \quad < 0 \quad > 0 \quad < 0$

Rendimento di un ciclo termico:

$$\eta = \frac{W}{Q_A} = \frac{Q}{Q_A} = \frac{Q_A + Q_C}{Q_A} = 1 + \frac{Q_C}{Q_A} = 1 - \frac{|Q_C|}{Q_A}$$

Frazione di calore assorbito  
che viene trasformata in  
lavoro



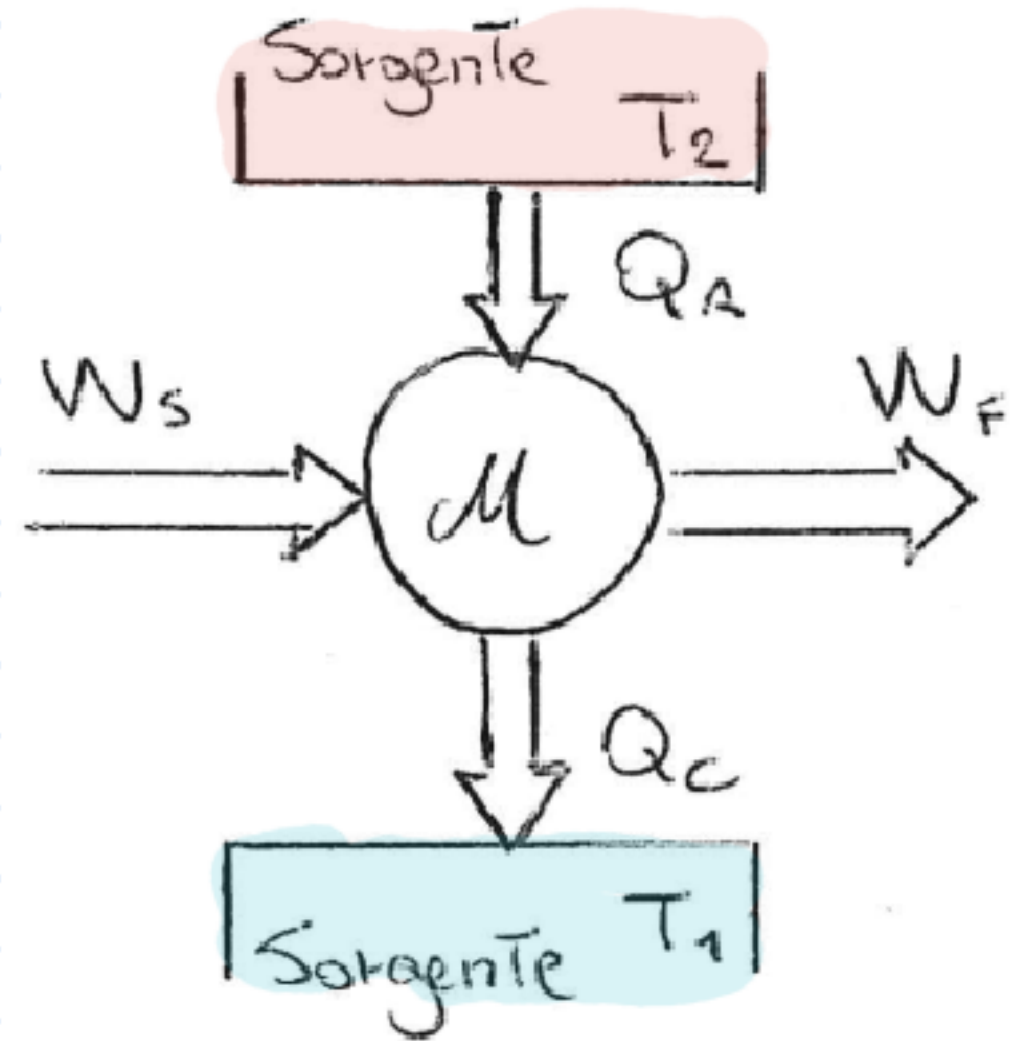
Rendimento di un ciclo termico:

Dal punto di vista sperimentale

$$0 \leq \eta < 1$$

Strettamente minore

$$\eta < 1 \Rightarrow W < Q_A, \quad |Q_C| < Q_A$$
$$Q_C \neq 0$$



Efficienza di un ciclo frigorifero:

$$\epsilon_{fr} = \frac{Q_A}{|W|}$$

Calore assorbito dalla sorgente fredda

Lavoro assorbito dal frigo

$$|Q_c| \rightarrow Q_A \Rightarrow W < 0$$

Arveno devo sempre formulare lavoro alla macchina per estrarre calore dalla sorgente fredda

