

Recap:

Teoria Cinetica dei Gas:

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

(Equazione di  
Joule - Clausius - Krönig)

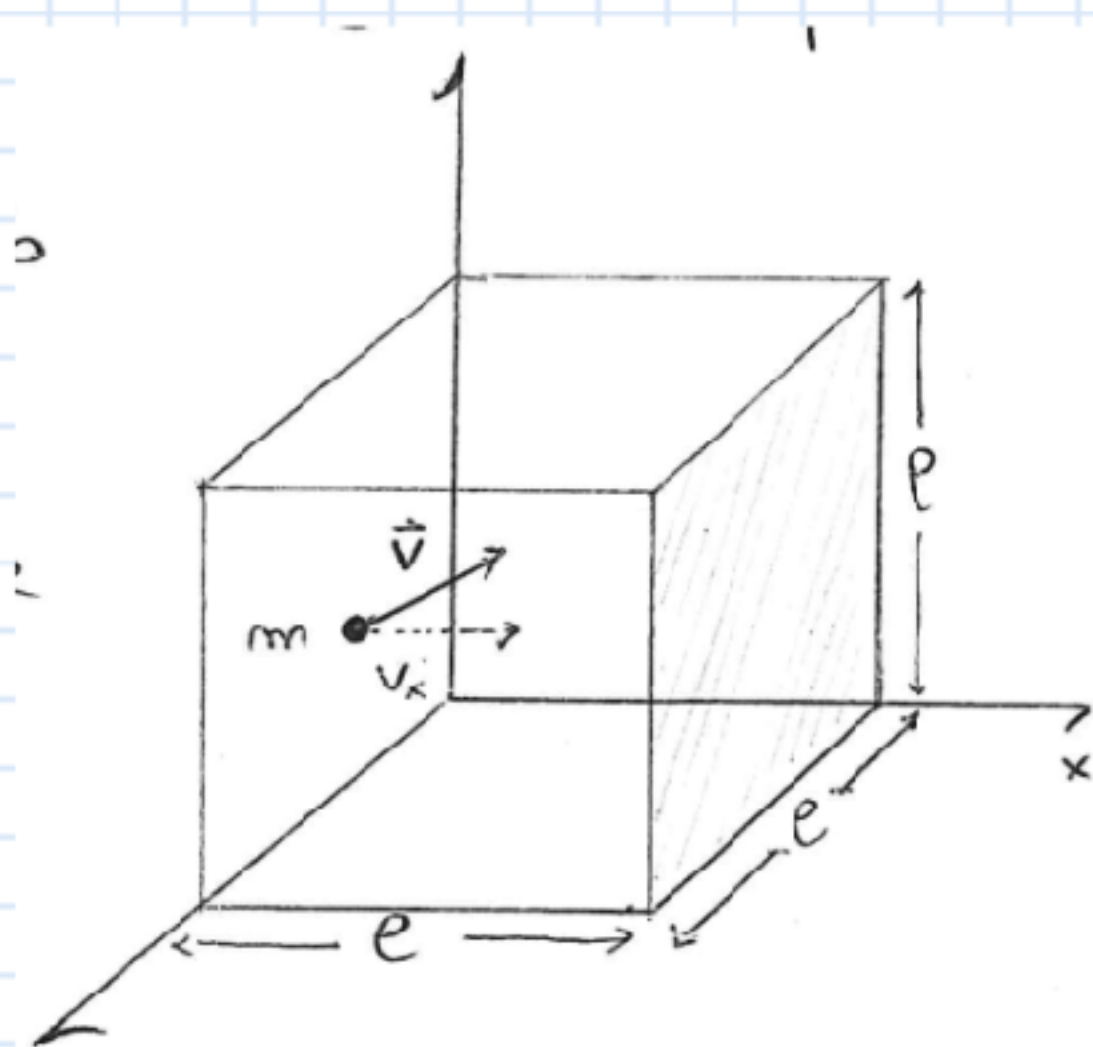
$$\overline{E_k} = \frac{3}{2} k_B T$$

Energia Cinetica Media  
Traslationale di una  
molecola di gas ideale

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

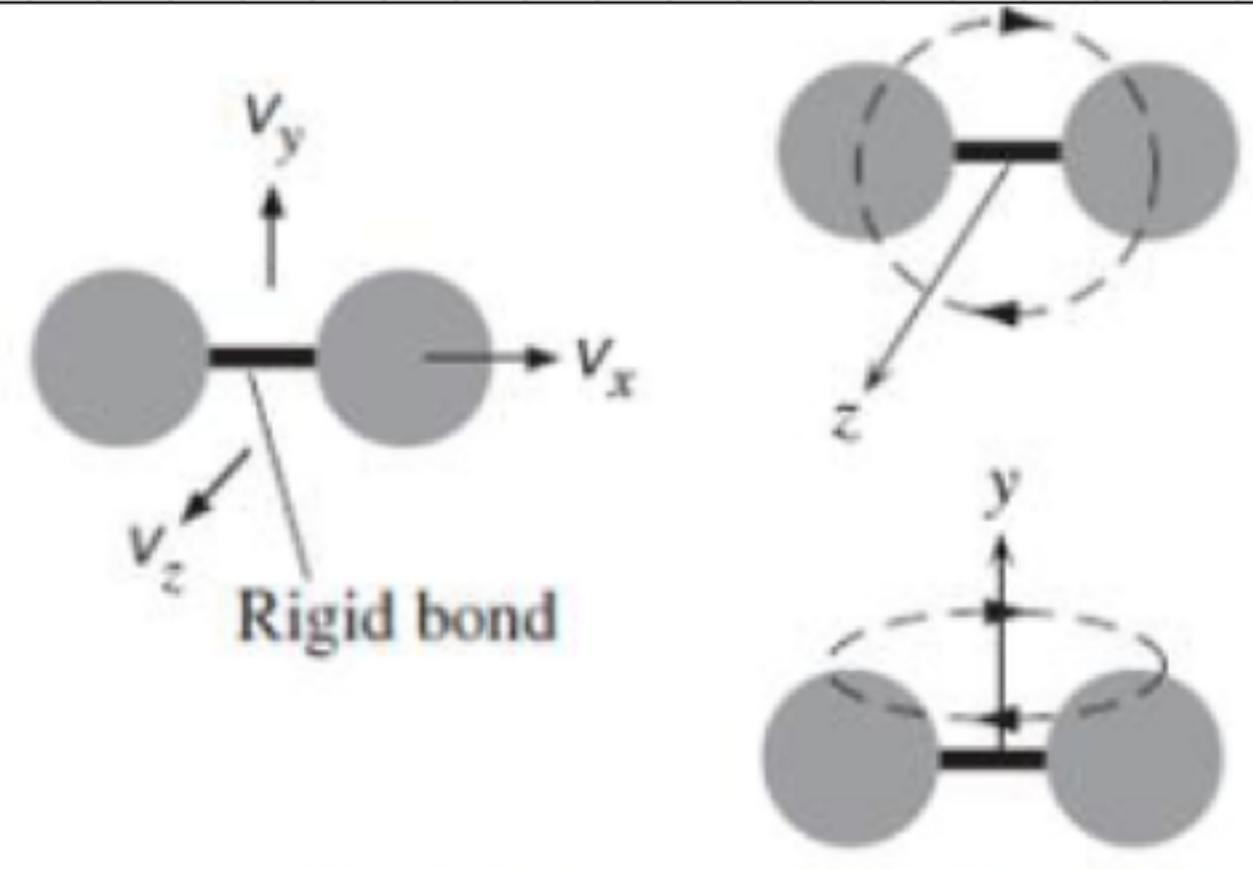
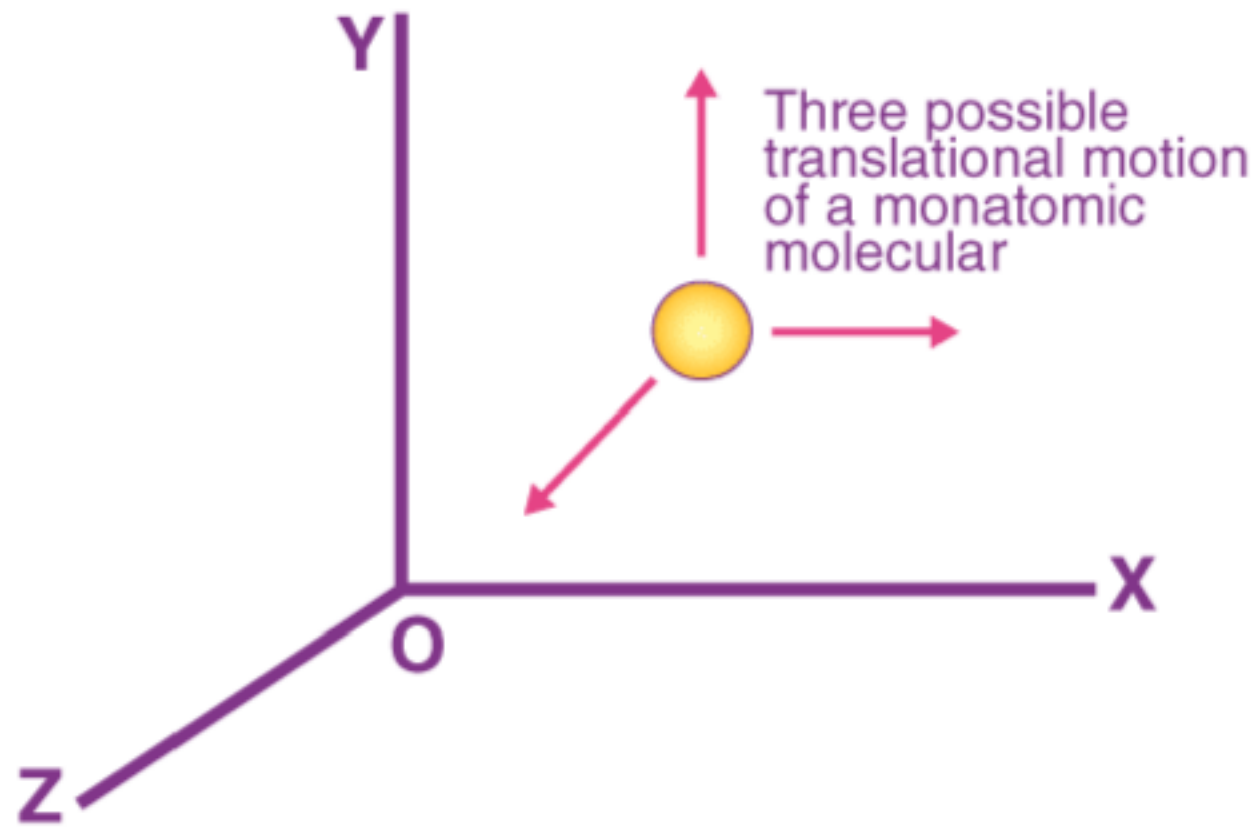
massa  
molare

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**.



Molecola monoatomica:

3 g.d.l. corrispondenti alle 3 direzioni  $x, y, z$  in cui si può muovere

Molecola Biatomica:

5 g.d.l. corrispondenti a 3 g.d.l. traslazionali e 2 g.d.l. rotazionali

Equipartizione dell'energia:

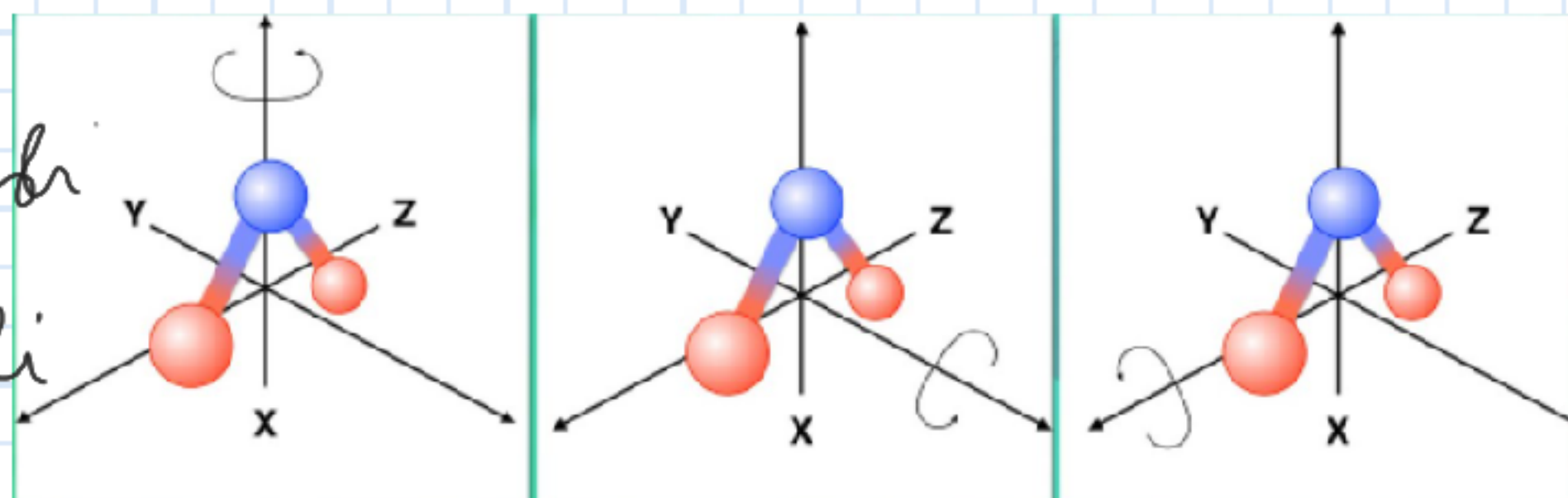
Gradi di Libertà: A seconda della struttura molecolare di un gas, le molecole possono muoversi, o immagazzinare energia, in diversi modi. Il numero di modi **INDIPENDENTI** con cui una molecola può immagazzinare energia corrisponde ai suoi **GRADI DI LIBERTÀ**.

Per una molecola

Poliatomica:

3 g.d.l. traslazionali

3 g.d.l. rotazionali



**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  $1/2kT$ :

Per una particella  
monatomica systems:

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

$$\overline{E_k} = \frac{\overline{E_k}}{3} = \frac{1}{2} k_B T$$

Pertanto, per una molecola con "e"  
gradi di liberta'

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

g.d.l. della molecola

Equipartizione  
dell'energia

È l'energia cinetica  
associata ad 1  
grado di liberta'

# Calore Specifico Molare a Volume Costante e Gradi di Libertà

→ Per un gas ideale l'unica forma di energia interna è l'energia cinetica, quindi possiamo scrivere:

$$U = \bar{E}_k \Rightarrow m c_v T = N \frac{e}{2} k_B T = \frac{e}{2} m R T$$

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

Calore Specifico Molare a Volume Costante per un gas ideale

# di molecole che compongono il gas =  $m N_A$

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

→ Per un gas monoatomico:  $c_v = \frac{3}{2} R$

→ " " Biatomico:  $c_v = \frac{5}{2} R$

→ " " Poliatomico:  $c_v = 3R$

$$c_p = \frac{3}{2} R + R = \frac{5}{2} R$$

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

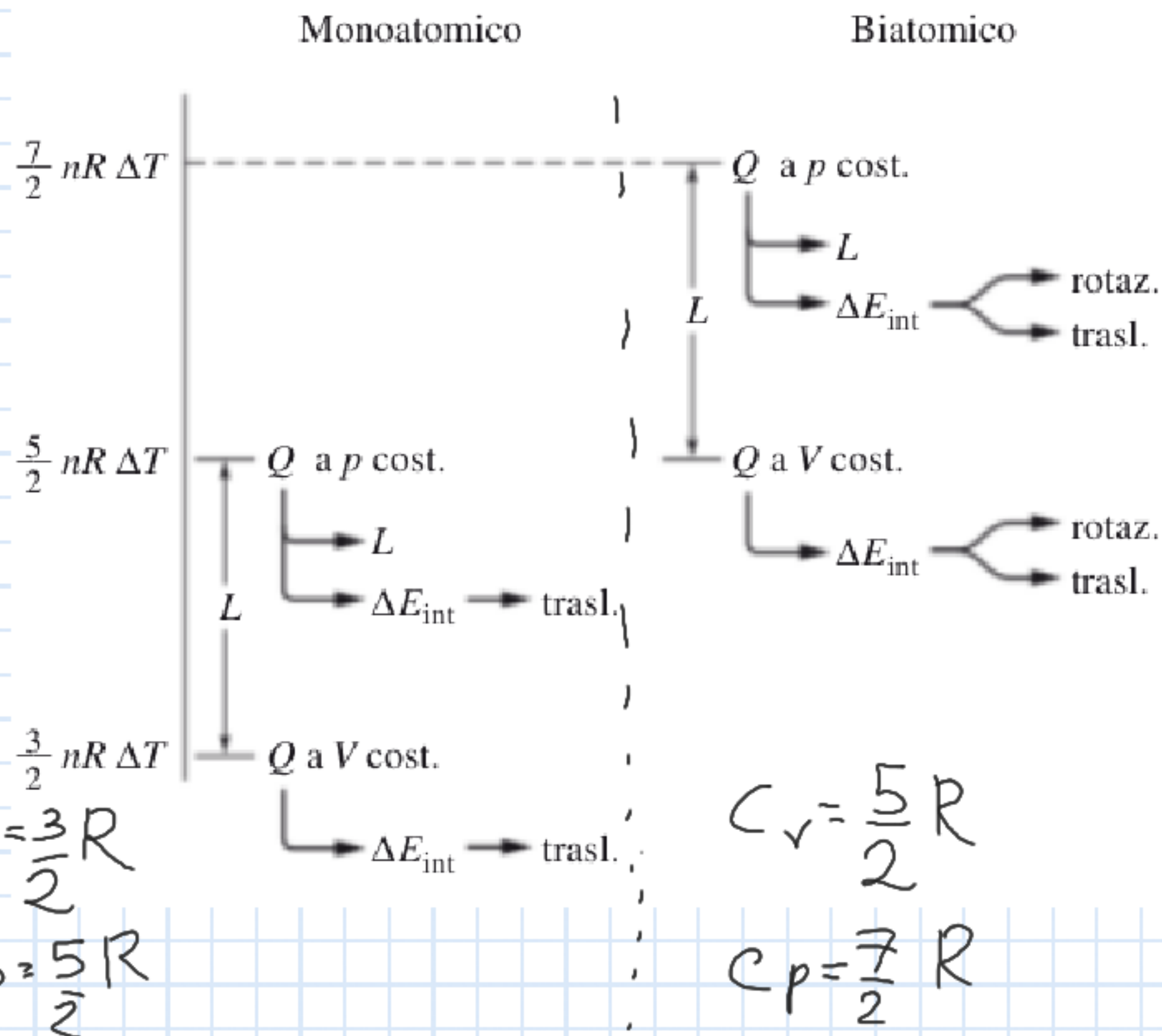
$$c_p = 3R + R = 4R$$

$$c_p - c_v = R \Rightarrow c_p = c_v + R$$

# Calore Specifico Molare a Volume Costante e Gradi di Libertà

$$Q_v = m c_v \Delta T$$

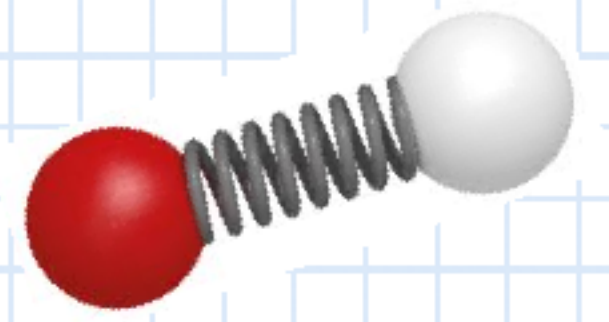
$$Q_p = m c_p \Delta T$$



**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



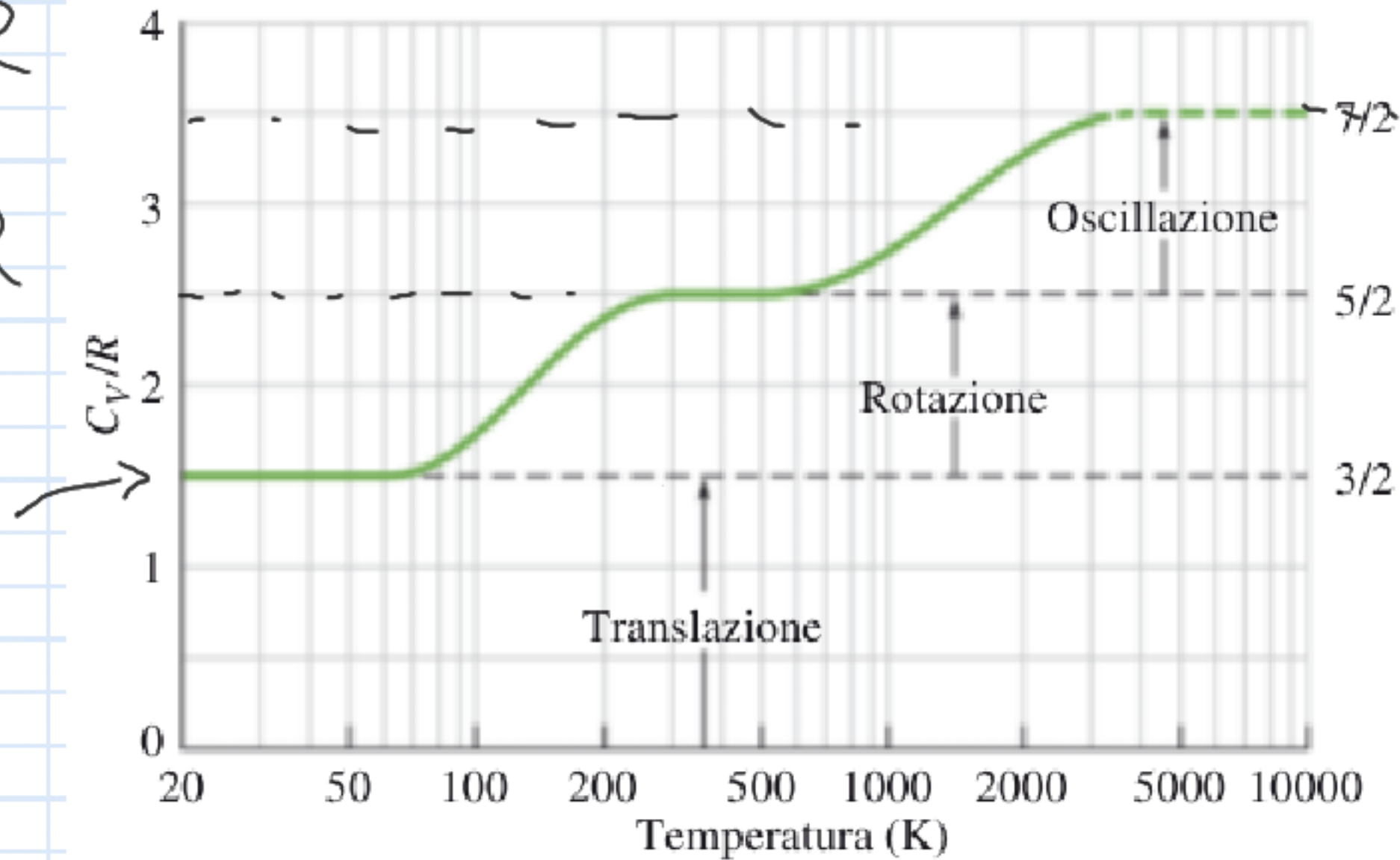
$$C_p/C_v$$

$$C_v = \frac{3}{2} R$$

$$\frac{7}{2} R$$

$$\frac{5}{2} R$$

$$\frac{3}{2} R$$



**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 in funzione del calore
- la variazione di energia cinetica nel moto traslazionale e rotazionale

i)

$$p = \text{cost} \quad Q \quad \boxed{\Delta U = m c_v \Delta T}$$
$$\boxed{Q_p = m c_p \Delta T} \Rightarrow \Delta T = \frac{Q}{m c_p} = \frac{Q}{\frac{7}{2} m R}$$
$$\Delta U = m \frac{5}{2} R \frac{Q}{\frac{7}{2} m R} = \frac{5}{7} Q$$

$\Rightarrow$  i Restanti  $\frac{2}{7} Q$  sono stati spesi in lavoro per espandere il gas

$\times$  gas biatomico

$$\begin{cases} c_p = c_v + R \\ c_v = \frac{5}{2} R \Rightarrow \frac{7}{2} R \\ c_p = \frac{7}{2} R + R = \frac{9}{2} R \end{cases}$$

## 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 in funzione del calore
- la variazione di energia cinetica nel moto traslazionale e rotazionale

5 g.d.l.  $\Rightarrow$  3 g.d.l. Traslazionali  
2 g.d.l. Rotazionali

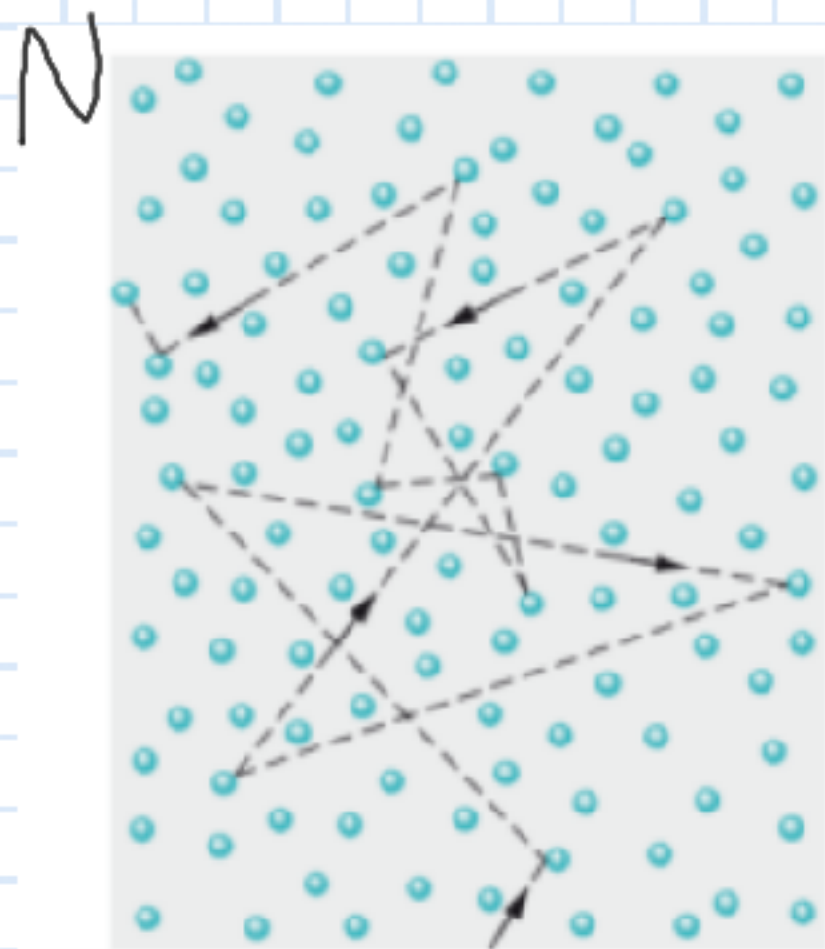
$$\Delta E_{\text{Tras}} = \frac{3}{5} \Delta E_K = \frac{3}{5} \Delta U \stackrel{\text{per un gas ideale}}{=} \frac{3}{7} Q$$

$$\Delta E_{\text{Rot}} = \frac{2}{5} \Delta E_K = \frac{2}{5} \Delta U = \frac{2}{7} Q$$



# Cammino Libero Medio:

Distanza media percorsa da una molecola tra due collisioni



Assumiamo tutte le particelle sferiche con diametro  $d$

$\Rightarrow$  Se ha un v+to se un'altra particella, lungo la sua traiettoria, si trova ad una distanza  $< d$

$$S = \pi d^2 \quad (\text{Sezione efficace})$$

Sia  $v$  la velocità della particella

$$V = \pi d^2 v \Delta t$$

Volume efficace spazzato da 1 p.lla in  $\Delta t$

spazio percorso in un intervallo  $\Delta t$

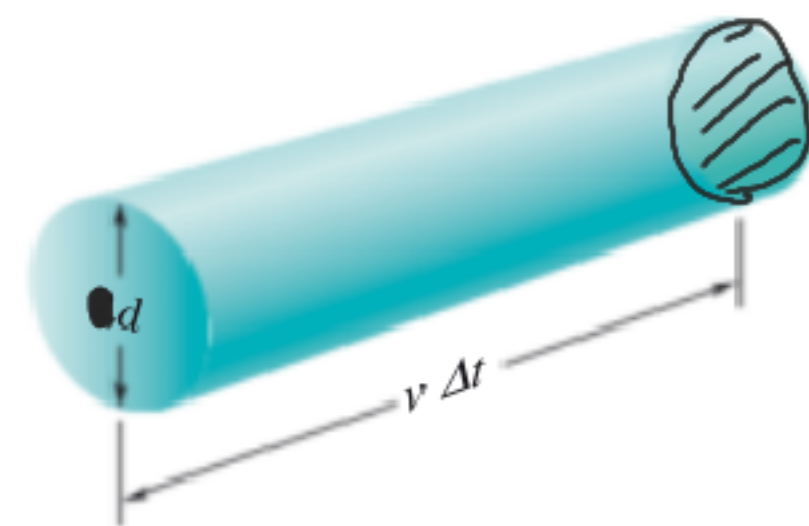
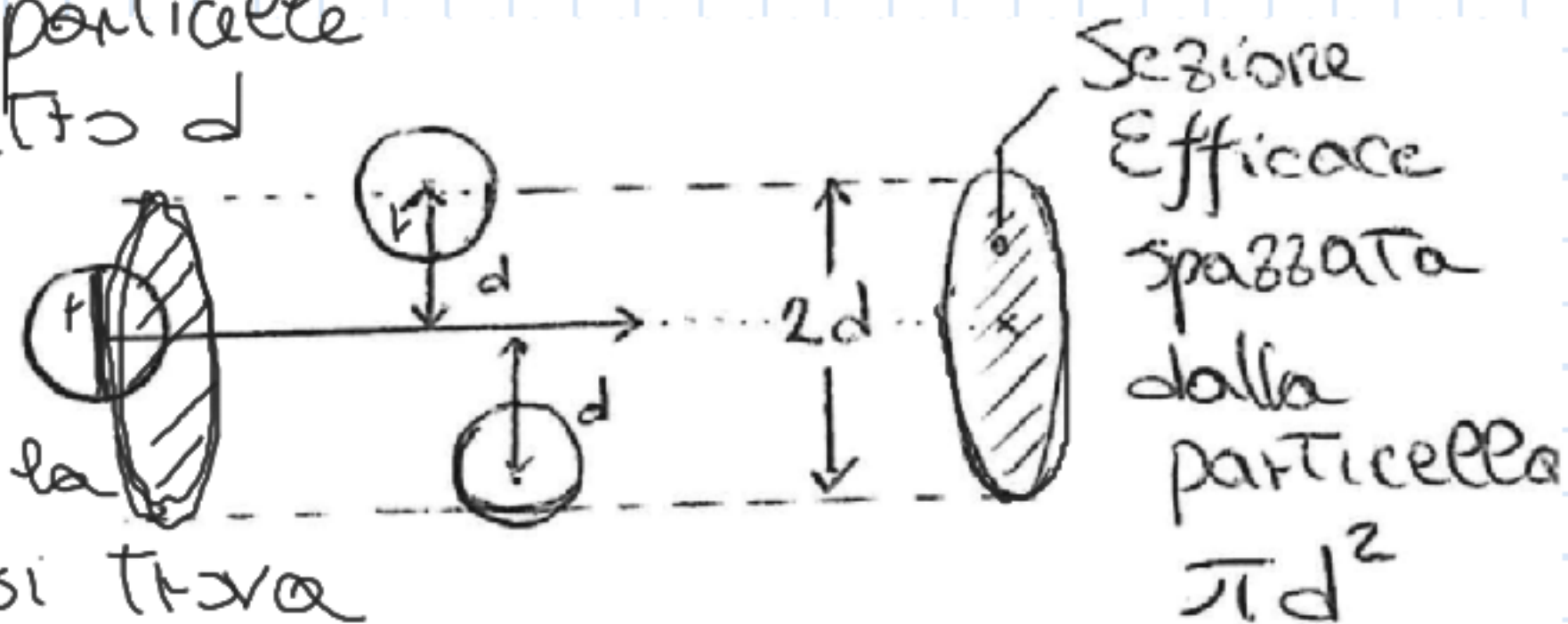


Figura 19.7 Nel tempo  $\Delta T$  la molecola in moto percorre un cilindro di lunghezza  $v\Delta t$  e raggio  $d$ . Il cilindro è mostrato rettificato per convenienza.

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.



Cammino Libero Medio:

Distanza media percorsa da una molecola tra due collisioni

La densità di particelle:  $n = \frac{N}{V}$   
Il numero di collisioni  
che avvengono in un intervallo  
 $\Delta t$

$$\Rightarrow \pi d^2 v \Delta t \cdot n$$

↳ distanza percorsa  $v \Delta t$

$$\lambda = \frac{1}{\pi d^2 n} \quad [l]$$

# di uti.  
 $n \Delta t$

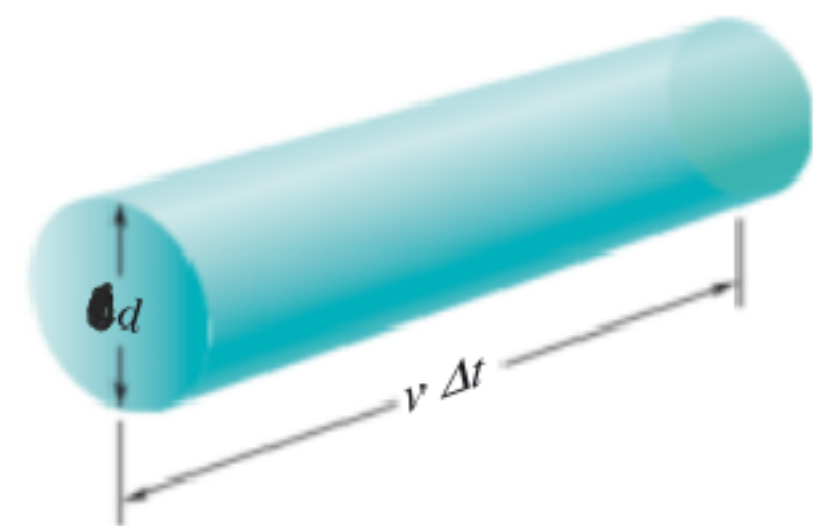
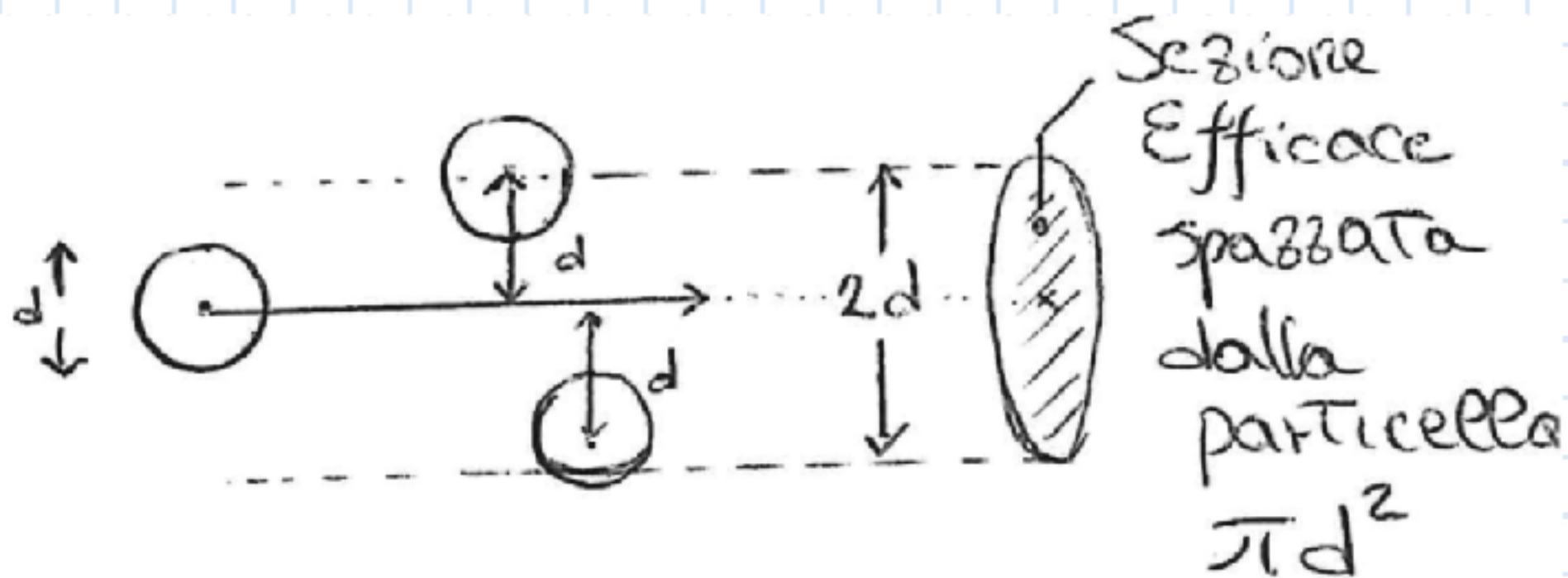


Figura 19.7 Nel tempo  $\Delta t$  la molecola in moto percorre un cilindro di lunghezza  $v \Delta t$  e raggio  $d$ . Il cilindro è mostrato rettificato per convenienza.

Considerando il moto di tutte le particelle, il cammino libero medio risulta:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 \frac{N}{V}} = \frac{K_B T}{\sqrt{2} \pi d^2 p}$$

Il termine serve a tener conto  
del moto di tutte le particelle

Cammino libero Medio  
per una molecola di  
gas ideale

### 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.

$$i) \quad \lambda = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \pi d^2 p} \approx 10^{-7} \text{ m} = 0,1 \mu\text{m}$$

ii) il tempo che intercorre tra 2 urti:

$$\bar{t} = \frac{\lambda}{v} = \frac{10^{-7} \text{ m}}{450 \text{ m/s}} \approx 2 \cdot 10^{-10} \text{ s} = 0,2 \text{ ns}$$

La frequenza degli urti è data:

$$\nu = \frac{1}{\bar{t}} \approx \frac{1}{2 \cdot 10^{-10}} \approx 5 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$$



# Distribuzione delle velocità molecolari (Distribuzione di Maxwell):

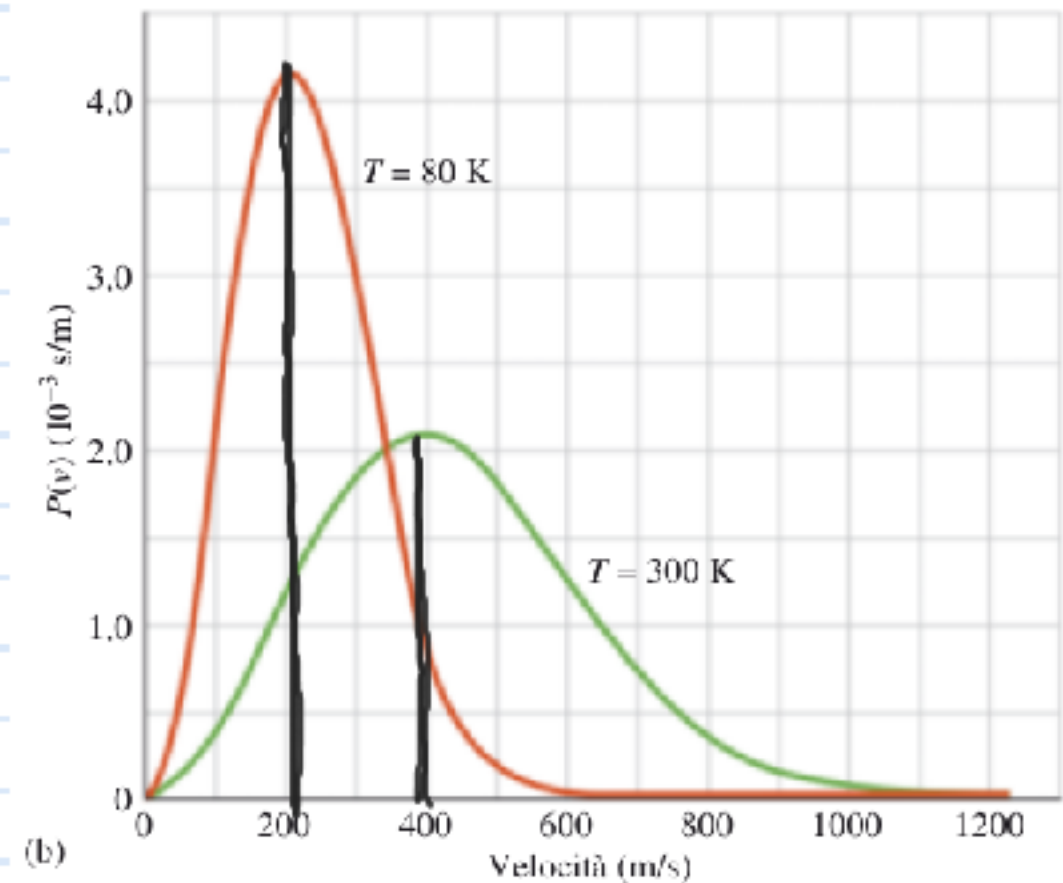
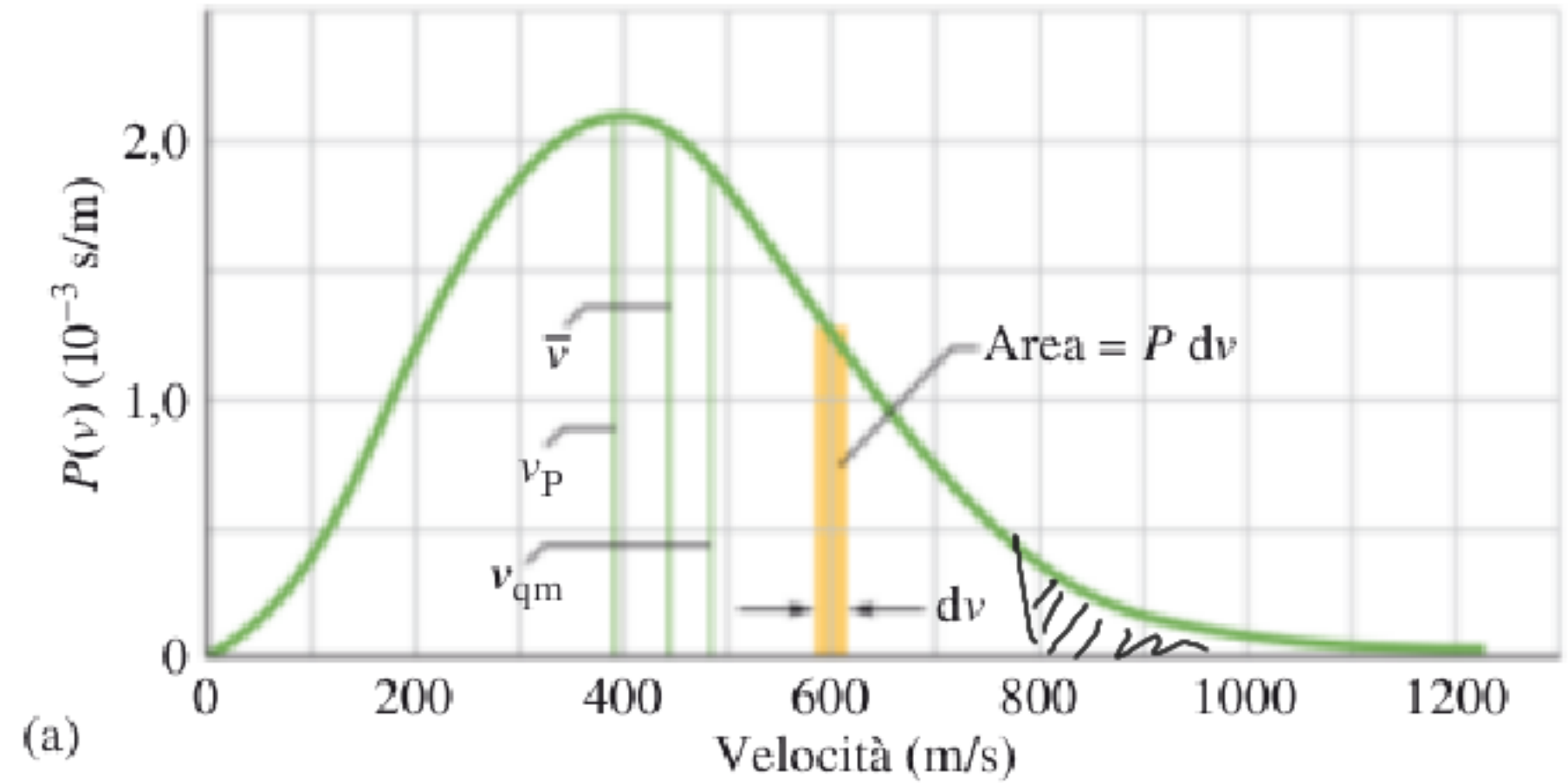
massa particella

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

↳ Temperatura

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  $v+dv$

$$\int_0^{\infty} dv P(v) = 1 \quad \text{Normalizzata}$$



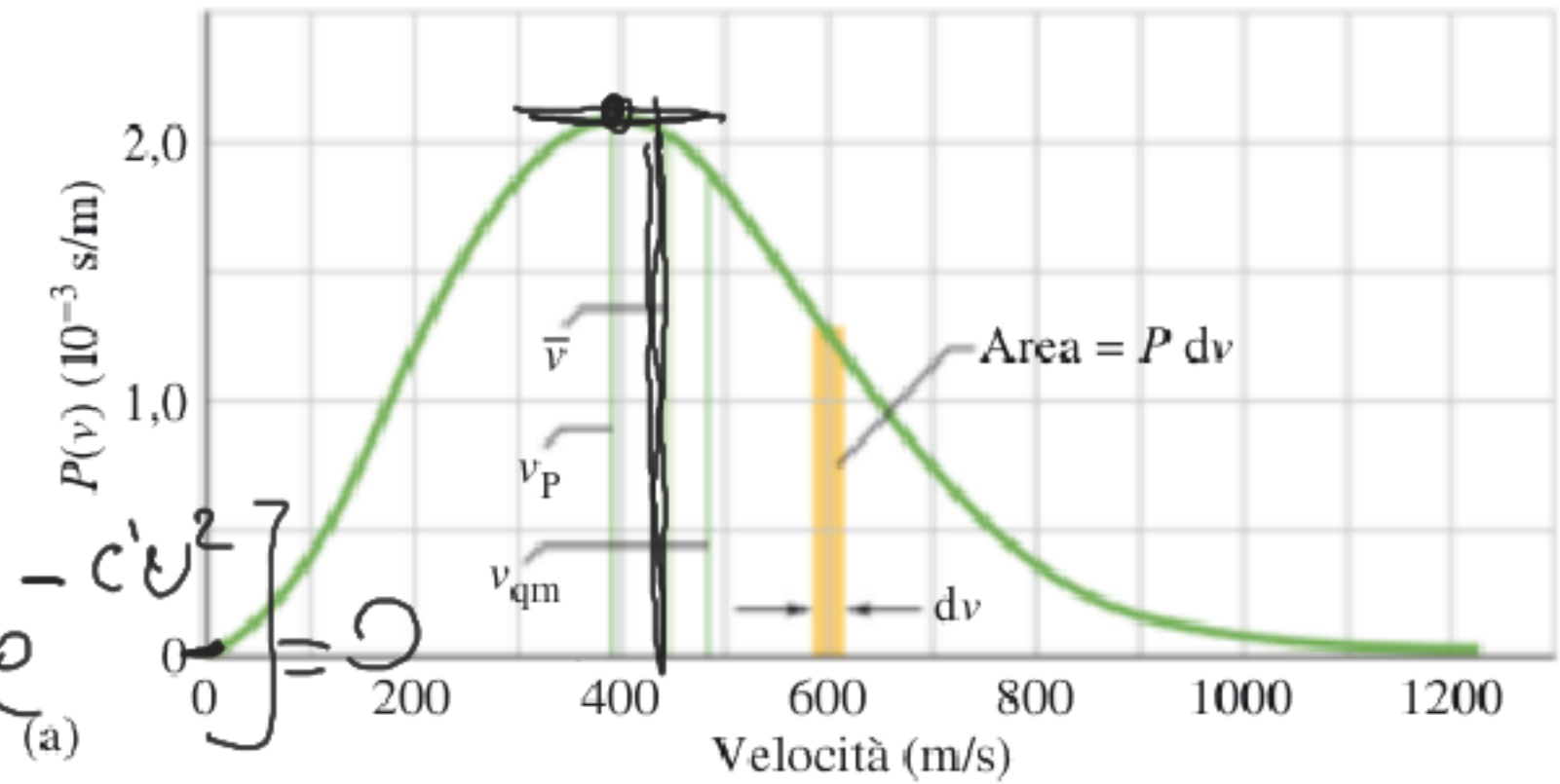
Distribuzione delle velocità molecolari (Distribuzione di Maxwell):

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

Velocità più probabile:

$$\frac{dP(v)}{dv} = 0 \Rightarrow c \left[ 2v \cdot e^{-\frac{mv^2}{2k_b T}} + v^2 (-2v) e^{-\frac{mv^2}{2k_b T}} \right] = 0$$

$$1 - \frac{mv^2}{2k_b T} = 0 \Rightarrow v_p = \sqrt{\frac{2k_b T}{m}}$$



Velocità media:

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

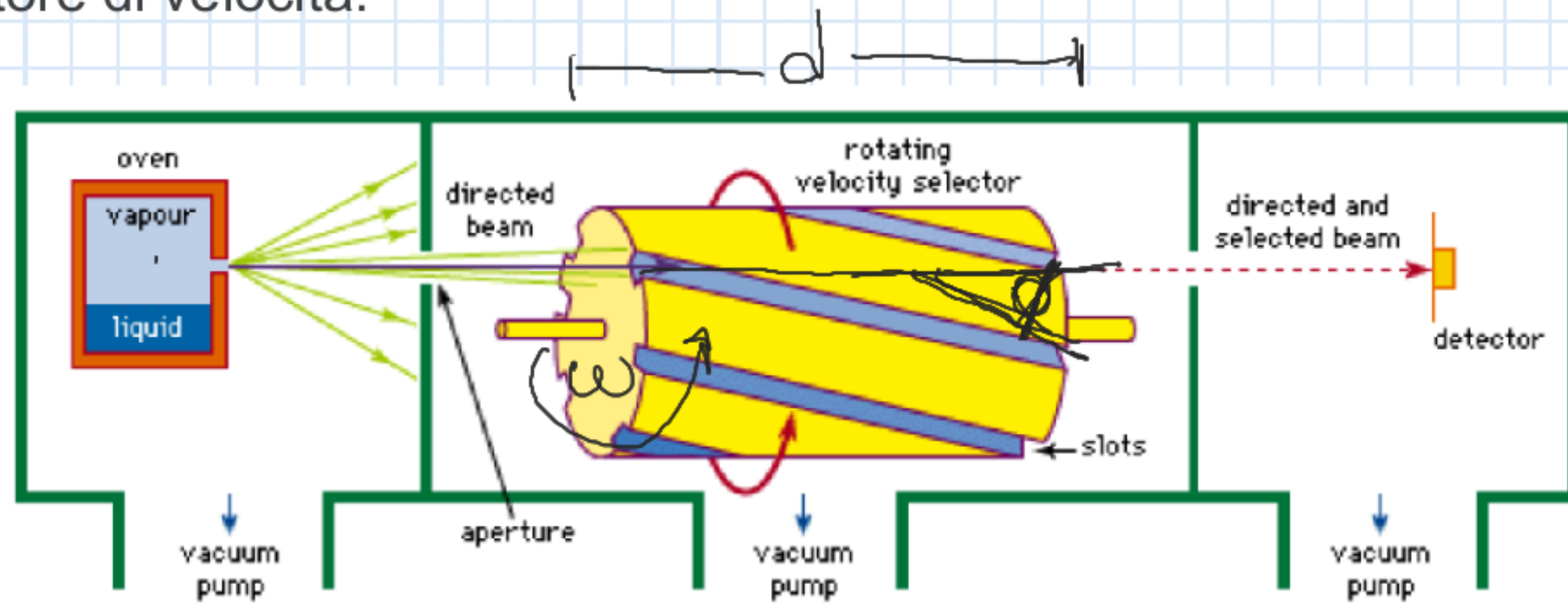
Velocità quadratica media:

$$\bar{v}^2 = \left[ \int_0^{\infty} dv \cdot v^2 P(v) \right]^{1/2} =$$

$$\bar{X} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_m}{m} = \frac{\sum_i x_i}{m} = \frac{\sum_i P_i x_i}{m} = \sqrt{\frac{3}{2}} v_p = \sqrt{\frac{3k_b T}{m}}$$



Esempio: Selettore di velocità:



© 1996 Encyclopaedia Britannica, Inc.

=> Studiando il numero di particelle che arrivano al detector in funzione della velocità angolare del selezionatore di velocità, posso ricostruirmi la distribuzione delle velocità;

velocità selezionata  
 $v = \frac{\omega d}{\phi}$  => dal selettore  
 $\phi$  → angolo di sfasamento della scansione