

CALORE SPECIFICO MOLARE DI UN GAS PERFETTO

VOGLIAMO RICAVARE DA CONSIDERAZIONI MOLECULARI UN'ESPRESSIONE PER L'ENERGIA INTERNA

SUPPONIAMO UN GAS MONOATOMICO (He , Ar , ...)

$$U \equiv \sum_i \bar{K}_i$$

↑ ENERGIA INTERNA
↑ ENERGIA CINETICA TRASLAZIONALE (UN ATOMO NON HA ENERGIA DI ROTAZIONE)

$$\bar{K}_i = \frac{3}{2} k_B T$$

SE ABBIAMO n MOL $\Rightarrow N = n N_A$

$$\Rightarrow U = n N_A \bar{K}_i = n N_A \frac{3}{2} k_B T \stackrel{k_B = \frac{R}{N_A}}{\downarrow} = \underline{\underline{\frac{3}{2} n R T}}$$

PER UN GAS MONOATOMICO L'ENERGIA INTERNA DIPENDE SOLO DALLA TEMPERATURA

CALORE SPECIFICO MOLARE A VOLUME COSTANTE

CON L'ESPRESSIONE APPENA TROVATA POSSIAMO DERIVARE UN'ESPRESSIONE PER

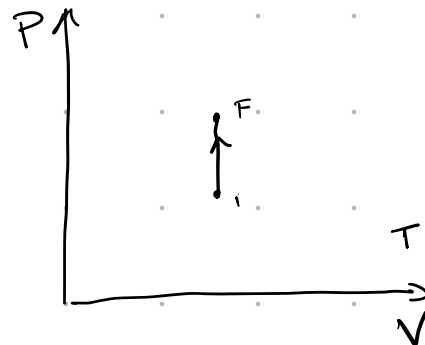
IL CALORE SPECIFICO MOLARE DI UN GAS

CONSIDERIAMO UNA TRASFORMAZIONE ISOCORA E DI FORNIRE UNA PICCOLA

QUANTITÀ DI CALORE Q

$$T_F = T + \Delta T$$

$$\Rightarrow P_F = P + \Delta P$$



NELLE LEZIONI PRECEDENTI AVEVAMO VISTO CHE

$$Q = n C_V \Delta T$$

↑ CALORE SPECIFICO MOLARE (A VOLUME COSTANTE)

DAL PRIMO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA $\Delta U = Q - W$

$$\Rightarrow \boxed{\Delta U = Q = n C_V \Delta T} \quad \text{VALIDA PER QUALSIASI GAS IDEALE}$$

$$\Rightarrow \boxed{C_V = \frac{\Delta U}{n \Delta T}}$$

C_V DIPENDE SOLO DALLA TEMPERATURA!

PER UN GAS MONOATOMICO $\Delta U = \frac{3}{2} n R \Delta T$

$$\Rightarrow \boxed{C_V = \frac{\frac{3}{2} n R \Delta T}{n \Delta T} = \frac{3}{2} R = 12,5 \text{ J/mol K}}$$

TUTTI I GAS MONOATOMICI PERFETTI HANNO LO STESSO C_V !

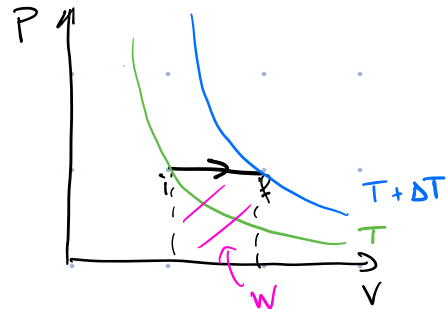
CALORE SPECIFICO MOLARE A P COSTANTE

SUPPONIAMO $\Delta T > 0$ E CHE $P = \text{cost.}$

$$Q = n C_P \Delta T$$

$$\Delta U = Q - W = n C_P \Delta T - P \Delta V$$

$\uparrow$
 $P \Delta V$



$$PV = nRT \Rightarrow P \Delta V = nR \Delta T$$

$$\Rightarrow \Delta U = n C_P \Delta T - nR \Delta T$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\Delta U}{n \Delta T} \right) = C_P - R \Rightarrow C_V = C_P - R$$

$\rightarrow C_V$

$$\Rightarrow \boxed{C_P = C_V + R}$$

ESERCIZIO

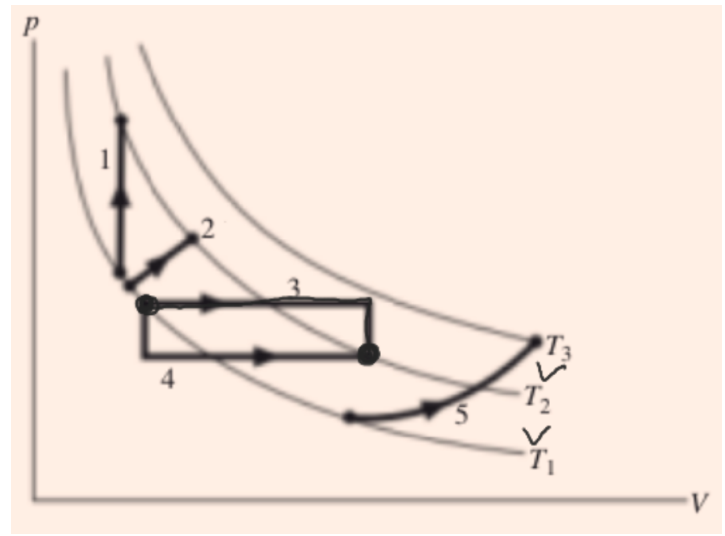
ORDINARE LE TRASFORMAZIONI SECONDO

VALORI DECRESCENTI DI ΔU

ΔU È SOLA FUNZIONE DELLA TEMPERATURA

$$\Rightarrow \Delta U_1 = \Delta U_2 = \Delta U_3 = \Delta U_4$$

$$\Delta U_5 > \Delta U_{1,2,3,4}$$



ESERCIZIO

UNA BOLA DI He DI 5 mol È IMMERSA IN ACQUA, LA BOLA SUBISCE UN $\Delta T = 20^\circ \text{C}$

A PRESSIONE COSTANTE $\Rightarrow$ SI ESPANDE

1) $Q = ?$

$$Q = n C_p \Delta T \quad \text{E SAPPIAMO CHE } C_p = C_v + R$$

$$\text{PER UN GAS MONOATOMICO } C_v = \frac{3}{2} R \Rightarrow C_p = \frac{3}{2} R + R = \frac{5}{2} R$$

$$\Rightarrow Q = n \frac{5}{2} R \Delta T = 2077,5 \text{ J}$$

2) $\Delta U = ?$

ΔU DIPENDE SOLO DA ΔT

$$\begin{aligned} \Delta U &= Q - W = n C_p \Delta T - p \Delta V \stackrel{p \Delta V = n R \Delta T}{=} n C_p \Delta T - n R \Delta T \stackrel{C_p = \frac{5}{2} R}{=} \\ &= n \frac{5}{2} R \Delta T - n R \Delta T = \frac{3}{2} n R \Delta T = 1246,5 \text{ J} \end{aligned}$$

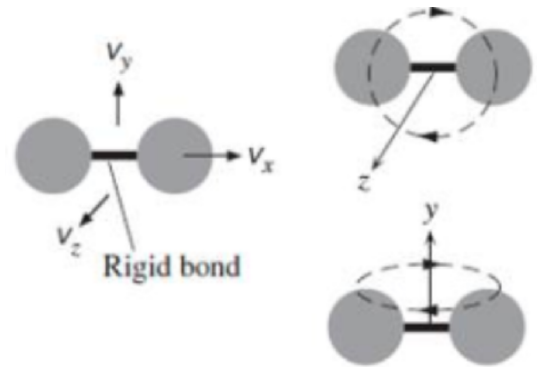
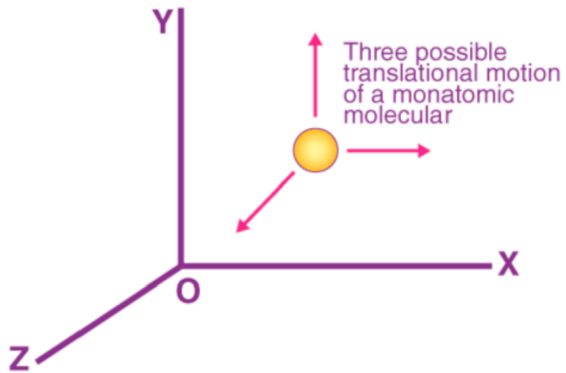
3) QUANTO LAVORO COMPIE L'ELIO?

$$W = P \Delta V = n R \Delta T = 8315$$

GRADI DI LIBERTÀ E CALORE SPECIFICO MOLARE

ABBIAMO DETTO CHE $C_V = \frac{3}{2} R$ E $C_P = \frac{5}{2} R$ VALE SOLO PER GAS MONOATOMICI.

LE MOLECOLE, COME PIÙ DI UN ATOMO POSSONO IMMAGAZZINARE ENERGIA INTERNA IN FORME DIVERSE DALLA SOLA ENERGIA CINETICA TRASLAZIONALE.



UN SINGOLO ATOMO PUÒ SOLO MUOVERSI NELLE TRE DIREZIONI SPAZIALI. UNA MOLECOLA BIATOMICA CON UN LEGAME RIGIDO, OLTRE A MUOVERSI NELLO SPAZIO PUÒ RUOTARE ATTORNO AL CENTRO. SI DICE QUINDI CHE UN ATOMO HA 3 GRADI DI LIBERTÀ MENTRE LA MOLECOLA BIATOMICA RIGIDA NE AVrà 5 (3 TRASLAZIONALI E 2 ROTAZIONALI).

GRADO 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 GRADI DI LIBERTÀ.

PER UNA MOLECOLA TRIATOMICA

3 GDL TRASLAZIONALI

+ 3 GDL ROTAZIONALI

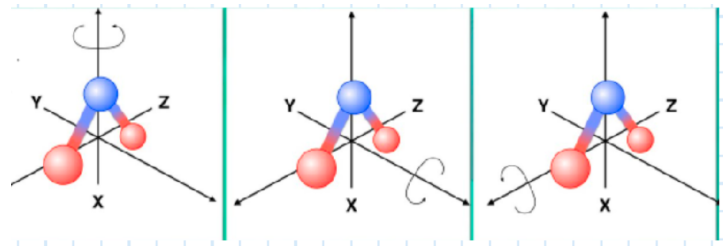


TABELLA 19.3 Gradi di libertà per alcune molecole

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

EQUIPARTIZIONE DELL'ENERGIA

ALL'EQUILIBRIO TERMICO, L'ENERGIA TOTALE DELLA MOLECOLA È EQUIPARTITA TRA I DIVERSI GRADI DI LIBERTÀ. AD OGNI GRADO DI LIBERTÀ È ASSOCIATA UN'ENERGIA MEDIA DI

$$\frac{1}{2} k_B T$$

ENERGIA CINETICA MEDIA DI UNA MOLECOLA



⇒ PARTICELLA MONOATOMICA

$$\bar{K} = \frac{3}{2} k_B T$$

MOLECOLA BIATOMICA

$$\bar{K} = \frac{5}{2} k_B T$$

MOLECOLA CON L GDL

$$\bar{K} = \frac{L}{2} k_B T$$

CALORI SPECIFICI MOLARI PER GAS POLIATOMICI

PRIMA ABBIAMO VISTO CHE PER UN GAS MONOATOMICO $U = \frac{3}{2} nRT = \frac{3}{2} N k_B T$

⇒ PER UN GAS POLIATOMICO CON f GDL

$$U = \frac{f}{2} N k_B T$$

⇒ POSSIAMO DERIVARE C_V

$$\Delta U = Q - W \quad \text{VALORE COSTANTE} = C_V n \Delta T$$

$$\Rightarrow \frac{f}{2} n R \Delta T = C_V n \Delta T \Rightarrow \boxed{C_V = \frac{f}{2} R}$$

$$\boxed{C_P = C_V + R}$$

NELLA REALTÀ I LEGAMI DI UNA MOLECOLA NON SONO RIGIDI. GLI ATOMI POSSONO INFATTI AVVICINARSI E ALLONTANARSI COME SE FOSSE CONNESSI DA UNA MOLLA.

QUESTE OSCILLAZIONI PERÒ AVVENGONO SOLO A TEMPERATURE ELEVATE. ANCHE IL MOTO ROTAZIONALE NON È SEMPRE PRESENTE MA VIENE "ATTIVATO" CON LA TEMPERATURA.

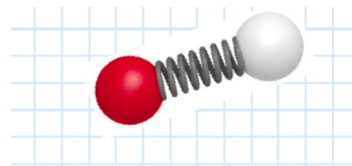
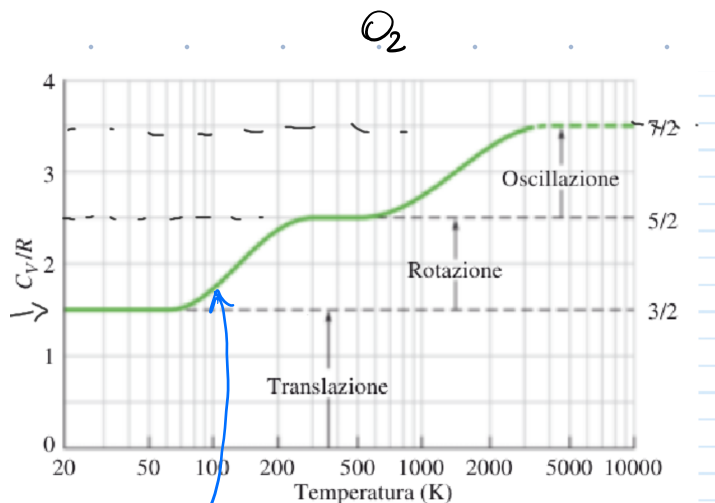


Figura 19.14 Un grafico del rapporto C_V/R in funzione della temperatura per il gas idrogeno (biatomico). Poiché il moto rotazionale e oscillatorio si verifica a energie quantizzate, a temperature molto basse è possibile solo il moto traslazionale. All'aumentare della temperatura il moto rotazionale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

SOLO ALCUNE MOLECOLE MOLTO ENERGISTICHE RUOTANO

ESERCIZIO

GAS BIATOMICO. FORNITO $Q = 1000 \text{ J}$ A $P = \text{costante} \Rightarrow \text{ESPANSIONE}$

LE MOLECOLE RUOTANO MA NON OSCILLANO. QUANTO DEI 1000 J VANNO ALL'AUMENTO DI ΔU ?

$$1) \quad Q = n C_P \Delta T$$

$$C_P = C_V + R = \frac{f}{2} R + R = \frac{f+2}{2} R$$

$C_V = \frac{f}{2} R$ $f = 5$

$$\Delta U = Q - W$$

$$W = P \Delta V = n R \Delta T$$

$$\Rightarrow \Delta U = \frac{7}{2} n R \Delta T - n R \Delta T = \frac{5}{2} n R \Delta T = \frac{5}{7} Q = 714,3 \text{ J}$$

$Q = \frac{7}{2} n R \Delta T$

$\Rightarrow 71\%$ DI Q DIVENTA ENERGIA INTERNA

2) QUANTO VALE ΔK_{trasl} E ΔK_{rot} ?

$$\Delta K_{\text{trasl}} = \frac{3}{2} k_B \Delta T N = \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} N \Delta T = \frac{3}{2} n R \Delta T = \frac{3}{7} Q = 428 \text{ J}$$

$Q = \frac{7}{2} n R \Delta T$

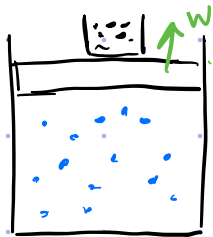
$k_B = \frac{R}{N_A}$ $\frac{N}{N_A} = n$

$$\Rightarrow \Delta K_{\text{rot}} = \Delta U - \Delta K_{\text{trasl}} = 285,7 \text{ J}$$

ESPANSIONE ADIABATICA GAS IDEALE

MASSA D'ACQUA CALDA CHE SI ESPANDE, PROPAGAZIONE ONDE SONORE

$$Q = 0$$

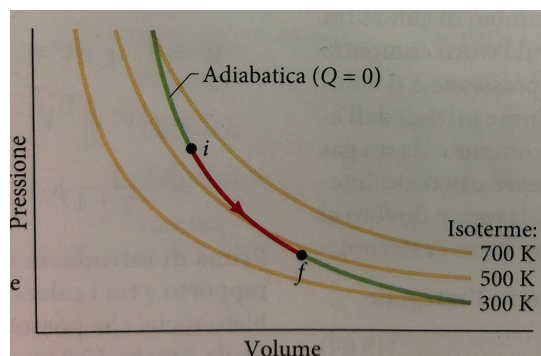


IN QUESTO CASO SI PUÒ DIMOSTRARE CHE

$$P V^\gamma = \text{costante}$$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v}$$

$$\Rightarrow P = \frac{\text{cost}}{V^\gamma}$$



$$PV = nRT \Rightarrow P = \frac{nRT}{V}$$

$$\Rightarrow \frac{nRT}{V} V^\gamma = \text{costante}$$

$$\Rightarrow T V^{\gamma-1} = \text{costante}$$

$$\Rightarrow T_i V_i^{\gamma-1} = T_f V_f^{\gamma-1}$$

IN UN ESPANSIONE ADIABATICA LA TEMPERATURA DIMINUISCE!

$\Rightarrow$ ANCHE L'ENERGIA INTERNA DIMINUISCE.

ESERCIZIO

UN GAS BIATOMICO HA $P_i = 2 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ E $V_i = 4 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$

IL GAS SI ESPANDE ADIABATICAMENTE FINO A $V_f = 8 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$. DURANTE IL

PROCESSO LE MOLECOLE RUOTANO MA NON OSCILLANO.

$W = ?$ $\Delta U = ?$

$$Q = 0 \text{ E } P_i V_i^\gamma = P_f V_f^\gamma$$

$$W = \int_{V_i}^{V_f} P dV$$

$$P_i V_i^\gamma = P V^\gamma \Rightarrow P = V^{-\gamma} P_i V_i^\gamma$$

$$\Rightarrow W = \int_{V_i}^{V_f} V^{-\gamma} P_i V_i^\gamma dV = P_i V_i^\gamma \int_{V_i}^{V_f} V^{-\gamma} dV =$$

$$= \frac{1}{-\gamma+1} P_i V_i^\gamma [V_f^{-\gamma+1} - V_i^{-\gamma+1}]$$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{\frac{7}{2} R}{\frac{5}{2} R} = 1.4$$

$$\Rightarrow W = 0.48 \text{ J}$$

PER CALCOLARE ΔU . $\Delta U = Q - W$ $Q = 0$

$$\Rightarrow \Delta U = -W = -0.48 \text{ J}$$

ESERCIZIO

1 mol O_2 A $T = 310 \text{ K}$ E $V_i = 12 \text{ L}$ SI ESPANDE FINO A $V_f = 18 \text{ L}$

1) $T_f = ?$ SE ESPANSIONE ADIABATICA.. NO OSCILLAZIONI

$$T_i V_i^{\gamma-1} = T_f V_f^{\gamma-1}$$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{\frac{7}{2}R}{\frac{5}{2}R} = 1.4$$

$$\Rightarrow T_f = T_i \frac{V_i^{\gamma-1}}{V_f^{\gamma-1}} = 258 \text{ K}$$

2) QUALE SAREBBE T_f E P_f SE L'ESPANSIONE FOSSE LIBERA E $P_i = 2 P_e$?

$T_i = T_f$ (ESPANSIONE LIBERA $\Delta U = 0 \Rightarrow T$ COSTANTE)

$$PV = nRT = \text{cost}$$

$$\Rightarrow P_i V_i = P_f V_f \Rightarrow P_f = P_i \frac{V_i}{V_f} = 1.3 P_e$$

Strategie di risoluzione dei problemi Un riassunto grafico delle quattro trasformazioni di un

In questo capitolo abbiamo discusso quattro trasformazioni particolari che un gas perfetto può subire.

Un esempio di ciascuna di queste trasformazioni (per un gas perfetto monoatomico) è indicato nella **Figura 19.16** e alcune caratteristiche a esse associate sono date nella **Tabella 19.4**, assieme a due trasformazioni (isobare e isocore) che non abbiamo usato, ma che potreste vedere in altri corsi.

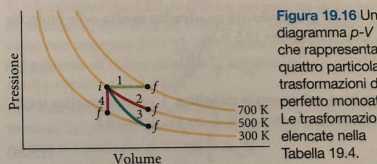


Figura 19.16 Un diagramma p - V che rappresenta quattro particolari trasformazioni di un gas perfetto monoatomico. Le trasformazioni sono elencate nella **Tabella 19.4**.

Tabella 19.4 Quattro trasformazioni particolari.

Percorso nella Figura 19.16	Quantità costante	Tipo di trasformazione	Alcuni risultati particolari
			$(\Delta E_{\text{int}} = Q - W \text{ e } \Delta E_{\text{int}} = nC_v \Delta T \text{ per tutti i percorsi})$
1	p	Isobara	$Q = nC_p \Delta T$; $W = p \Delta V$
2	T	Isoterma	$Q = W = nRT \ln(V_f/V_i)$; $\Delta E_{\text{int}} = 0$
3	pV^γ , $TV^{\gamma-1}$	Adiabatica	$Q = 0$; $W = -\Delta E_{\text{int}}$
4	V	Isocora	$Q = \Delta E_{\text{int}} = nC_v \Delta T$; $W = 0$