

# Energia interna

L'energia interna  $E_{int}$  di un sistema è la somma delle energie cinetiche e potenziali (dovute alle interazioni) delle particelle che lo compongono.

In un gas ideale le particelle sono *indipendenti*: non interagiscono fra loro<sup>1</sup>. L'energia interna è solo cinetica:

$$E_{int} = N\bar{K} = \frac{3}{2}Nk_B T = \frac{3}{2}nRT$$

ed è funzione *solo della temperatura*. Questo risultato può essere derivato da un semplice modello microscopico tramite la *teoria cinetica dei gas*.

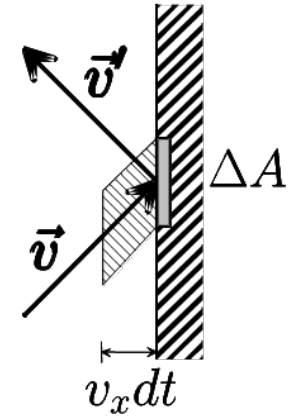
---

<sup>1</sup>se non durante gli urti

# Gas ideale: velocità delle particelle e pressione (1)

In un gas ideale le particelle sono considerate puntiformi e risentono di forze solo durante gli urti (perfettamente elastici) con le pareti del recipiente. Considerando l'urto elastico di una particella contro una parete verticale (vedi figura), avremo

$$v'_x = -v_x; \quad v'_y = v_y; \quad v'_z = v_z; \quad (\vec{v}')^2 = (\vec{v})^2.$$



La variazione di quantità di moto della particella (perpendicolare alla superficie e diretta verso sinistra) ha quindi intensità  $\Delta P = -2mv_x$ . Nel tempo  $dt$ , le particelle che urtano la superficie  $\Delta A$  con velocità  $\vec{v}$  sono quelle che si trovano nel parallelepipedo (obliquo) di base  $\Delta A$  e altezza  $v_x dt$  (tratteggiato in figura) di volume  $\Delta A v_x dt$ . Se  $V$  è il volume occupato dal gas e  $N(\vec{v})$  il numero di particelle con velocità  $\vec{v}$ , il numero  $\tilde{n}$  di particelle che nel tempo  $dt$  urtano l'elemento di superficie  $\Delta A$  è  $\tilde{n} = \frac{1}{2} N(\vec{v}) \frac{\Delta A v_x dt}{V}$  (il fattore  $1/2$  perché in media solo metà delle particelle nel volumetto si dirige verso la parete). Di conseguenza la variazione di quantità di moto  $\delta P_{\vec{v}}$  delle particelle che urtano la superficie  $\Delta A$  a velocità  $\vec{v}$  è

$$\Delta P_{\vec{v}} = \frac{1}{2} N(\vec{v}) \frac{\Delta A v_x dt}{V} \cdot (-2mv_x) = -m \frac{N(\vec{v})}{V} v_x^2 \Delta A dt.$$

## Gas ideale: velocità delle particelle e pressione (2)

Includiamo le altre particelle con tutte le possibili velocità: la superficie  $\Delta A$  riceve una quantità di moto nel tempo  $dt$

$$dP = \sum_{\vec{v}} \Delta P_{\vec{v}} = \frac{m \Delta A dt}{V} \sum_{\vec{v}} N(\vec{v}) v_x^2.$$

Questa deve essere pari all'impulso della forza media risultante sulla superficie  $\Delta A$  nel tempo  $dt$ , e cioè  $dP = F_x dt$ . Quindi, sulla superficie  $\Delta A$  agisce una pressione

$$p = \frac{F_x}{\Delta A} = \frac{1}{\Delta A} \frac{dP}{dt} = \frac{m}{V} \sum_{\vec{v}} N(\vec{v}) v_x^2 = m \frac{N}{V} \overline{v_x^2},$$

dove  $\overline{v_x^2} = \frac{1}{N} \sum_{\vec{v}} N(\vec{v}) v_x^2$  è il *valore quadratico medio* della componente lungo  $x$  della velocità delle particelle ed  $N$  è il numero totale di particelle del gas. Ma il moto delle particelle è isotropo:  $\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \frac{1}{3} \overline{v^2}$  e perciò

$$p = \frac{1}{3} m \frac{N}{V} \overline{v^2} = \frac{2N}{3V} \left( \frac{1}{2} m \overline{v^2} \right) = \frac{2N}{3V} \overline{K},$$

dove  $\overline{K} = \frac{1}{2} m \overline{v^2}$  è l'energia cinetica media delle particelle.

# Pressione e temperatura di un gas ideale

Il risultato appena ricavato può essere espresso anche nella forma seguente

$$p = \frac{2N}{3V} \overline{K} = \frac{1Nm}{3V} \overline{v^2} = \frac{1M}{3V} \overline{v^2} = \frac{1}{3} \rho \overline{v^2}$$

dove  $M = Nm$  è la massa complessiva del gas e  $\rho = M/V$  è la sua densità.

Utilizzando la legge dei gas ideali ( $pV = nRT$ ) il risultato precedente ci permette di ricavare la *velocità quadratica media* delle particelle  $v_{qm}$  e scrivere

$$v_{qm} = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3RT}{N_A m}} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$$

L'energia cinetica media di una particella di gas è proporzionale alla temperatura:

$$\overline{K} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3pV}{2N} \Rightarrow \overline{K} = \frac{3}{2} k_B T$$

In generale, la temperatura di qualsiasi corpo (anche non gassoso) è in stretta relazione con l'energia cinetica delle particelle che lo compongono; il risultato precedente mostra che per un gas ideale  $T$  e  $\overline{K}$  sono direttamente proporzionali.

Alcune velocità molecolari a temperatura ambiente ( $T = 300 \text{ K}$ )<sup>a</sup>

Gas	Massa molare (g/mol)	$v_{qm}$ (m/s)
Idrogeno ( $\text{H}_2$ )	2.02	1920
Elio (He)	4.0	1370
Vapore acqueo ( $\text{H}_2\text{O}$ )	18.0	645
Azoto ( $\text{N}_2$ )	28.0	517
Ossigeno ( $\text{O}_2$ )	32.0	483
Biossido di carbonio ( $\text{CO}_2$ )	44.0	412
Biossido di zolfo ( $\text{SO}_2$ )	64.1	342

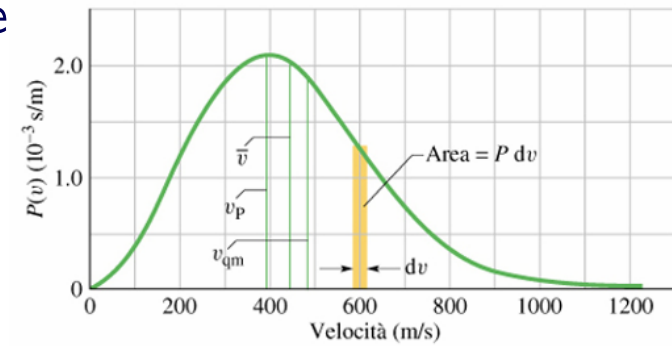
<sup>a</sup> Per comodità, spesso fissiamo la temperatura ambiente a 300 K anche se (a 27 °C) si tratta di un ambiente abbastanza caldo.

# Distribuzione delle velocità molecolari (1)

Abbiamo ricavato la velocità quadratica media  $v_{qm}$  delle molecole di una gas ideale ad una data temperatura. Ma le velocità delle particelle sono distribuite secondo una legge che venne ricavata da Maxwell nel 1852.

Tale distribuzione è determinata dalla seguente funzione di *distribuzione di probabilità*

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



$P(v)$  per l'ossigeno a  $T = 300$  K

dove  $v$  è la velocità molecolare (in modulo),  $T$  la temperatura,  $m$  la massa delle molecole del gas e  $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23}$  J/K la costante di Boltzmann.

$P(v)dv$  è la probabilità che le particelle del gas abbiano velocità comprese tra  $v$  e  $v + dv$ ; la frazione di molecole con  $v_1 < v < v_2$  è data dall'integrale  $\int_{v_1}^{v_2} P(v)dv$ .

I fattori a sinistra di  $v^2$  sono scelti in modo che la distribuzione sia *normalizzata*:  $\int_0^\infty P(v)dv = 1$ .

## Distribuzione delle velocità molecolari (2)

La velocità (modulo) media delle molecole del gas si ottiene pesando i diversi valori di  $v$  con la rispettiva probabilità  $P(v)dv$ :

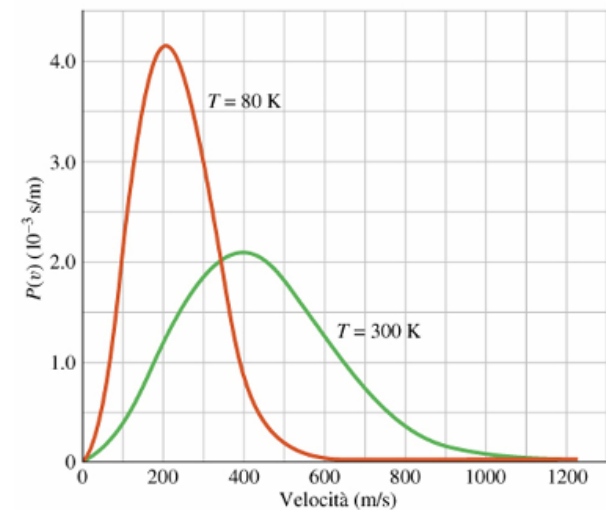
$$\bar{v} = \int_0^{\infty} vP(v)dv \quad \text{da cui si ottiene} \quad \bar{v} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$$

Allo stesso modo si può valutare il valor medio della velocità al quadrato  $\overline{v^2}$ , dalla quale, ovviamente, si ritrova il risultato  $v_{qm} = \sqrt{3k_B T/m}$ , già visto in precedenza.

Notare che il valore più probabile della velocità, cioè il valore che massimizza la funzione  $P(v)$ , è data da

$$v_P = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} \text{ ed è diversa sia da } v_{qm} \text{ che da } \bar{v}.$$

Qui a lato sono riportate le distribuzioni per due diverse temperature ( $T = 80 \text{ K}$  e  $T = 300 \text{ K}$ ). Si noti come le distribuzioni variano con la temperatura.



## Gas ideale: Calore specifico molare

Il calore  $Q$  scambiato da un gas con l'ambiente può essere scritto come  $Q = nc\Delta T$ , dove  $c$  è il *calore specifico molare*, che *dipende dalla trasformazione seguita!*

- Trasformazione a volume costante (isocora):  $Q = nc_V\Delta T$ , dove  $c_V$  è il *calore specifico molare a volume costante*. Il lavoro fatto dal gas è nullo:  $L = 0$ . Dalla prima legge della termodinamica segue che  $\Delta E_{int} = Q$ , da cui  $\frac{3}{2}nR\Delta T = nc_V\Delta T$  e

infine  $c_V = \frac{3}{2}R$ . L'energia interna può quindi essere scritta come  $E_{int} = nc_VT$

- Trasformazione a pressione costante:  $Q = nc_p\Delta T$ , dove  $c_p$  è il *calore specifico molare a pressione costante*.

In una trasformazione isobara il lavoro fatto dal gas è  $L = p\Delta V$ . Dalla prima legge della termodinamica otteniamo  $\Delta E_{int} = Q - L$ , da cui  $nc_V\Delta T = nc_p\Delta T - p\Delta V$ .

Usiamo la legge dei gas ideali:  $p\Delta V = nR\Delta T$  e quindi  $nc_V\Delta T = nc_p\Delta T - nR\Delta T$ ,

e infine:  $c_p = c_V + R = \frac{5}{2}R$

# Gas poliatomici e calori specifici

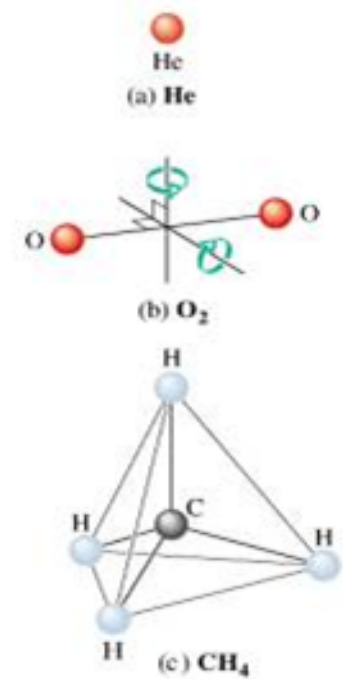
Nei gas reali possiamo avere molecole a più atomi. Il moto di tali molecole è la sovrapposizione di un moto traslazionale e di uno rotazionale (escludendo i moti vibrazionali). L'energia cinetica si ripartisce tra i *gradi di libertà* traslazionali e rotazionali. Per i soli gradi di libertà traslazionali:

$$\overline{K} = \frac{3}{2}k_B T, \quad c_V = \frac{3}{2}R$$

cioè un'energia media  $\frac{1}{2}k_B T$  per grado di libertà traslazionale. Per particelle classiche vale il *Principio di equipartizione dell'energia*:

l'energia si ripartisce equamente tra i gradi di libertà delle molecole; ad ogni grado di libertà compete un'energia cinetica media pari a  $\frac{1}{2}k_B T$ . Se  $f$  è il numero totale di

gradi di libertà:  $\overline{K} = \frac{f}{2}k_B T$  da cui  $c_V = \frac{f}{2}R$  e  $c_p = c_V + R = \frac{f+2}{2}R$ .



Gradi di libertà per alcune molecole

Molecola	Esempio	Gradi di libertà			Calori specifici molari previsti	
		Traslazionali	Rotazionali	Totali ( $f$ )	$C_V$ (eq. 20.51)	$C_p = C_V + R$
Monoatomica	He	3	0	3	$\frac{3}{2}R$	$\frac{5}{2}R$
Biatomica	O <sub>2</sub>	3	2	5	$\frac{5}{2}R$	$\frac{7}{2}R$
Poliatomica	CH <sub>4</sub>	3	3	6	$3R$	$4R$



# Espansione adiabatica di un gas ideale

In una trasformazione *adiabatica* il gas non scambia calore con l'ambiente:  $Q = 0$ .  
Dalla prima legge della termodinamica in forma differenziale:  $dE_{int} = -dL = -pdV$ .

Esplicitando l'espressione dell'energia interna otteniamo  $nc_V dT = -pdV$  da cui, usando la legge dei gas ideali:

$$nc_V dT = -\frac{nRT}{V}dV \quad \rightarrow \quad c_V \frac{dT}{T} = -R \frac{dV}{V},$$

Integrando a primo (tra  $T_i$  e  $T_f$ ) e secondo membro (tra  $V_i$  e  $V_f$ ), ricaviamo

$$\log \frac{T_f}{T_i} = -\frac{R}{c_V} \log \frac{V_f}{V_i} \quad \Rightarrow \quad \log \frac{T_f}{T_i} = \log \left( \frac{V_i}{V_f} \right)^{R/c_V} \quad \Rightarrow \quad T_f V_f^{R/c_V} = T_i V_i^{R/c_V}$$

Infine, facendo ancora uso la legge dei gas ideali otteniamo

$$p_f V_f^{(c_V+R)/c_V} = p_i V_i^{(c_V+R)/c_V} \quad \rightarrow \quad \boxed{pV^\gamma = \text{cost.}} \quad \text{con} \quad \gamma = c_p/c_V$$

Si noti che lungo un'adiabatica di un gas ideale vale anche

$$\boxed{TV^{\gamma-1} = \text{cost.}}$$

# Trasformazioni politropiche

Una trasformazione *politropica* di un gas ideale segue la seguente legge:

$$pV^k = \text{cost.}$$

dove  $k$  è un coefficiente costante con  $k \neq \gamma = c_p/c_V$  (l'esponente delle adiabatiche).

La somiglianza con la legge che definisce le adiabatiche potrebbe far pensare che tali trasformazioni presentino caratteristiche analoghe. Al contrario, a seconda del valore di  $k$ , le politropiche mostrano comportamenti anche molto diversi.

Per un aumento di volume  $dV$  determiniamo il calore scambiato  $dQ$  lungo una trasformazione politropica. Dalla 1<sup>a</sup> legge della termodinamica scriviamo

$$dQ = dE_{int} + dL = nc_V dT + pdV$$

Essendo  $p = AV^{-k}$  (dato che è  $pV^k = A$  con  $A = \text{cost.}$ ), allora è

$$pV = nRT \quad \Rightarrow \quad T = \frac{pV}{nR} = \frac{A}{nR} V^{1-k} \quad \Rightarrow \quad dT = \frac{A}{nR} (1-k) V^{-k} dV, \quad (*)$$

e quindi

$$dQ = \frac{c_V}{R}(1 - k)AV^{-k}dV + pdV = \left[ \frac{c_V}{R}(1 - k) + 1 \right] pdV$$

Si noti che la quantità inclusa nelle parentesi quadre è una costante e che il suo segno (essendo  $dV > 0$ ) determina il segno del calore scambiato. Si vede facilmente che è

$$dQ = \begin{cases} > 0 & k < \gamma \\ < 0 & k > \gamma \end{cases}$$

Si noti che in caso di  $k = \gamma$  la quantità tra le parentesi quadre è nulla e quindi  $dQ = 0$ .

Si può definire il calore specifico molare  $c_k$  per una politropica come  $Q = nc_k\Delta T$ . Dall'espressione (\*) della precedente slide si noti che possiamo scrivere

$$dV = \frac{nR}{(1 - k)A}V^k dT \quad \Rightarrow \quad dQ = nc_V dT + pdV = n \left[ c_V - \frac{R}{k - 1} \right] dT.$$

L'espressione tra parentesi quadra è il calore specifico menzionato.

# Trasformazioni politropiche, riassunto

Calore specifico molecolare per una trasformazione politropica  $pV^k = \text{cost.}$ :

$$c_k = c_V - \frac{R}{k-1}$$

Al variare di  $k$  possiamo ritrovare i quattro tipi di trasformazioni viste finora:

- $k = 0$ : isobara. Infatti vale  $c_k = c_V + R = c_p$
- $k \rightarrow 1$ : isoterma. In tal caso,  $|c_k| \rightarrow \infty$  data la costanza della temperatura
- $k = \gamma$ : adiabatica. In tal caso,  $c_k = 0$  dato che  $Q = 0$
- $k \rightarrow \infty$ : isocora. Infatti vale  $c_k = c_V$ .

Notare che per  $1 < k < \gamma$  il calore specifico  $c_k$  è negativo! non c'è nulla di strano: in tali condizioni il gas produce più lavoro di quanto calore assorba, per cui la sua temperatura cala, e viceversa

## Esercizio

Una mole di gas monoatomico a pressione  $p_A = 1.0 \text{ atm}$ , volume  $V_A = 22.4 \text{ l}$  e temperatura  $T_A = 273 \text{ K}$  compie le seguenti trasformazioni reversibili:

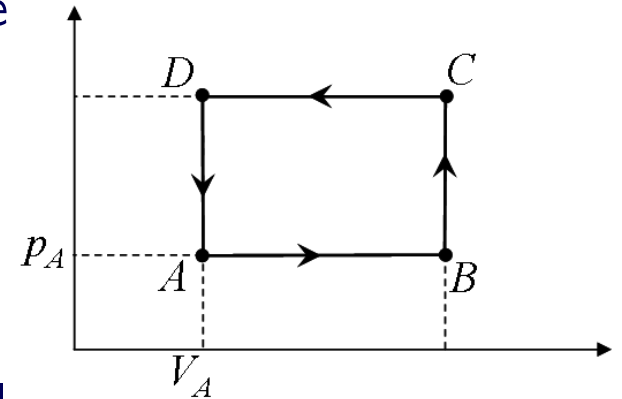
$A \rightarrow B$  isobara con  $V_B = 1.2V_A$ ;

$B \rightarrow C$  isocora con  $p_C = 1.2p_A$ ;

$C \rightarrow D$  isobara con  $V_D = V_A$ ;

$D \rightarrow A$  isocora per chiudere il ciclo.

Calcolare: (a) la massima  $T$  del ciclo; (b) il lavoro fatto nel ciclo; (c) il calore scambiato.



Prima di tutto notiamo che i valori di volume, pressione e temperatura per i punti  $B$ ,  $C$  e  $D$  sono:

$$V_B = 1.2V_A, \quad p_B = p_A \quad \text{e} \quad T_B = \frac{p_B V_B}{nR} = 1.2 \frac{p_A V_A}{R} = 1.2T_A;$$

$$V_C = V_B = 1.2V_A, \quad p_C = 1.2p_A \quad \text{e} \quad T_C = \frac{p_C V_C}{nR} = 1.44 \frac{p_A V_A}{R} = 1.44T_A = 393 \text{ K};$$

$$V_D = V_A, \quad p_D = p_C = 1.2p_A \quad \text{e} \quad T_D = 1.2 \frac{p_A V_A}{nR} = T_B.$$

Si noti che  $C$  è il punto più a destra e in alto del ciclo; esso quindi sarà anche il punto alla temperatura massima pari a  $T_C = 393 \text{ K}$ . Dato che lungo le isocore non viene prodotto lavoro, il lavoro complessivo in un ciclo è pari a quello prodotto nelle due isobare. Quindi

$$L = L_{AB} + L_{CD} = p_A(V_B - V_A) + p_C(V_D - V_C) = (p_A - p_C)(V_B - V_A) = -91 \text{ J}.$$

In un ciclo, il calore scambiato è pari al lavoro compiuto. Quindi  $Q = L = -91 \text{ J}$ . D'altra parte si poteva anche calcolare direttamente come segue

$$\begin{aligned} Q &= Q_{AB} + Q_{BC} + Q_{CD} + Q_{DA} \\ &= n c_p (T_B - T_A) + n c_V (T_C - T_B) + n c_p (T_D - T_C) + n c_V (T_A - T_D) \\ &= \left( \frac{5}{2} 0.2 + \frac{3}{2} 0.24 - \frac{5}{2} 0.24 - \frac{3}{2} 0.2 \right) R T_A = -91 \text{ J} \end{aligned}$$