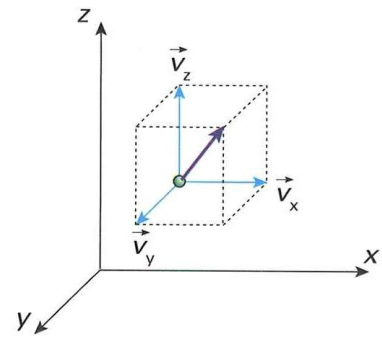


## DEDUZIONE DELLA FORMULA DI CLAUSIUS

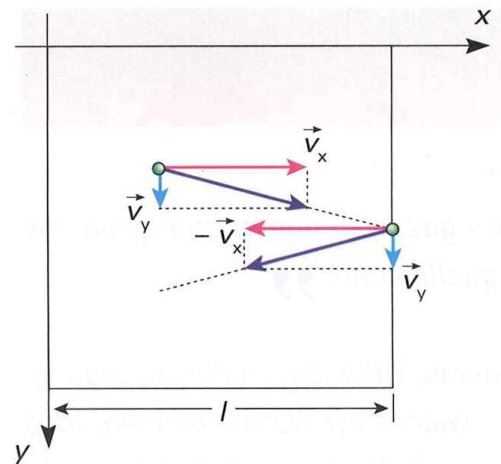
Si consideri un gas perfetto (gas rarefatto, lontano dalle condizioni di liquefazione e tale che le uniche interazioni tra le molecole siano dovute agli urti elastici tra le stesse), sia  $v$  la velocità media delle particelle del gas (vedi figura).



Si vuole determinare la pressione che il gas esercita sulle pareti di un contenitore cubico di lato  $l$ . La velocità media delle particelle può essere scomposta nelle sue componenti (vedi figura) per cui si ha:

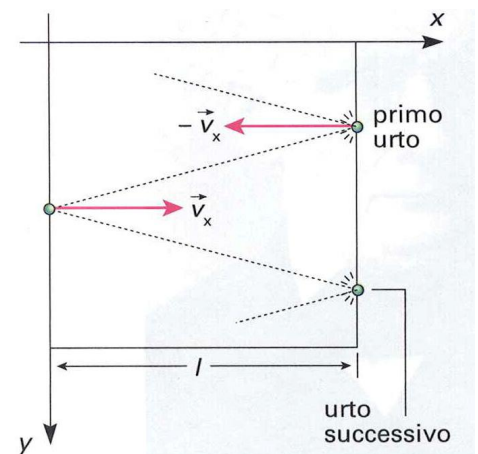
$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$$

Si consideri la direzione  $x$ . Nell'urto tra la particella del gas e la parete del contenitore si ha un  $\Delta p = -2mv_x$  che, per il terzo principio della dinamica, la particella esercita sulla parete del contenitore. La particella che ha urtato contro la parete si muove verso la parete opposta, rimbalza su di essa e torna di nuovo verso la parete in esame. Ad ogni urto la particella del gas esercita sulla parete un impulso pari a  $2mv_x$ . Se consideriamo un intervallo di tempo  $\Delta t$  qualsiasi, la particella farà  $n$  urti con la parete esercitando su di essa un impulso totale  $p = n2mv_x$ .



Per ricavare  $n$  osserviamo che la particella tra un urto e il successivo percorre lungo l'asse  $x$  la distanza  $2l$  con velocità uguale in modulo a  $v_x$ . Il tempo  $\tau$  che intercorre tra due urti è  $\tau = \frac{2l}{v_x}$  quindi il numero di urti  $n$  che la particella compie nel tempo  $\Delta t$  è pari a:  $n = \frac{\Delta t}{\tau} = \frac{\Delta t \cdot v_x}{2l}$ .

L'impulso che la particella esercita sulla parete nell'intervallo di tempo  $\Delta t$  vale:



$$p = n2mv_x = \frac{\Delta t \cdot v_x}{2l} \cdot 2mv_x = \Delta t \cdot \frac{mv_x^2}{l}$$

Per il teorema dell'impulso  $F \cdot \Delta t = \Delta p \rightarrow F \cdot \Delta t = \Delta t \cdot \frac{mv_x^2}{l}$  quindi  $F = \frac{mv_x^2}{l}$ . La pressione dovuta agli urti di una singola particella del gas sulla parete è data da  $P = \frac{F}{S} = \frac{F_x}{l^2} = \frac{mv_x^2}{l^3}$ .

Se non ci sono forze tra le particelle del gas si ha:  $v_x^2 = v_y^2 = v_z^2 = \frac{1}{3}v^2$  per cui si ha:

$$P = \frac{mv^2}{3l^3} \quad \text{ma} \quad l^3 = V(\text{volume}) \quad \rightarrow \quad P = \frac{mv^2}{3V}. \quad \text{Per } N \text{ particelle si ha: } P = \frac{Nmv^2}{3V}$$

$$PV = \frac{1}{3}Nmv^2 \quad \text{FORMULA DI CLAUSIUS}$$

## ENERGIA INTERNA E VELOCITA' MEDIA DELLE MOLECOLE DI UN GAS

Si consideri la formula di Clausius e la legge dei gas perfetti:

$$PV = \frac{1}{3} Nmv^2 \quad \text{e} \quad PV = nRT \quad \rightarrow \quad \frac{1}{3} Nmv^2 = nRT \quad \text{per } n = 1 \quad \rightarrow \quad N = N_A \quad \rightarrow \quad \frac{1}{3} N_A mv^2 = RT$$

$$\frac{1}{2} mv^2 = \frac{3RT}{2N_A} \quad \text{ma} \quad \frac{R}{N_A} = K_B \quad (\text{costante di Boltzmann} = 1.3806505 \cdot 10^{-23} \text{J/K}) \quad \rightarrow \quad E_C = \frac{3}{2} K_B T$$

La temperatura di un gas perfetto è direttamente proporzionale all'energia cinetica delle particelle che lo costituiscono.

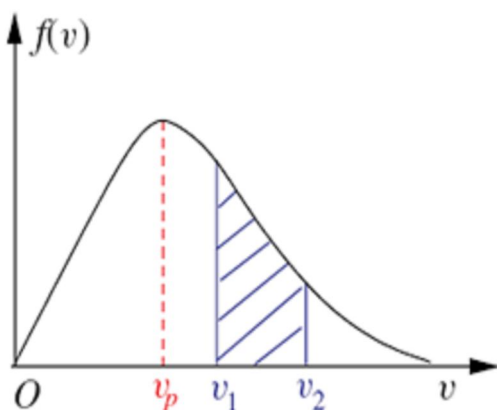
Il contenuto energetico di un sistema viene indicato con il termine ENERGIA INTERNA. Per un gas perfetto dipende soltanto dalla temperatura. Questo non è vero per un gas reale in quanto tra le molecole del gas intervengono anche forze di natura elettrica e quindi la presenza di energie potenziali. Un altro aspetto da sottolineare riguarda la velocità delle particelle che costituiscono il gas: non è verosimile che tutte le particelle abbiano la stessa velocità ma le velocità seguono la cosiddetta distribuzione di Maxwell delle velocità.

$$f(v) = Av^2 e^{-Bv^2}$$

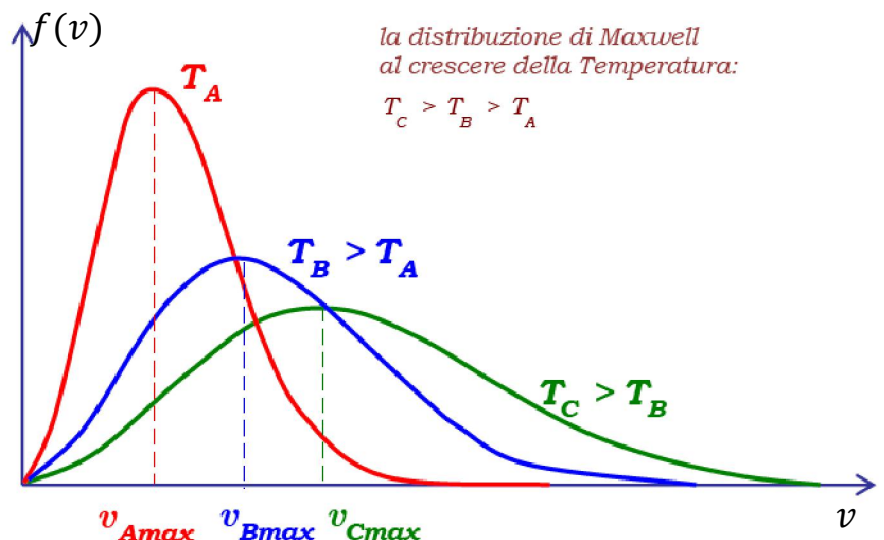
$$A = 4\pi \sqrt{\left(\frac{m}{2\pi K_B T}\right)^3}$$

$$B = \frac{m}{2K_B T}$$

$f(v) \cdot dv$  rappresenta il numero di molecole del gas con velocità compresa nell'intervallo  $dv$



Funzione di distribuzione di Maxwell-Boltzmann: l'area sottesa dalla curva tra  $v_1$  e  $v_2$  è la probabilità che una particella abbia velocità compresa tra  $v_1$  e  $v_2$ .



Dal grafico riportato sopra si può notare come varia la velocità delle molecole del gas al variare della temperatura. Inoltre si può anche notare che per ogni valore della temperatura esiste un valore della velocità che si presenta con maggiore frequenza.

## CALORE SPECIFICO DELLE SOSTANZA E PRINCIPIO DI EQUIPARTIZIONE DELL'ENERGIA

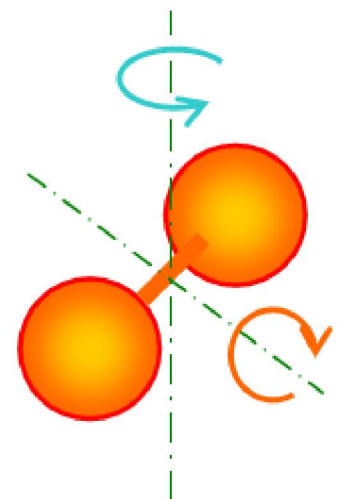
Si consideri la formula di Clausius e la legge dei gas perfetti:

$PV = \frac{1}{3}Nmv^2$  e  $PV = nRT \rightarrow \frac{1}{3}Nmv^2 = nRT$  moltiplicando entrambi i termini per  $\frac{3}{2}$  si ha:  $\frac{1}{2}Nmv^2 = \frac{3}{2}nRT$  il termine a sinistra di questa uguaglianza rappresenta l'energia cinetica totale delle molecole che costituiscono il gas. Per un gas perfetto questa rappresenta l'energia interna  $U$ .

$U = \frac{3}{2}nRT \rightarrow \Delta U = \frac{3}{2}nR\Delta T$  tenendo presente la relazione fondamentale della calorimetria  $Q = C_v n \Delta T$  (con  $C_v$  calore specifico molare a volume costante e  $n$  numero di moli) si ha:  $\Delta U = Q \rightarrow \frac{3}{2}nR\Delta T = C_v n \Delta T \rightarrow C_v = \frac{3}{2}R$  (per un gas monoatomico)

Il principio di equipartizione dell'energia afferma che l'energia che un gas possiede è data da:  $E_C = \frac{1}{2}K_B T \times (\text{numero di gradi di libertà delle molecole del gas})$

Se un gas è monoatomico può solo traslare per cui ha 3 gradi di libertà (x,y,z) e di conseguenza  $E_C = \frac{3}{2}K_B T$  e  $C_v = \frac{3}{2}R$ . Per un gas biatomico la molecola può anche ruotare (vedi figura) per cui i gradi di libertà sono 5 quindi  $E_C = \frac{5}{2}K_B T$  e di conseguenza  $C_v = \frac{5}{2}R$ . Per un gas poliatomico la molecola può ruotare intorno a tre assi e contribuisce anche la componente dovuta alle oscillazioni per cui i gradi di libertà sono 7 quindi  $E_C = \frac{7}{2}K_B T$  e di conseguenza  $C_v = \frac{7}{2}R$ .



gradi di libertà di una molecola biatomica

Per una sostanza solida l'aspetto più importante ai fini del calore specifico molare è rappresentato dalla struttura reticolare. Il calore specifico molare di tutte le sostanze solide tende ad assumere, con l'aumentare della temperatura, il valore  $C_v = 3R$ .

L'interpretazione di questo fenomeno può essere fatta con i

metodi della meccanica quantistica.

