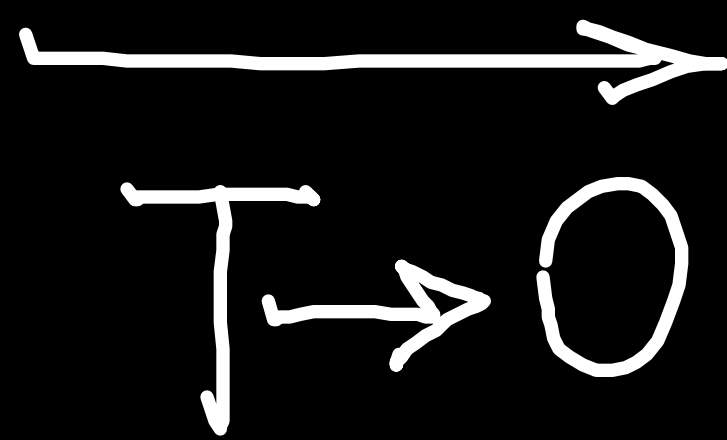


$$\langle K \rangle = \frac{3}{2} k T$$

$$\langle K \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle$$

$$v_{qam} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$



molecule  
ferme?  
ipotesi  
No, mecc. Newtoniana  
→ Mecc. quant. e stat.

# Equipartizione dell'energia

$$\langle K \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} kT = 3 \left( \frac{1}{2} kT \right)$$

3 da equivalenza delle 3 direzioni  $\{x, y, z\}$  spaziali. ↑  
fattore 3?

$$\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle = 3 \langle v_x^2 \rangle$$

$$\frac{1}{2} m \langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{2} m \langle v_y^2 \rangle = \frac{1}{2} m \langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{2} kT$$

Fattore 3 connesso ai 3 gradi di libertà traslazionali di una molecola monoatomica  $\rightarrow$  descritta come un punto

Questo concetto si può generalizzare ulteriormente

→ principio di equipartizione dell'energia

per un sistema di molecole a temp.  $T$

nel quale ogni molecola ha  $m_e$  g.d.l.  
D.O.F.

l'energia molecolare media  $\langle E \rangle$

$$\langle E \rangle = m_e \left( \frac{1}{2} kT \right)$$

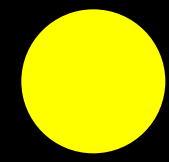
$N_e = ?$

tipologia

moti

-

3



gas mono-atomici

3 traslatori

5

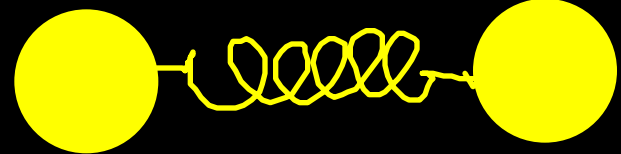


rigido

gas bi-atomici

3 " + 2 rotatori

7



gas bi-atomici

+ 3 " + 2 " 2 vibrazionali

X

Casi più complessi:  
da valutare separatamente

associabili a  
en. cin. moto relativo  
en. pot. interazione

# Capacità termiche

- Gas perfetti

forniamo calore mantenendo  $V$  cost

$$W = 0 \quad (\delta W = p dV = 0) \Rightarrow dU = \delta Q$$

$$\delta Q = n C_v dT \quad \underbrace{\hspace{10em}}_{m C_v dT = dU}$$

$$C_v = \frac{1}{m} \frac{dU}{dT} \left. \begin{array}{l} \text{derivata dell' en. int} \\ \text{calcolata a vol. cost} \end{array} \right\}$$

$$U = \frac{3}{2} n R T$$

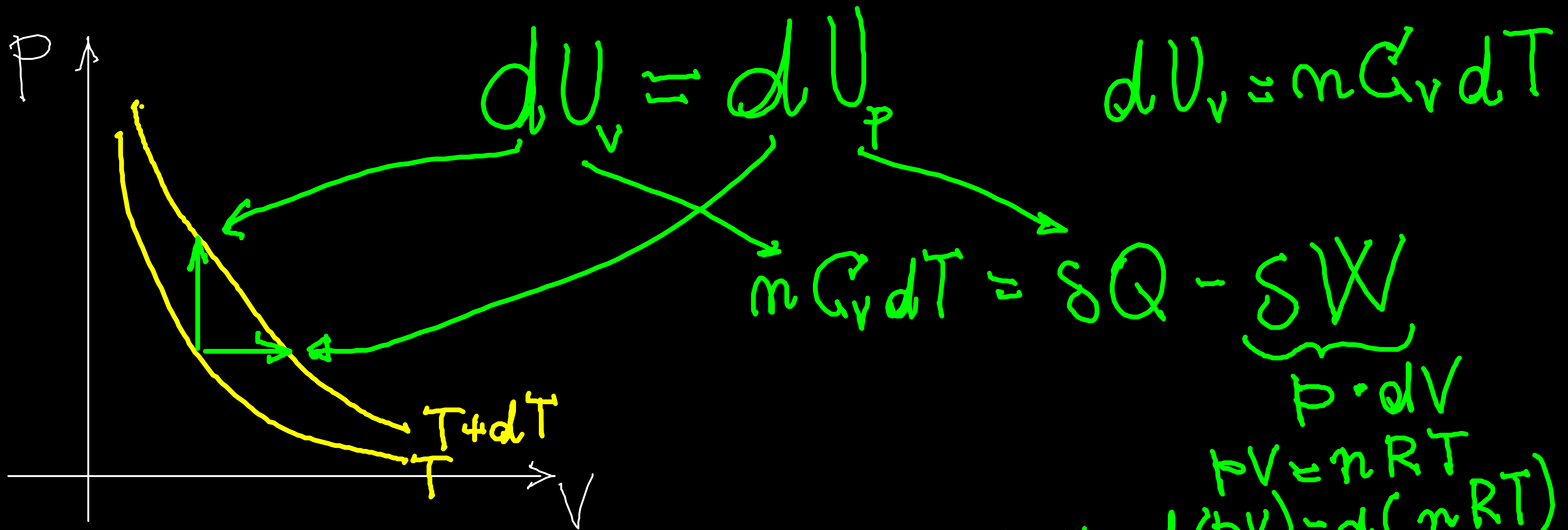
$$\Rightarrow \frac{dU}{dT} = \frac{3}{2} n R$$

$$C_V = \frac{1}{n} \frac{dU}{dT} = \frac{1}{n} \left( \frac{3}{2} n R \right) = \frac{3}{2} R = 12.5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Sperimentalmente  $12.3 \div 12.8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

ottimo accordo col modello!

a pressure cost  $\delta W \neq 0$   $dU = \delta Q - \delta W$   
 $C_p$ ?  $\delta W \neq 0$   $U = U(T)$



$$\begin{cases} \delta Q = nC_v dT + nR dT \\ \delta Q = nC_p dT \end{cases}$$

at const  $d(pV) = d(nRT)$   
 $p dV + V dp = nR dT$

$$C_p = C_v + R$$

$$C_p - C_v = R$$

Relazione di Mayer

fra capacità

termiche molaris

Se gas monoatomico

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

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

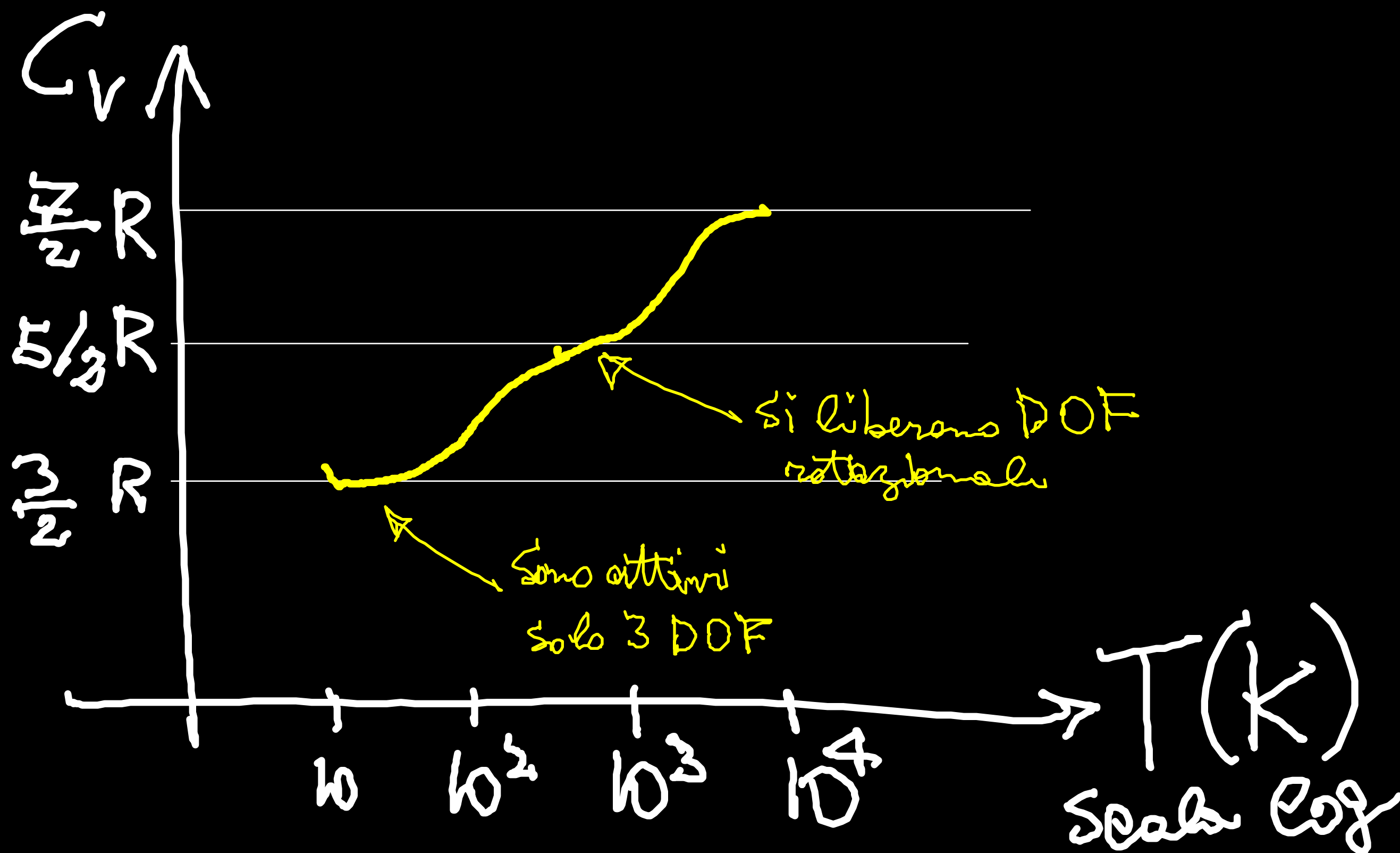


buono accordo anche per biatomici

per  $C_v$  e  $C_p = C_v$

Dipendenza da temperatura di  $C_v$ ?

Es.  $H_2$

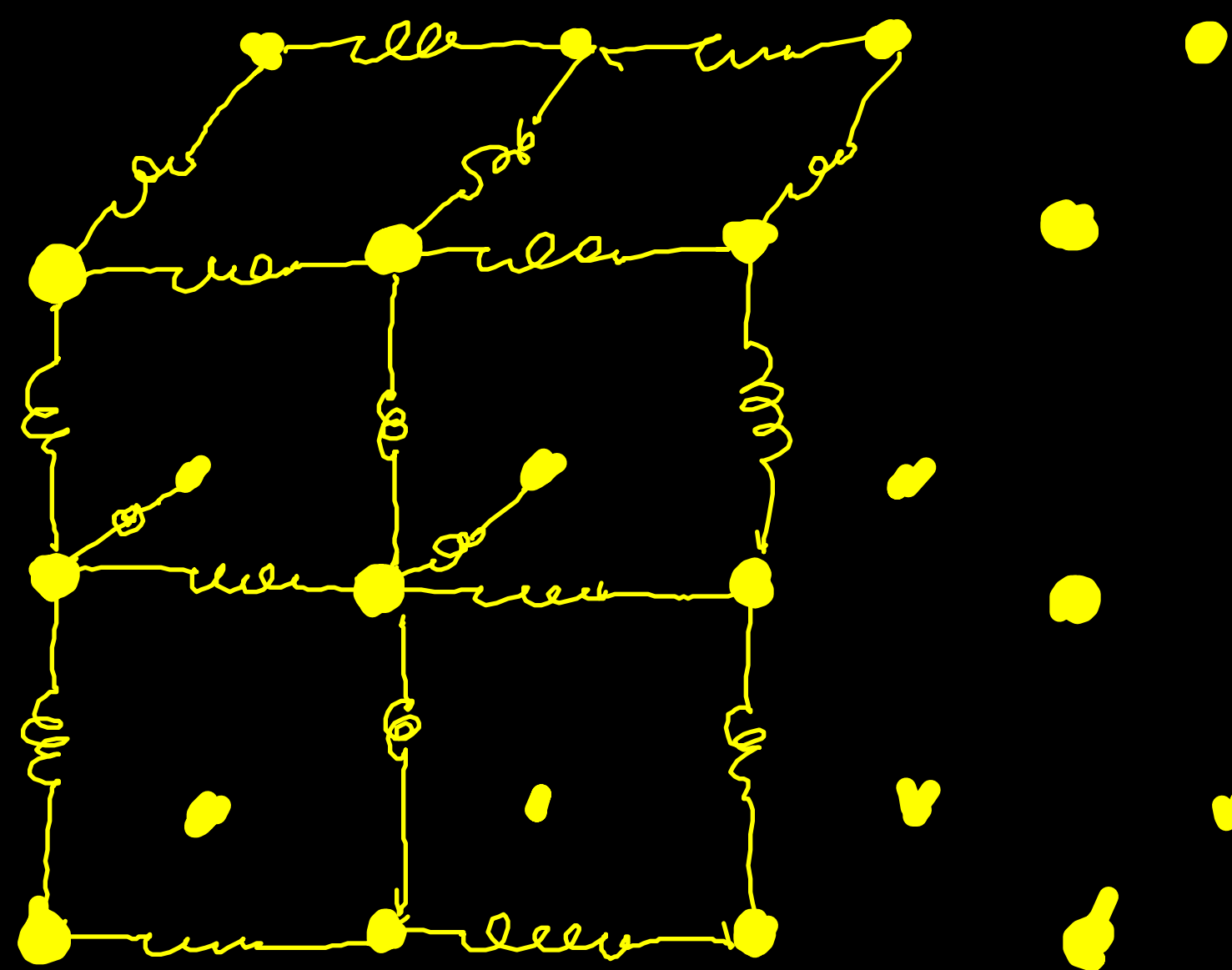


Buono anche accordo sperimentale

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

# Capacità termiche

## - Solidi



$m_e$

3 traslazionali

3 vibrazionali

6

$$\langle E \rangle = m_e \left( \frac{1}{2} kT \right)$$

$$U = N \langle E \rangle = N m_e \left( \frac{1}{2} kT \right) = 3NkT$$

$$Nk = (m N_A) \left( \frac{R}{N_A} \right) = mR$$

$$U = 3mRT$$

$$C_V = \frac{1}{n} \frac{dU}{dT} = 3R$$

$\underbrace{\hspace{10em}}_{3nR}$

Legge di  
Dulong e Petit

dal modello

$$\downarrow$$

$$= 24.9 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

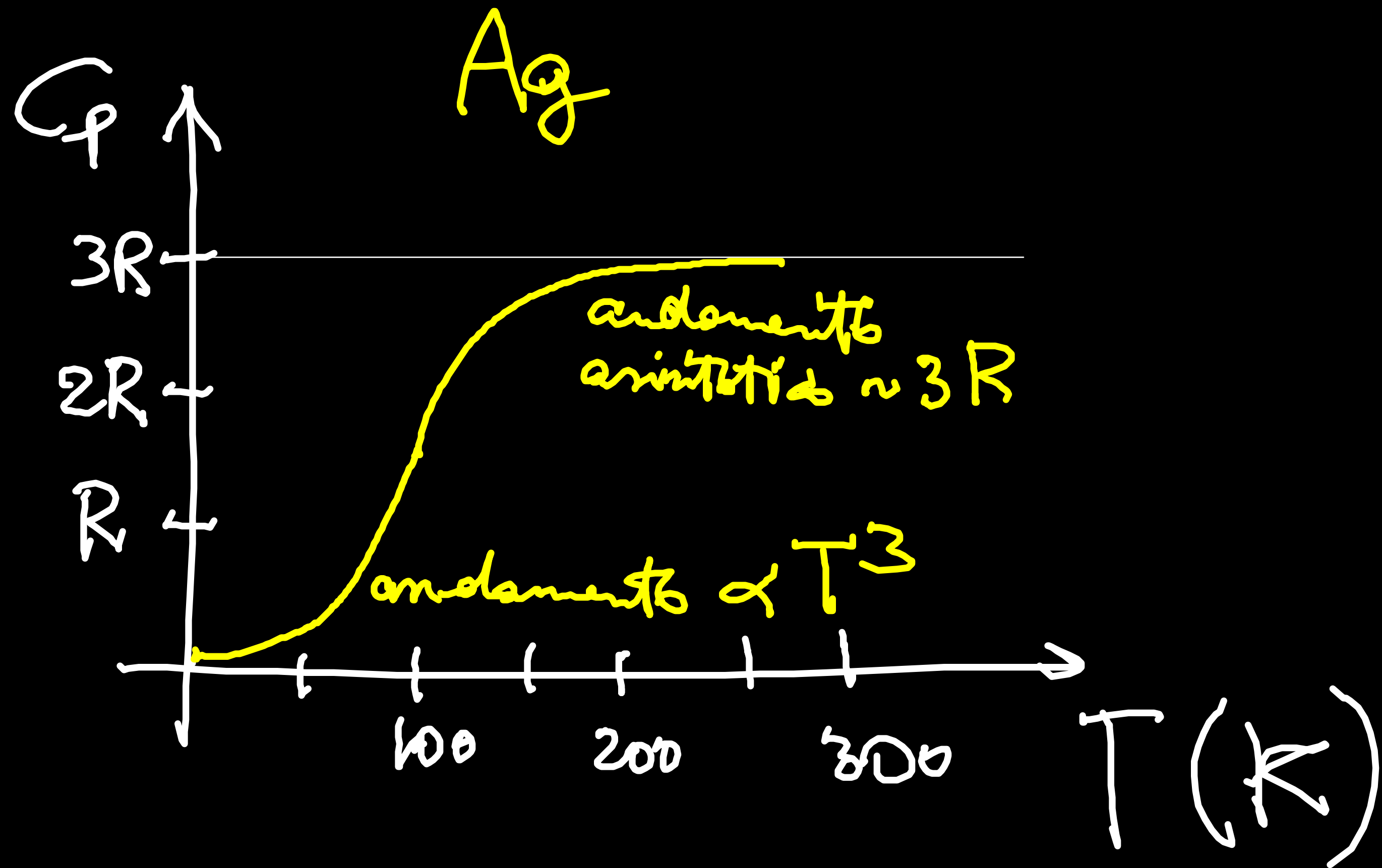
per i solidi  $C_V \approx C_P$

e di solito si misura  $C_P$

buono o ottimo accordo, con eccezioni

C (diamante)	$C_P \approx 8.6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Si silicio	20    "    "    "

$C_p$  per solidi dipende dalla temperatura



scale lineare

# Trasformazione adiabatica gas perfetto

Molto utili e importanti

per esempio { molto rapide  
quelle lente quasi statiche \*

\* rappresentabili  
nel piano  $pV$   
di Clapeyron

obbediscono  $pV^\gamma = \text{cost}$

---

posso ricavare queste leggi

bisogna trovare rel. tra  $dp$  e  $dV$

eliminando  $dT$

$$\left\{ \begin{array}{l} \delta Q = 0 = dU + p dV \rightarrow dU = -p dV \\ dU = n C_V dT \end{array} \right.$$

$$dU = n C_V dT$$

$$dT = - \frac{p dV}{n C_V} \quad \times \text{ adiabatica}$$

Per gas perfetto  
 $pV = nRT$

$$p dV + V dp = n R dT$$

$$dT = \frac{p dV + V dp}{n R}$$

$$p dV + V dp = \left( \cancel{R} R \right) \left( \cancel{-} \frac{p dV}{\cancel{R} C_V} \right) = - \frac{C_p - C_V}{C_V} p dV$$

$\uparrow$   
 $C_p - C_V$

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

~~$$p dV + V dp = -(\gamma - 1) p dV$$~~

$$V dp = -\gamma p dV$$

$$\frac{dp}{p} = -\gamma \frac{dV}{V}$$



Integrandde  $\int \frac{dP}{P} = -\gamma \int \frac{dV}{V} + \text{const}$

$$\int \frac{dx}{x} = \ln x$$

$$\ln P = -\gamma \ln V + \text{const}$$

$$\ln P + \gamma \ln V = \text{const}$$

$$\ln(P) + \ln(V^\gamma) = \text{const}$$

$$\ln(PV^\gamma) = \text{const} \quad \rightarrow \text{exponentziel}$$

$$pV^\gamma = K'$$

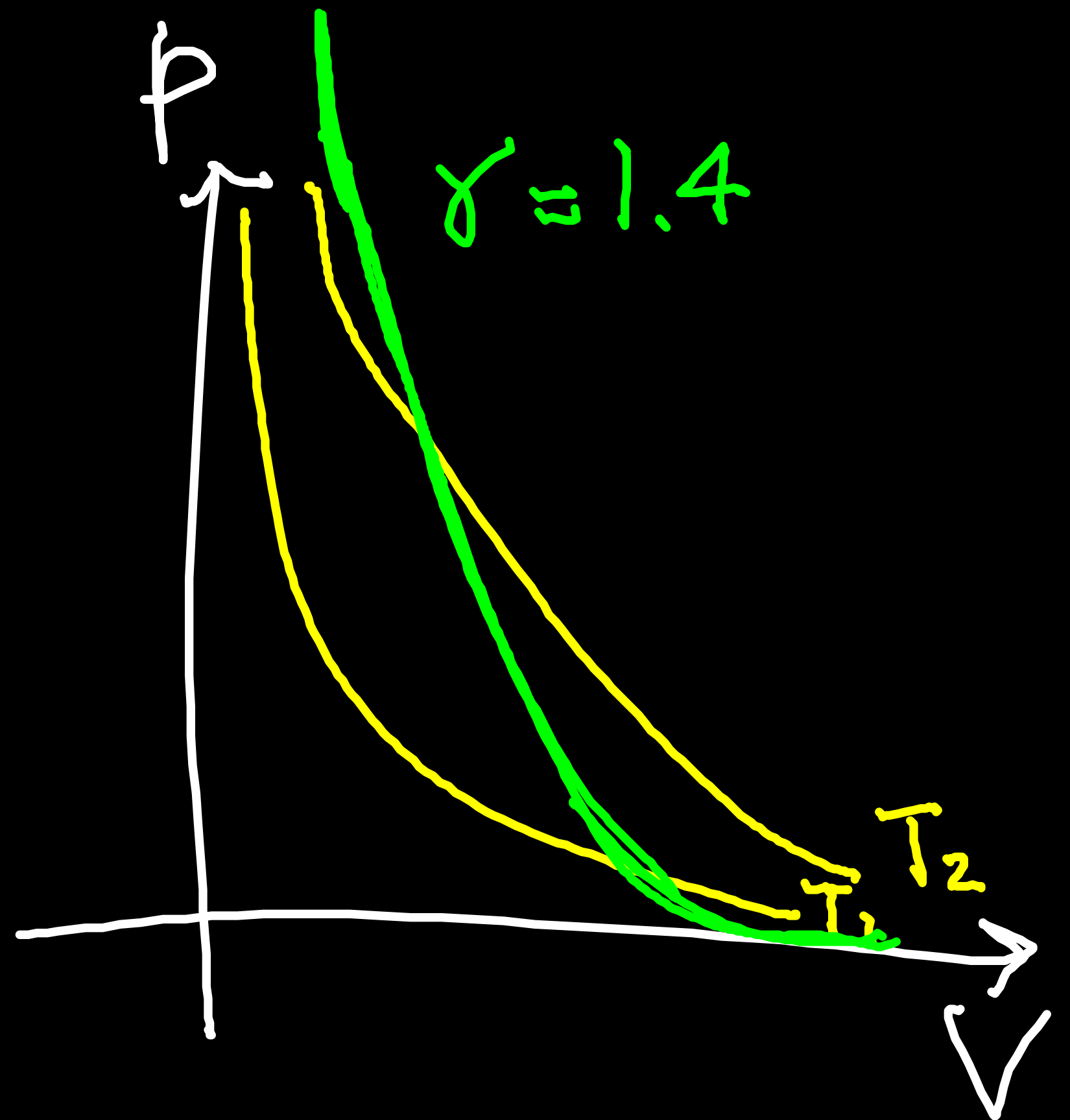
$$K' = e^{\text{const}}$$

$K'$  posso ricavare dalle

cond. iniziale

$$pV^\gamma = p_i V_i^\gamma$$

$$p = \frac{p_i V_i^\gamma}{V^\gamma}$$



# Distribuzione delle velocità molecolari

finora la media delle velocità al quadrato  
delle molecole  $\langle v^2 \rangle$

Se considero moto casuale  $\langle \vec{v} \rangle = 0$

$$v_{q.m.} \equiv \sqrt{\langle v^2 \rangle}$$

Come sono fatti i moduli delle velocità

$v = |\vec{v}|$ . Descrizione statistica a  $v$   $\rightarrow$

funzione di distribuzione  $f(v)$

$$\Delta N = f(v) \Delta v$$

# mol. hanno velocità

compresa  $v$  e  $v + \Delta v$

$$dN = f(v) dv$$

$$N = \int_0^{\infty} f(v) dv$$

↑  
numero totale

prima calcolata grazie a Maxwell

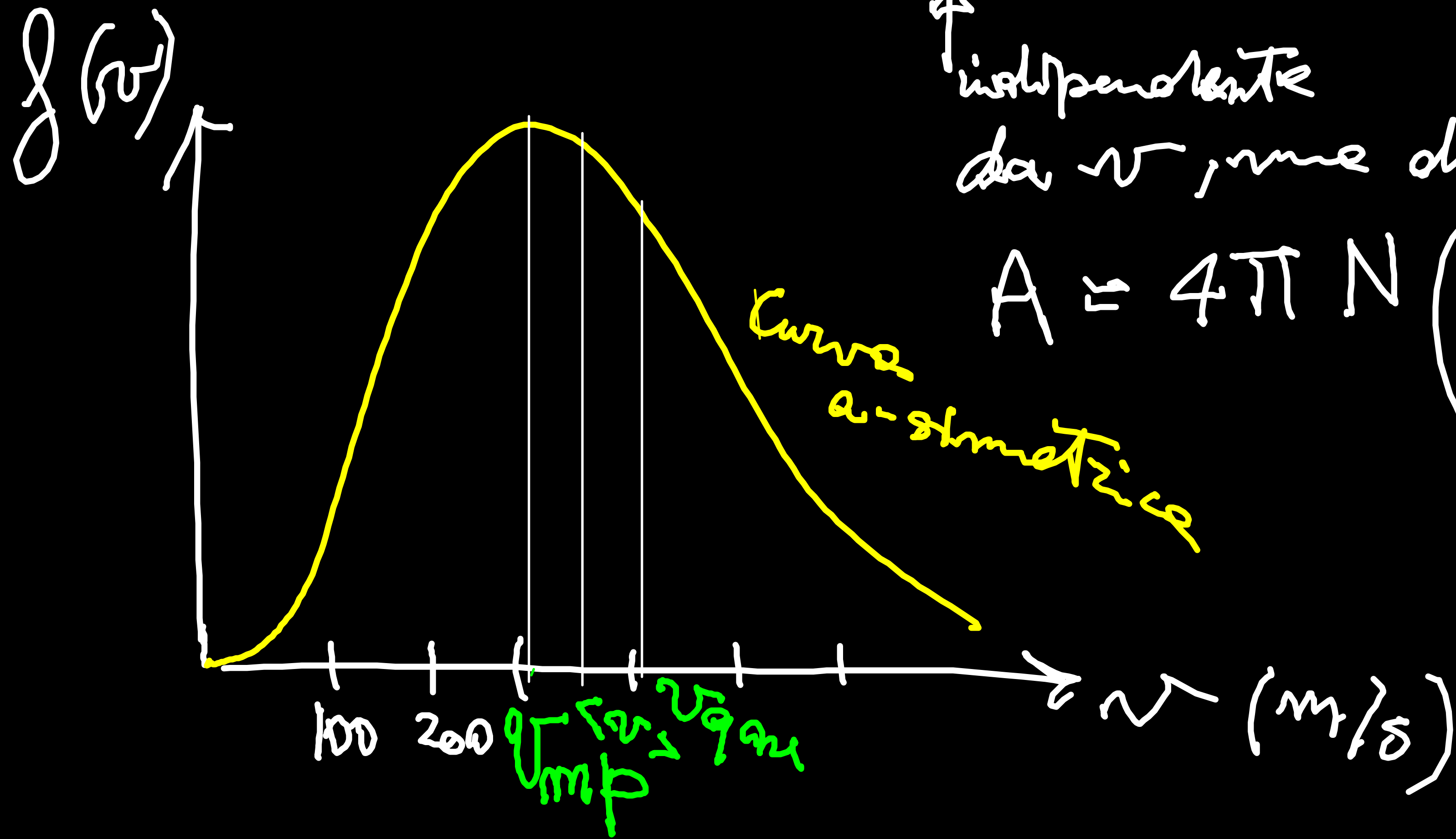
$$f(v) = A v^2 e^{-\frac{1}{2} \frac{m v^2}{kT}}$$

↑ indipendente da  $v$ , ma dip.  $T$

↑ indipendente da  $v$ , ma dip.  $T$

$$A = 4\pi N \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2}$$

Curve  
a-simmetriche



$v_{mp}$  most probable

$\langle v \rangle$

$v_{qm}$

1)

$$V_{q.m.} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

Conoscendo  $f(v)$  potrei ricalcularla

ottenendo lo stesso valore

$$\times \text{ calcolarla } \langle v^2 \rangle = \frac{\int_0^{\infty} v^2 f(v) dv}{N}$$

$$2) \quad \langle v \rangle = \frac{\int_0^{\infty} v f(v) dv}{N} =$$

valor medio  
del modulo della velocità

$$\sqrt{\frac{8}{\pi}} \frac{RT}{m}$$

$$\sqrt{\frac{8}{\pi}} < 3$$

$$3) \quad v_{mp} \quad \text{valor max della distribuzione}$$

$$\frac{d f(v)}{dv} = 0$$

$$v_{mp} = \sqrt{2} \frac{RT}{m}$$

$$\sqrt{2} < \sqrt{\frac{8}{\pi}}$$

Introduzione al 2° principio

Fenomeni macroscopici

mostrano unidirezionalità

del tempo,

(a livello microscopico e x mecc. Newtoniana)

Origine storica: studi efficienza macchine termiche