

Equazione di stato dei gas

Sperimentalmente troviamo che per descrivere un sistema termodinamico costituito da un **gas**, è conveniente utilizzare le variabili termodinamiche pressione (**p**), volume (**V**), temperatura (**T**) e numero delle molecole (**N**). Vediamo se è possibile trovare una **relazione** tra queste quantità, in modo da ridurre le variabili indipendenti utili a descrivere lo stato del sistema.

1. Considero un gas in un recipiente chiuso da un pistone che scorre senza attriti, tengo costanti p e T , vario invece V ed N . Ottengo

$$V \propto N$$

Se cambio il tipo di gas, mantenendo costanti p , T ed N , trovo lo stesso valore del volume

Il volume occupato da un gas ad una data pressione e temperatura, non dipende dal tipo di gas e dalle dimensioni o massa delle sue molecole, ma solo dal numero N delle molecole stesse

$$V = CN \quad \text{Legge di Avogadro (p basse e T alte)}$$

2. Tengo ora costanti T ed N e vario V in funzione di p. Ricavo

$$V \propto \frac{1}{p}$$

quindi

$$V = \frac{C'}{p} \quad \text{legge di Boyle}$$

3. Ora pongo p ed N costanti, vario T e misuro V

$$V \propto T$$

$$V = C'' T \quad \text{Legge di Guy - Lussac}$$

Le tre leggi così individuate valgono solo per i gas ideali (a bassa p e ad alta T), ma in molti casi descrivono bene anche i gas reali. Combinando

Le tre leggi otteniamo

$$\frac{pV}{NT} = k \quad \text{con } k = \text{costante}$$

Infatti abbiamo

$V = \left(\frac{kT}{p} \right) N = CN$	Avogadro	p, T costanti
$p = (kTN) \frac{1}{V} = \frac{C'}{V}$	Boyle	T, N costanti
$V = \left(\frac{kN}{p} \right) T = C''T$	Guy - Lussac	p, N costanti

$k = \text{costante di Boltzmann} = 1.38066 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$

Se ora consideriamo tutto in funzione del numero di moli n , abbiamo

$n = \frac{N}{N_A}$ $N_A = \text{numero di Avogadro} = 6.0221 \cdot 10^{23} \text{ molecole/mole}$

$$\frac{pV}{nT} = kN_A$$

$pV = nRT$ con $R = N_A k = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ costante universale dei gas

L'equazione ottenuta è **l'equazione di stato dei gas perfetti**

$$R = \frac{1 \text{ atm} \cdot 22.414 \text{ litri}}{273.15 \text{ K} \cdot 1 \text{ mole}} = 0.08205 \frac{\text{litri} \cdot \text{atm}}{\text{K} \cdot \text{mole}} = 8.314 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mole}}$$

Mole: quantità di sostanza che contiene un numero (N_A) di entità elementari uguale a quello di atomi contenuti in 0.012 kg dell'isotopo ^{12}C del carbonio.

Peso atomico (molecolare) di una sostanza è il rapporto tra la massa dell'atomo (molecola) della sostanza in questione e la dodicesima parte della massa dell'atomo dell'isotopo 12 del carbonio

Grammomolecola: quantità di una sostanza tale che la misura in grammi della sua massa è espressa dal peso molecolare

Volume molare: volume occupato da 1 mole di sostanza = 22.414 litri

Trasformazioni di un sistema termodinamico

Consideriamo trasformazioni di un sistema termodinamico che collegano due stati di equilibrio termodinamico.

Equilibrio termodinamico: realizzazione contemporanea di equilibrio **meccanico**, equilibrio **chimico** ed equilibrio **termico**.

Le trasformazioni che avvengono nel mondo reale sono sempre di tipo **irreversibile**, ovvero facendo compiere al sistema la trasformazione inversa (dallo stato finale a quello iniziale) non siamo in grado di riprodurre lo stato iniziale del sistema e dell'ambiente.

Tuttavia, se facciamo compiere al nostro sistema trasformazioni in cui **le condizioni variano lentamente ed in modo infinitesimo**, realizziamo delle trasformazioni che sono prossime a trasformazioni reversibili.

Queste trasformazioni sono dette **quasi statiche** e vengono trattate come trasformazioni reversibili, ovvero **trasformazioni durante le quali il sistema passa da uno stato di equilibrio termodinamico ad un altro**. **L'equazione di stato dei gas perfetti vale solo per stati di eq. termod.**

Le **trasformazioni reversibili** sono quindi tutte le trasformazioni che

1. sono provocate da variazioni infinitesime
2. sono una successione di stati di equilibrio termodinamico
3. sono molto lente
4. possono essere eseguite sia in un verso che nel suo opposto

Le trasformazioni reversibili sono descrivibili tramite le **variabili termodinamiche p , V , T ed n** e possono essere rappresentate sul **piano di Clapeyron**



trasformazioni a **$p = \text{costante}$**

trasformazioni a **$V = \text{costante}$**

trasformazioni a **$T = \text{costante}$**

trasformazioni a **$Q = 0$**

isobare

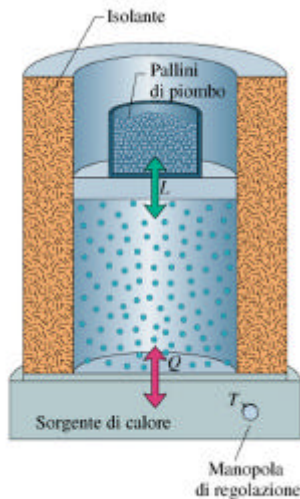
isocore

isoterme

adiabatiche

Il lavoro in termodinamica

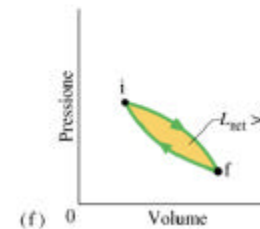
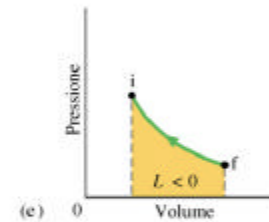
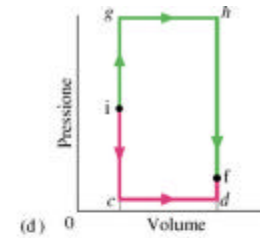
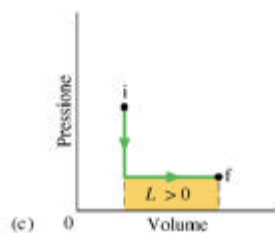
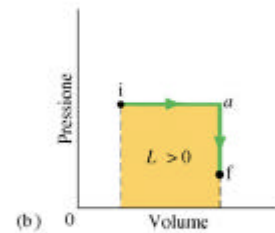
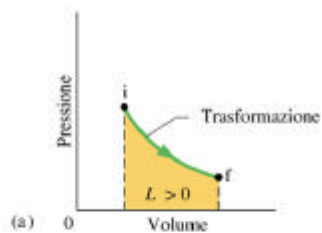
Consideriamo un recipiente con al suo interno un gas, sia il recipiente chiuso da un pistone libero di muoversi lungo il recipiente senza attrito. Sia il nostro sistema in equilibrio con l'ambiente esterno. Togliamo dal pistone, di area A , un pallino di piombo. Il gas esercita sul pistone una forza \mathbf{F} che lo spinge verso l'alto, il gas si espande passando dal volume iniziale V_i a quello finale V_f . Il gas, inizialmente nello stato \mathbf{p}_i , \mathbf{V}_i , \mathbf{T}_i , si porta allo stato \mathbf{p}_f , \mathbf{V}_f , \mathbf{T}_f . Il sistema ha compiuto un lavoro dato da



$$L = \int_{x_i}^{x_f} \vec{F} \cdot d\vec{x} = \int_{x_i}^{x_f} pA dx = \int_{V_i}^{V_f} p dV$$

Il lavoro associato ad un'**espansione** del gas risulta **positivo** (fatto dal gas verso l'ambiente), quello associato ad una **compressione** è **negativo** (fatto dall'ambiente sul gas)

Sul piano di Clapeyron il lavoro risulta essere l'**integrale** al di sotto della curva che rappresenta la trasformazione, di conseguenza **il lavoro** svolto in una trasformazione reversibile che collega gli stati di equilibrio term. A e B **dipende dal percorso seguito**, ovvero **L è funzione del tipo di trasformazione e non è esprimibile come funzione di p, V e T**, quindi, come per il calore, **il differenziale del lavoro è non esatto dL**



Il primo principio della termodinamica

Joule nella prima metà del 1800 eseguì degli esperimenti per studiare gli effetti termici del lavoro. Produce il **medesimo aumento** di temperatura **ΔT** su di una certa quantità di acqua, **utilizzando lavori ottenuti con procedimenti diversi**. Ogni procedimento prevede che l'aumento della temperatura sia esclusivamente dovuto al lavoro, questo lavoro prende il nome di **lavoro adiabatico**. Mantenendo costante la massa di acqua nei vari esperimenti, Joule trovò che

$$L_1, L_2, L_3, \dots \propto \Delta T_{H_2O}$$

quindi per il lavoro adiabatico si ha

$$L_{ad} = \Delta U = U_f - U_i$$

con **U funzione delle coordinate termodinamiche**.

Lo **stesso aumento di temperatura ΔT** per l'acqua può essere ottenuto ponendo l'acqua a contatto con una sorgente più calda e ponendo il tutto in un **recipiente adiabatico**, in modo che non ci siano lavori meccanici.

In questo caso abbiamo

$$Q = \Delta U$$

Allora possiamo scrivere

$$Q = L_{ad}$$

Abbiamo così stabilito che il **calore altro non è che energia** che viene trasferita da un corpo ad un altro in assenza di movimenti macroscopici. In genere i processi termodinamici non sono né adiabatici, né avvengono per effetto del solo lavoro adiabatico, abbiamo invece la compresenza di lavoro meccanico e scambio di calore. Quindi scriviamo

$$\begin{aligned} \Delta U &= Q - L \\ dU &= \partial Q - \partial L \end{aligned} \tag{1}$$

La (1) rappresenta il **primo principio della termodinamica**

Nell'enunciazione del primo principio della termodinamica si possono evidenziare tre importanti concetti:

1. **conservazione dell'energia**
2. **esiste una funzione (di stato) che si chiama energia interna**
3. **il calore è energia trasferita**

Quindi abbiamo due modi per variare l'energia di un sistema, lo scambio di calore ed il lavoro meccanico, non possiamo però separare l'energia interna in parte meccanica e parte termica.

Dato che il calore è una forma di energia, l'unità di misura utilizzata (cal) dovrà essere convertita in Joule, si trova che

$$\left. \begin{array}{l} 1cal = 4.184J \\ 1J = 0.2389cal \end{array} \right\} \frac{L}{Q} = J = 4.184 \frac{J}{cal}$$

J rappresenta **l'equivalente meccanico della caloria**

Considerando ora in generale l'energia di un sistema con massa costante, per il primo principio abbiamo

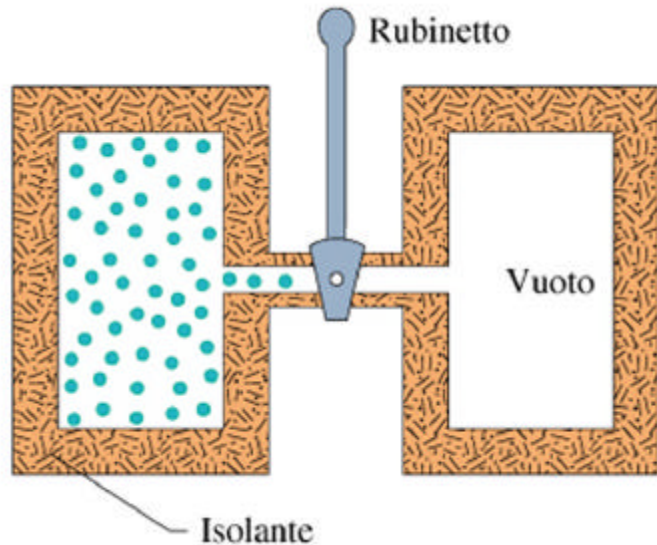
$$\Delta E = Q - L \quad \text{con} \quad \Delta E = \Delta E_K + \Delta E_p + \Delta U \Rightarrow$$
$$\Delta E_K + \Delta E_p + \Delta U = Q - L$$

La nuova funzione **energia interna**, risulta essere una **funzione delle sole coordinate termodinamiche**, come conseguenza ogni sua variazione dipenderà solamente dalle coordinate del punto iniziale e da quelle del punto finale della trasformazione.

U è pertanto una funzione di stato.

Joule, con i suoi esperimenti sulle espansioni libere di un gas, dimostrò inoltre che **U è funzione della sola temperatura, ovvero $U = U(T)$.**

Espansione libera



Joule prese un **recipiente adiabatico** diviso in due parti tra di loro comunicanti tramite un rubinetto.

In una delle due zone immise del gas e lasciò vuota l'altra zona. In queste condizioni determinò lo **stato iniziale** p_i, V_i, T_i del gas.

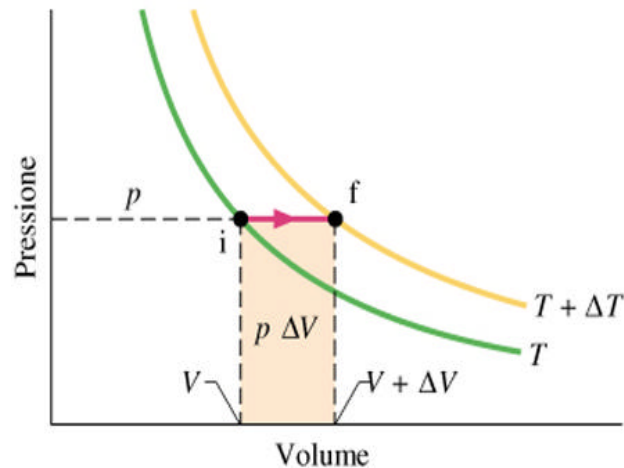
In seguito **aprì il rubinetto** e lasciò che il gas si espandesse liberamente in tutto il recipiente. Ad equilibrio termodinamico raggiunto, misurò le coordinate termodinamiche del gas determinandone così lo **stato finale** p_f, V_f, T_f . Sperimentalmente ottenne $T_i = T_f$. Pertanto

$Q = 0$ recipiente adiabatico, $L = 0$ non c'è lavoro meccanico $\Rightarrow \Delta U = 0$
dato che l'unica variabile termodinamica che non è cambiata è $T \Rightarrow$

$$U = U(T)$$

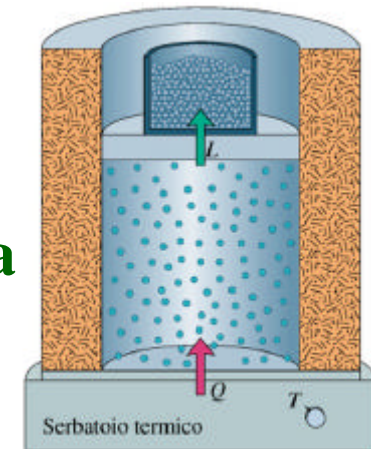
Quando un sistema termodinamico compie una trasformazione quasi statica (reversibile), possiamo esprimere le variazioni di U , di L e di Q in funzione delle coordinate termodinamiche per un gas ideale.

Trasformazione isobara, $p = \text{costante}$



$$(p_i, V_i, T_i) \Rightarrow (p_i, V_f, T_f)$$

Nel piano (pV) **la tras. isobara è una retta orizzontale**



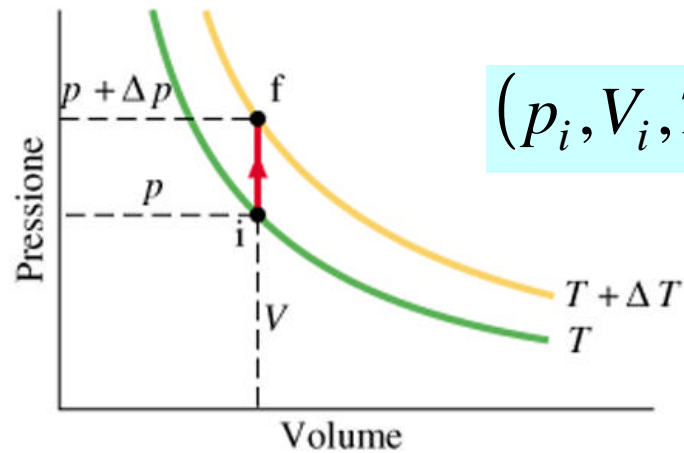
$$\partial Q = nc_p dT \quad \text{e} \quad \partial L = p dV$$

$$Q = \int_i^f \partial Q = \int_{T_i}^{T_f} nc_p dT = nc_p (T_f - T_i) \quad \text{e} \quad L = \int_i^f \partial L = \int_{V_i}^{V_f} p dV = p(V_f - V_i)$$

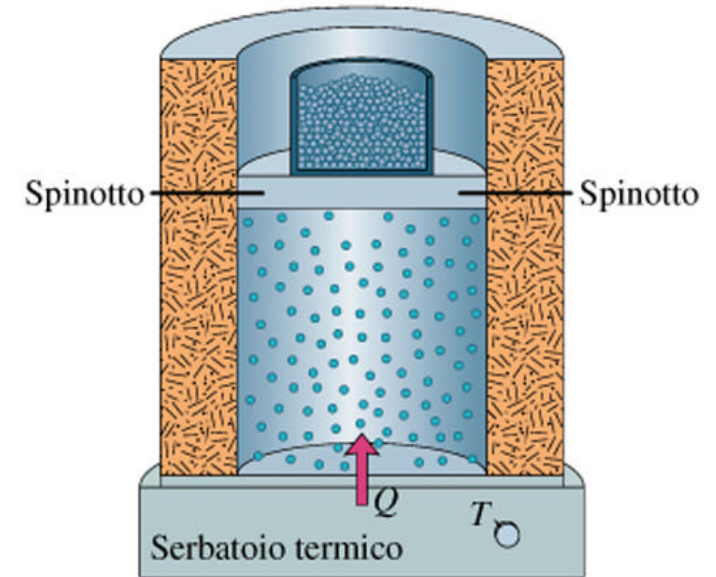
$$dU = \partial Q - \partial L = nc_p dT - p dV$$

$$U = \int_i^f dU = \int_i^f \partial Q - \int_i^f \partial L = nc_p (T_f - T_i) - p(V_f - V_i)$$

Trasformazione isocora, $V = \text{costante}$



$$(p_i, V_i, T_i) \Rightarrow (p_f, V_i, T_f)$$



Sul piano (pV) la **trasformazione isocora è una retta verticale**

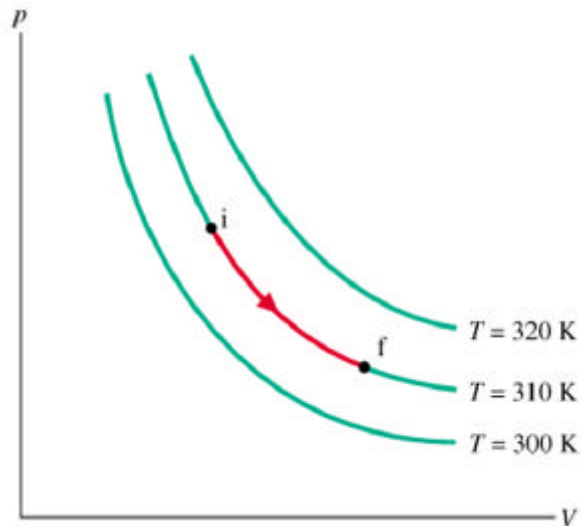
$$\partial Q = nc_V dT \quad \text{e} \quad \partial L = 0 \quad (dV = 0)$$

$$Q = \int_i^f \partial Q = \int_i^f nc_V dT = nc_V (T_f - T_i) \quad \text{e} \quad L = 0$$

$$dU = \partial Q - \partial L = nc_V dT$$

$$U = \int_i^f dU = \int_i^f \partial Q = nc_V (T_f - T_i)$$

Trasformazione isoterma



$$(p_i, V_i, T_i) \Rightarrow (p_f, V_f, T_i)$$

$$p_i V_i = nRT_i \quad \text{e} \quad p_f V_f = nRT_i \Rightarrow p_i V_i = p_f V_f$$

una trasformazione isoterma è rappresentata da un'iperbole $pV = \text{costante}$ sul piano (pV)

$$dU = \partial Q - \partial L = 0 \Rightarrow \partial Q = \partial L = p dV$$

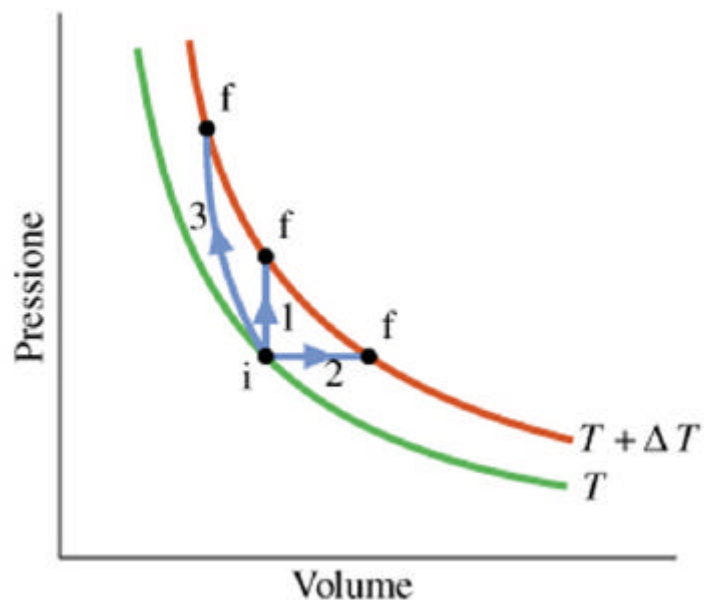
$$L = \int_i^f \partial L = \int_i^f p dV \stackrel{p = \frac{nRT}{V}}{=} \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} dV = nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

$$Q = L$$

Da notare che $\mathbf{Q} \neq \mathbf{0}$, nonostante $\mathbf{DT} = \mathbf{0}$ nella trasformazione

Prima di passare a trattare le trasformazioni adiabatiche quasi statiche di un gas ideale, è necessario fare delle osservazioni basate su quanto ottenuto finora per gli altri tipi di trasformazioni.

Abbiamo visto che $U = U(T)$, quindi **qualunque trasformazione** che colleghi tra di loro le **due curve isoterme corrispondenti a T_i e T_f** , coinvolgerà la **stessa variazione di energia interna ΔU** .



Consideriamo allora tre trasformazioni reversibili di un gas ideale che collegano lo **stato iniziale i a temperatura T** con **stati finali situati sulla stessa isoterma a temperatura $T + \Delta T$** .

La trasformazione **2 è isocora** e per essa vale

$$\Delta U = Q = nc_V \Delta T$$

In base a quanto appena detto questa sarà anche la variazione di energia interna associata alle trasformazioni 1 e 3 e ad ogni altra trasformazione che colleghi le due isoterme date (vale anche per trasf. irreversibili)

Relazione di Mayer

Consideriamo una **trasformazione isobara** reversibile di un gas ideale

$$dU = \partial Q - \partial L = nc_p dT - pdV \quad \text{e} \quad dU = nc_V dT \Rightarrow \\ nc_V dT = nc_p dT - pdV$$

Differenziamo ora l'equazione di stato dei gas

$$d(pV) = d(nRT) \Rightarrow dpV + pdV = nRdT \\ pdV = nRdT \quad \text{dato che } dp = 0 \text{ per un'isobara}$$

Otteniamo

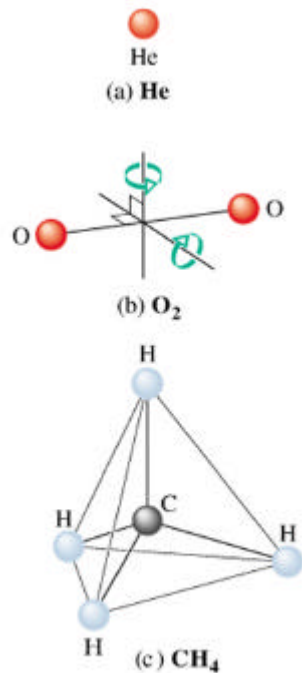
$$nc_V dT = nc_p dT - nRdT$$

Infine, semplificando, si ha

$$c_V + R = c_p \quad (2)$$

La (2) rappresenta la **relazione di Mayer** tra i calori specifici di un gas ideale

In particolare notiamo che $c_p > c_v$ sempre. I gas sono caratterizzati dal numero di atomi che ne compone la molecola. Abbiamo così che un gas monoatomico, la cui molecola contiene un solo atomo, può muoversi in tre direzioni distinte corrispondenti ai tre assi cartesiani x, y, z. Si dice allora che il gas ha **tre gradi di libertà (f)**. Risulta che $c_v = (f/2)R$. In tabella sono riportati i calori specifici per i vari tipi di gas.



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 ₂	3	2	5	$\frac{5}{2}R$	$\frac{7}{2}R$
Poliatomica	CH ₄	3	3	6	$3R$	$4R$

Si definisce la quantità **g**

$$\frac{c_p}{c_v} = \mathbf{g} > 1$$

Trasformazione adiabatica

$$\partial Q = 0 \text{ e } \partial L = p dV$$

$$Q = 0 \text{ e } L = \int_i^f p dV$$

$$dU = \partial Q - \partial L = \int_i^f p dV$$

Non siamo in grado di risolvere l'integrale in quanto non conosciamo come e se p varia in funzione di V durante una trasformazione adiabatica quasi statica di un gas ideale. Abbiamo

$$\begin{aligned} dU = \partial Q - \partial L = -\partial L = -p dV \text{ e } dU = n c_V dT \Rightarrow \\ -p dV = n c_V dT \end{aligned} \quad (3)$$

Differenziamo ora l'equazione di stato dei gas

$$\begin{aligned} d(pV) = d(nRT) \Rightarrow dpV + p dV = nR dT \\ V dp = -p dV + nR dT = n c_V dT + nR dT = (c_V + R) n dT = c_p dT \end{aligned} \quad (4)$$

Dividendo ora membro a membro la (4) e la (3), si ha

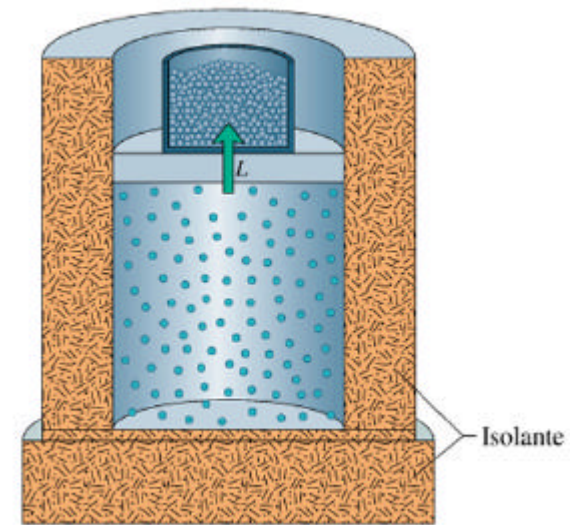
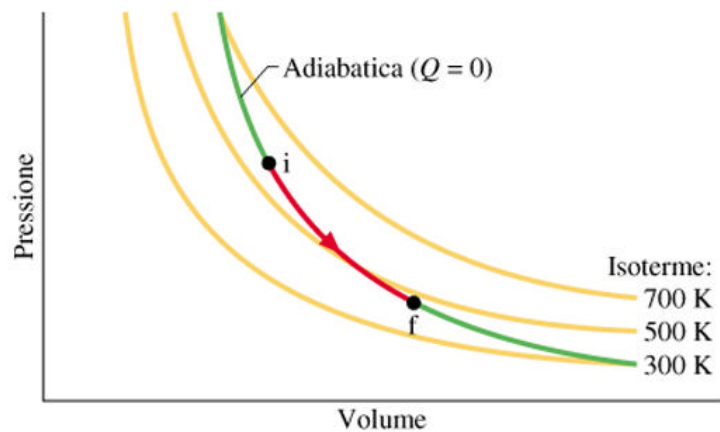
$$-\frac{Vdp}{pdV} = \frac{nc_p dT}{nc_V dT} \Rightarrow -\frac{Vdp}{pdV} = \mathbf{g}$$
$$\frac{dp}{p} = -\mathbf{g} \frac{dV}{V}$$

Da qui, integrando otteniamo

$$\int \frac{dp}{p} = -\mathbf{g} \int \frac{dV}{V} \Rightarrow \ln p = -\mathbf{g} \ln V$$

$$\ln p = \ln V^{-\mathbf{g}} + \ln \text{cost} \Rightarrow pV^{\mathbf{g}} = \text{costante}$$

Dato che $\gamma > 1$, avremo che sul piano (pV) la curva caratteristica di una trasformazione adiabatica reversibile scende più rapidamente rispetto alla curva isoterma. Quanto ricavato, basato sull'equazione di stato dei gas, **vale esclusivamente per le trasformazioni adiabatiche reversibili.**



Una trasformazione adiabatica irreversibile (ad es. **un'espansione libera**) che ha origine allo stato i **non può terminare in uno stato appartenente alla stessa curva adiabatica di partenza** (la causa è legata all'aumento dell'entropia), lo stato finale apparterrà ad una curva adiabatica diversa e, a parità di volume finale, sarà situato a pressione più alta rispetto allo stato finale della trasformazione adiabatica reversibile.

Riprendiamo ora il discorso sulla variazione di energia interna e il lavoro

$$dU = \partial L$$

$$L = \int_i^f \partial L = \int_{V_i}^{V_f} p dV = \int_{V_i}^{V_f} \frac{p_i V_i^g}{V^g} dV = \frac{p_i V_i^g}{g-1} \left| V^{1-g} \right|_{V_i}^{V_f} =$$

$$\frac{p_i V_i^g}{g-1} \left(V_f^{1-g} - V_i^{1-g} \right) = \frac{1}{g-1} p_i V_i \left(V_f^{1-g} V_i^{g-1} - 1 \right) =$$

$$= \frac{1}{g-1} \left(p_f V_f - p_i V_i \right)$$

$$\Delta U = \int_i^f dU = n c_V \Delta T = L$$