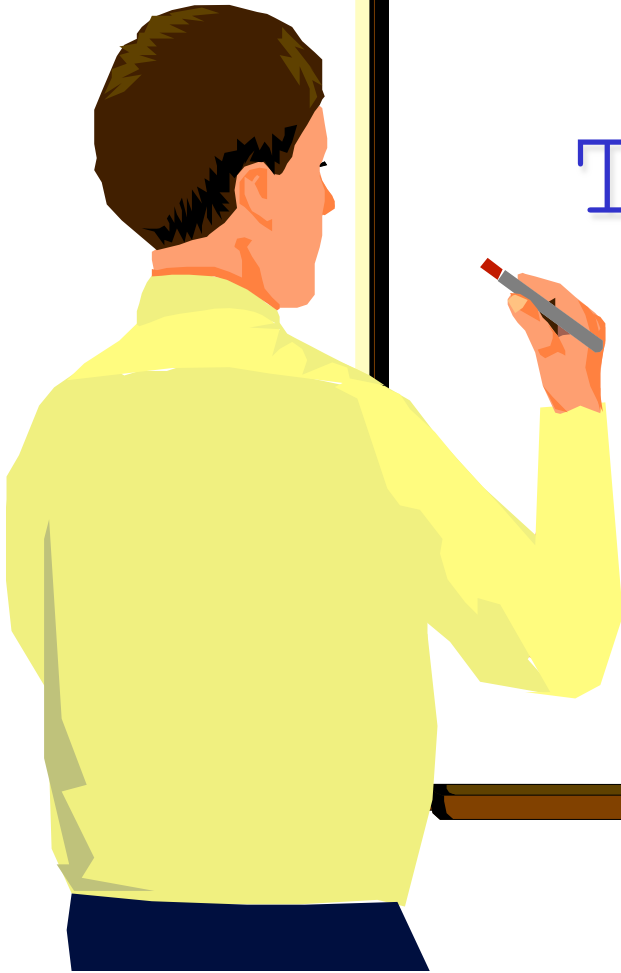


FISICA

Termodinamica

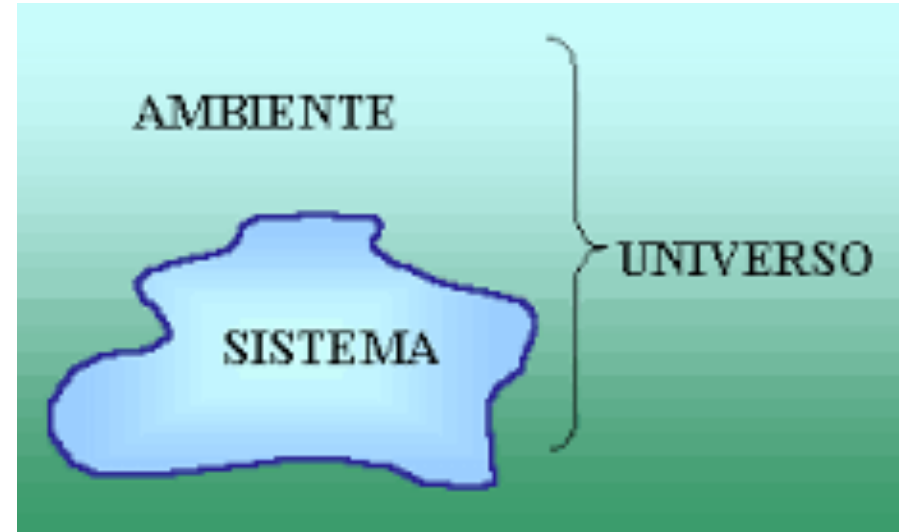
GAS PERFETTI

Autore: **prof. Pappalardo Vincenzo**
docente di **Matematica e Fisica**

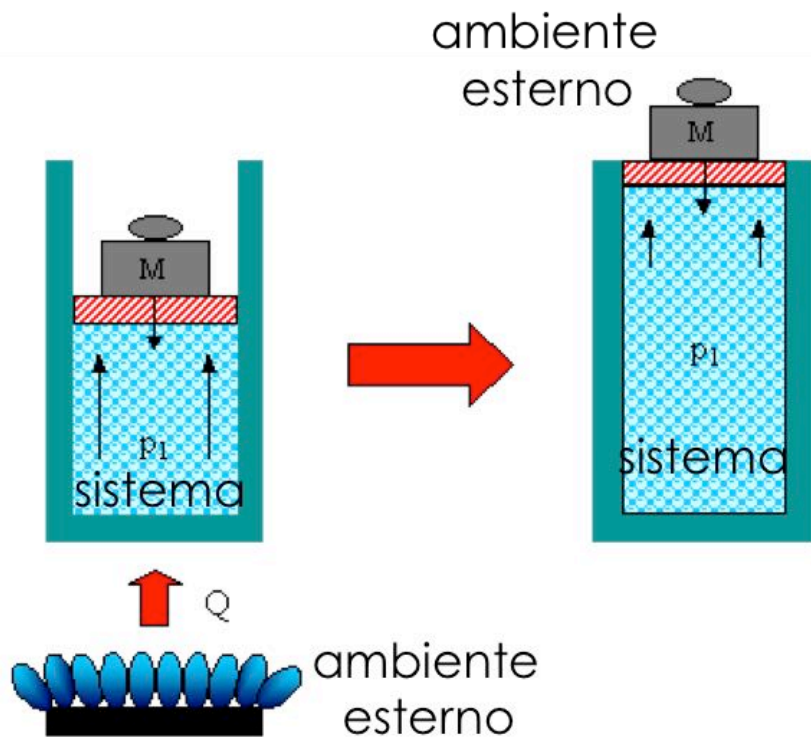


SISTEMI, STATI E VARIABILI TERMODINAMICHE

Tutto ciò che circonda un sistema, che può influenzare e modificare il suo comportamento, viene comunemente chiamato **ambiente esterno**.



Sotto il nome di **universo** si indica invece l'insieme composto dal sistema e dal suo ambiente.



La quantità di gas contenuta in un cilindro rappresenta un sistema,

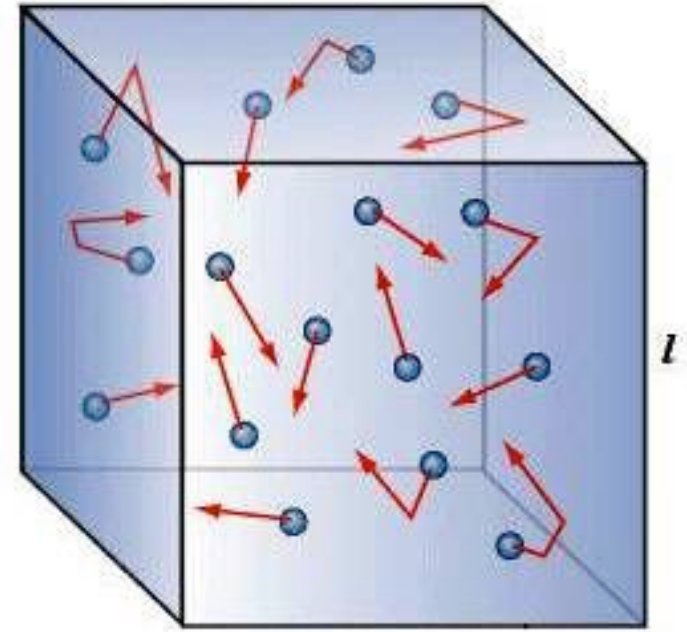
Tutto ciò che circonda e può influenzare il gas, come un pistone mobile che chiude il cilindro, un'eventuale sorgente di calore, ecc., costituisce l'ambiente esterno.

Un sistema si dice:

- ❑ **aperto**: quando l'interazione con l'ambiente esterno implica uno scambio di materia e energia;
- ❑ **chiuso**: quando attraverso la superficie che lo delimita si può avere solo uno scambio energetico;
- ❑ **isolato**: quando il sistema non ha alcuno scambio di materia e di energia con l'ambiente esterno.



Un sistema termodinamico, come l'insieme delle molecole di un gas contenuto in un recipiente, è composto da moltissimi elementi: volendo descriverlo da un punto di vista meccanico, occorrerebbe conoscere un numero molto grande di parametri e di relazioni analitiche.



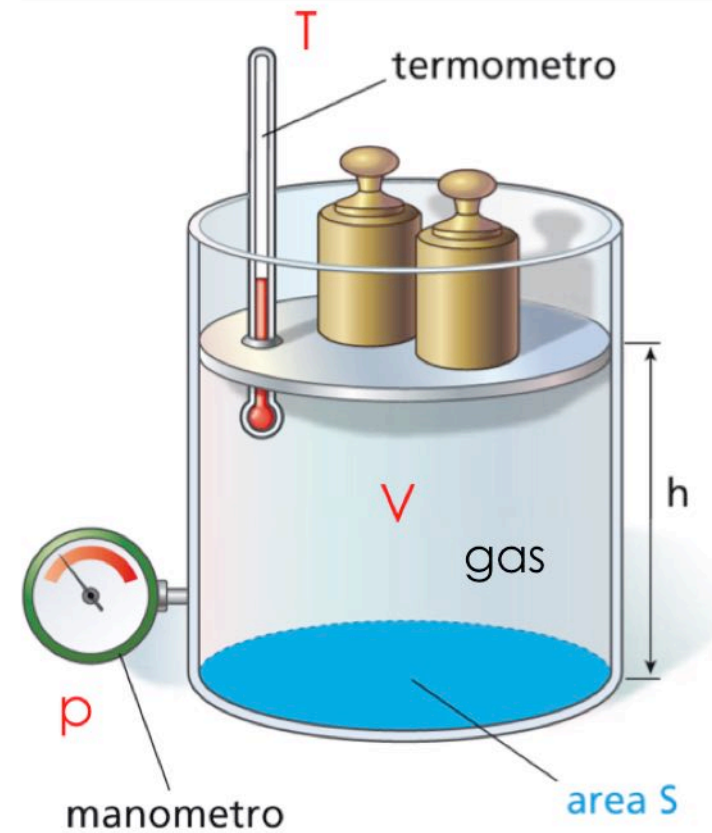
Le quantità trattate in termodinamica sono proprietà medie del sistema, per definire le quali non serve una conoscenza dettagliata del moto di ciascuna molecola.

In termodinamica lo stato di un sistema è definito da un **punto di vista macroscopico**, per mezzo di alcune proprietà che possono rappresentarlo nel suo complesso.

Le grandezze di interesse termodinamico sono:

temperatura, pressione, volume, densità (eventualmente la concentrazione dei singoli elementi chimici, se in un sistema ne sono presenti più d'uno, ecc.)

Chiameremo queste grandezze (T, p, V) **variabili o parametri di stato**.



Le grandezze termodinamiche (p, V, T) non sono indipendenti fra loro: i tre parametri di stato di un sistema gassoso sono legati da una relazione che ci permette di determinare uno qualsiasi di essi quando siano noti gli altri due.

Lo stato termodinamico di una certa quantità di gas è completamente definito dai valori di due qualsiasi delle variabili (V, p, T).

Le variabili di stato di un sistema possono essere misurate solo se esso si trova in uno stato di *equilibrio termodinamico*, cioè in una condizione che rimane stazionaria finché non interviene una causa esterna in grado di modificarla.

All'equilibrio termodinamico (p, V, T) hanno gli stessi valori in tutti i punti del sistema e non cambiano nel tempo.

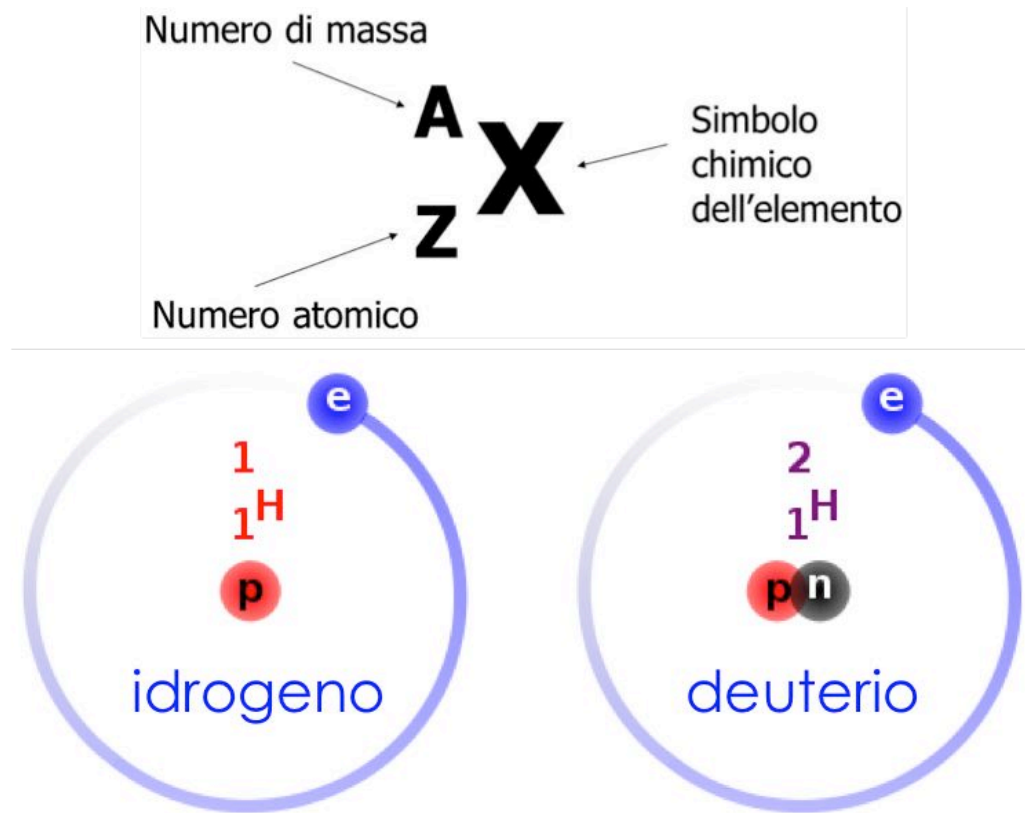
Questo tipo di equilibrio comprende:

- ❖ *l'equilibrio termico*: assenza di scambi termici entro un sistema e con l'ambiente esterno;
- ❖ *l'equilibrio meccanico*: non esistono forze non bilanciate fra gli elementi del sistema e fra il sistema e l'ambiente;
- ❖ *l'equilibrio chimico*: la struttura interna del sistema non è soggetta a reazioni chimiche o a cambiamenti di fase.

La termodinamica studia quelle trasformazioni che portano un sistema da uno stato di equilibrio a un altro stato di equilibrio. In caso contrario non si potrebbero assegnare, per mezzo di misure, valori ben definiti a tutti i parametri di stato del sistema.

PRINCIPIO DI AVOGADRO

Ciò che distingue gli atomi dei diversi elementi, insieme al *numero atomico* Z (numero di protoni presenti nel nucleo), è il *numero di massa* $A=Z+N$ (numero totale di protoni e neutroni nel nucleo).

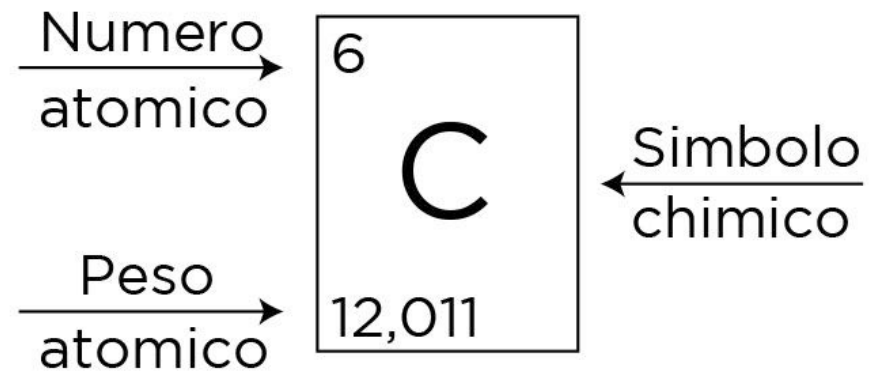


Diversi *isotopi* dello stesso elemento hanno uguale numero atomico ma diversa massa, poiché i loro nuclei differiscono per il numero di neutroni.

La massa di un atomo di idrogeno è dell'ordine di 10^{-27} kg; per non dover operare con numeri così piccoli, e confrontare le varie masse atomiche degli elementi, è più pratico utilizzare *l'unità di massa atomica (simbolo u)*, definita come:

la dodicesima parte della massa dell'isotopo 12 del carbonio (carbonio-12, il cui nucleo contiene 6 protoni e 6 neutroni), posta, per convenzione, esattamente uguale a 12 u.

$$1u \approx 1,66 \times 10^{-27} \text{ kg}$$



Esempio - Peso atomico del Pb è 207: significa che la sua massa è 207 volte più grande di quella della dodicesima parte della massa dell'isotopo del carbonio-12.

Esempio – Prendiamo il composto $C_{12}H_{22}O_{11}$ (zucchero). La sua massa molecolare è la somma delle masse atomiche di tutti gli atomi presenti nella molecola:

$$12(12u) + 22u + 11(16u) = 342u$$

Per ottenere la massa di un atomo (o di una molecola) in kg occorre moltiplicare il suo peso atomico (o molecolare) per la massa della dodicesima parte dell'atomo di carbonio-12.

Per lo studio dei gas, è utile esprimere la quantità di materia in termini di numero di molecole o di atomi, piuttosto che assegnando la massa. Per tale scopo si usa la **mole**:

La mole e il numero di Avogadro

Una mole (mol) è la quantità di materia che contiene tante particelle (atomi, molecole) quanti sono gli atomi presenti in 12 grammi dell'isotopo carbonio-12. Il numero di particelle per mole, detto numero di Avogadro, è:

$$\mathbf{N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}}$$

L'importanza del numero di Avogadro sta nella seguente proprietà: *una quantità di qualsiasi sostanza, tale che la misura in grammi della sua massa sia uguale al numero che esprime la massa atomica o molecolare della sostanza, contiene sempre lo stesso numero N_A , di atomi o di molecole.*

Esempio - 1 g di idrogeno atomico (H), di massa atomica 1 u, contiene N_A atomi di idrogeno; allo stesso modo, 32 g di ossigeno molecolare (O_2), di massa molecolare $2(16 \text{ u})=32\text{u}$, contiene N_A molecole di ossigeno. Possiamo anche affermare che una mole di CaCl_2 (cloruro di calcio), di massa molecolare $40\text{u} + 2(35\text{u})=110\text{u}$, ha una massa di 110g.

Calcolo mole

Il numero n di moli di una sostanza si calcola come il rapporto fra la massa complessiva della sostanza, espressa in grammi, e la sua massa molecolare espressa in g/mol (chiameremo *massa per mole*):

$$n(\text{mol}) = \frac{\text{massa(g)}}{\text{massa per mole(g / mol)}}$$

Il nome di Avogadro è legato anche al seguente principio (1811) fondamentale della fisica e della chimica dei gas:

PRINCIPIO DI AVOGADRO

Volumi uguali di gas diversi, nelle stesse condizioni di temperatura e di pressione, contengono lo stesso numero di molecole. Inversamente, uno stesso numero di molecole di gas, di qualunque specie, nelle stesse condizioni di temperatura e di pressione, occupa lo stesso volume.

Esempio - Il volume di una mole di gas (per esempio 2 g di H_2 , 32 g di O_2 , 44 g di CO_2) in condizioni normali, cioè alla temperatura di 0 °C e alla pressione di 1 atm, è pari a 22,4 litri (*volume molare*).

LE TRASFORMAZIONI DEI GAS

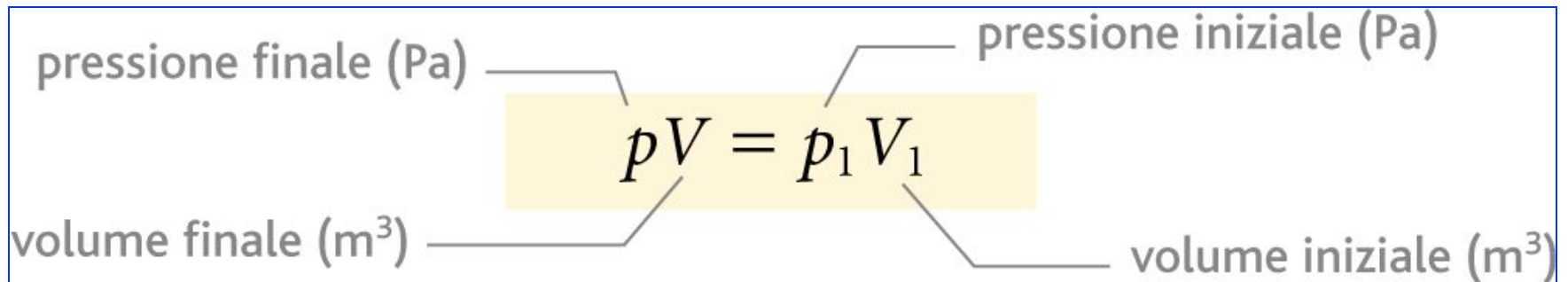
A differenza dei liquidi, i gas sono facilmente comprimibili, per cui, a una temperatura assegnata, il volume da essi occupato dipende dalla pressione agente.

La legge è la seguente:

LEGGE DI BOYLE-MARIOTTE

Il volume occupato da un gas a temperatura costante è inversamente proporzionale alla pressione:

$$p \cdot V = \text{costante} \quad \text{con } t = \text{costante}$$

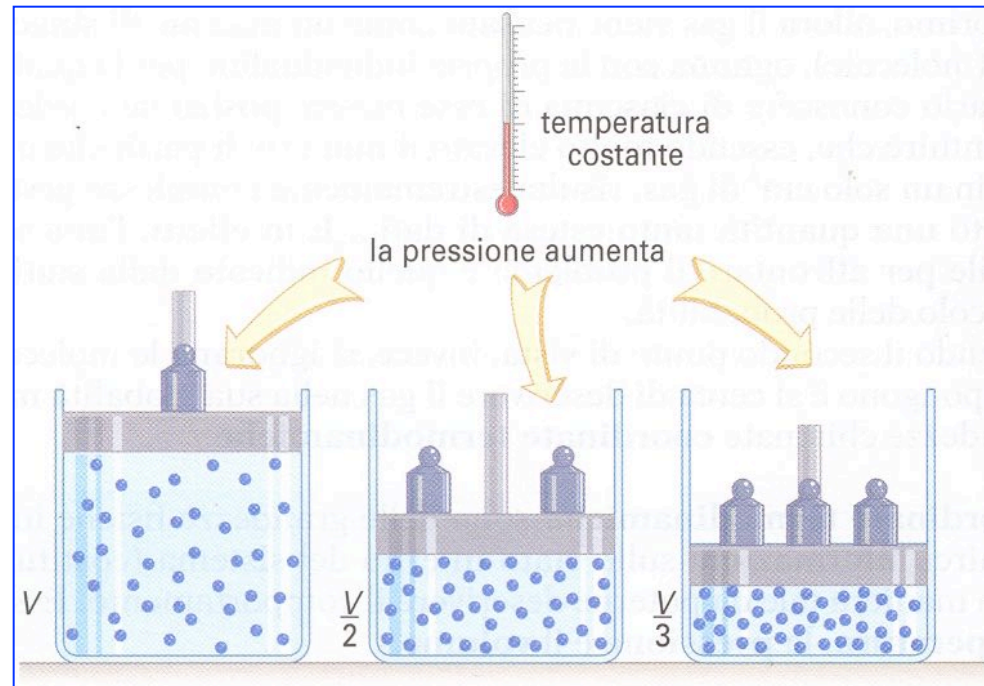


The diagram shows the equation $pV = p_1 V_1$ centered within a yellow rectangular box. Four labels with leader lines point to the variables in the equation: 'pressione finale (Pa)' points to 'p', 'pressione iniziale (Pa)' points to 'p₁', 'volume finale (m³)' points to 'V', and 'volume iniziale (m³)' points to 'V₁'.

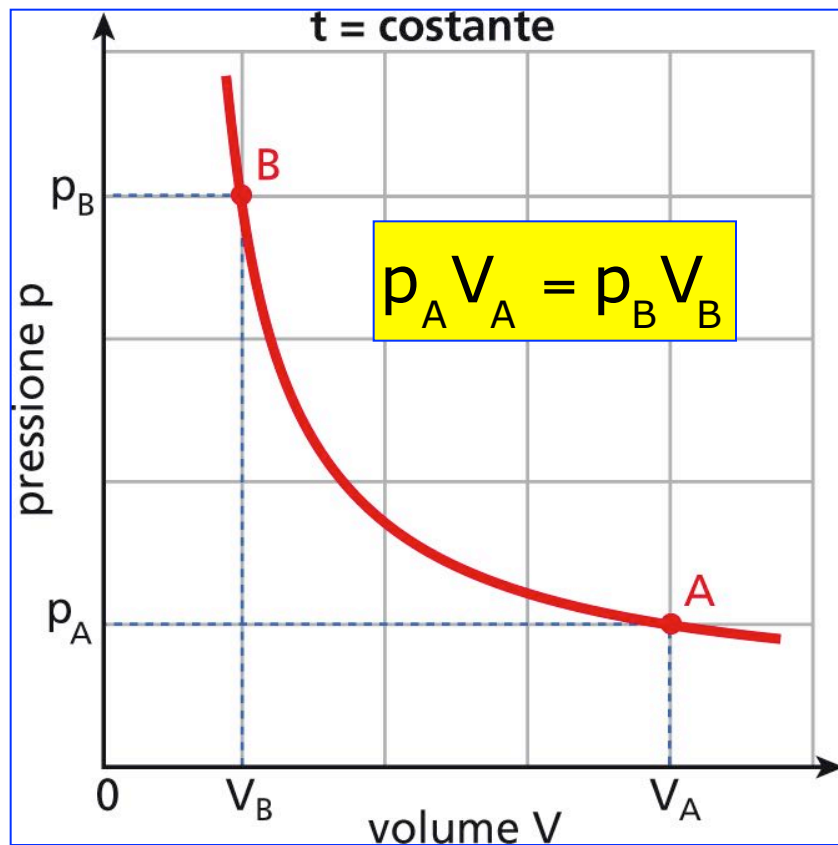
$$pV = p_1 V_1$$

Per verificare sperimentalmente tale relazione, poniamo il gas in un cilindro graduato e sottoponiamolo ad una pressione via via variabile. Quello che si nota è che all'aumentare della pressione il volume diminuisce.

Ma in che modo
diminuisce?



Diminuisce in maniera
inversamente proporzionale
alla pressione.



Il piano (p,V) utilizzato per la rappresentazione degli stati di equilibrio di un gas, è detto *piano di Clapeyron*.

I risultati sperimentali giacciono su un ramo di iperbole equilatera che prende il nome di **curva isoterma**.

Quando un sistema passa da uno stato a un altro, si dice che si è eseguita una *trasformazione*. In questo caso abbiamo descritto una **trasformazione isoterma**, cioè realizzata a temperatura costante, fra stati di equilibrio.

Esaminiamo come varia il volume di un gas al variare della temperatura, mantenendo costante la pressione.

La legge è la seguente:

PRIMA LEGGE DI GAY-LUSSAC

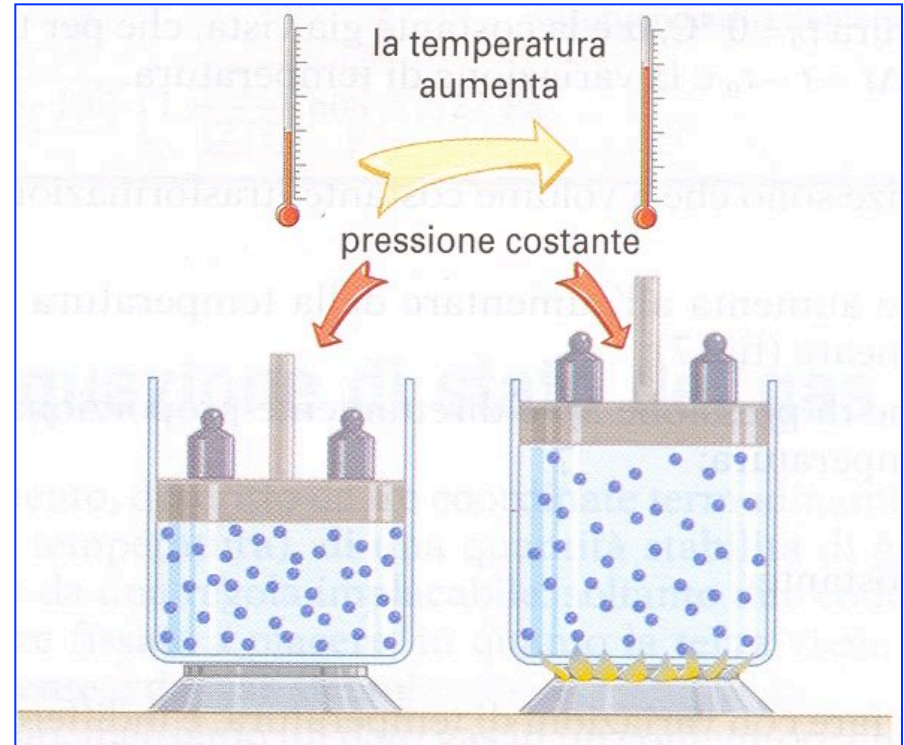
In tutti i gas, mantenendo costante la pressione, il volume varia linearmente con la temperatura.

The diagram shows the equation $V = V_0(1 + \alpha t)$ with labels pointing to its components:

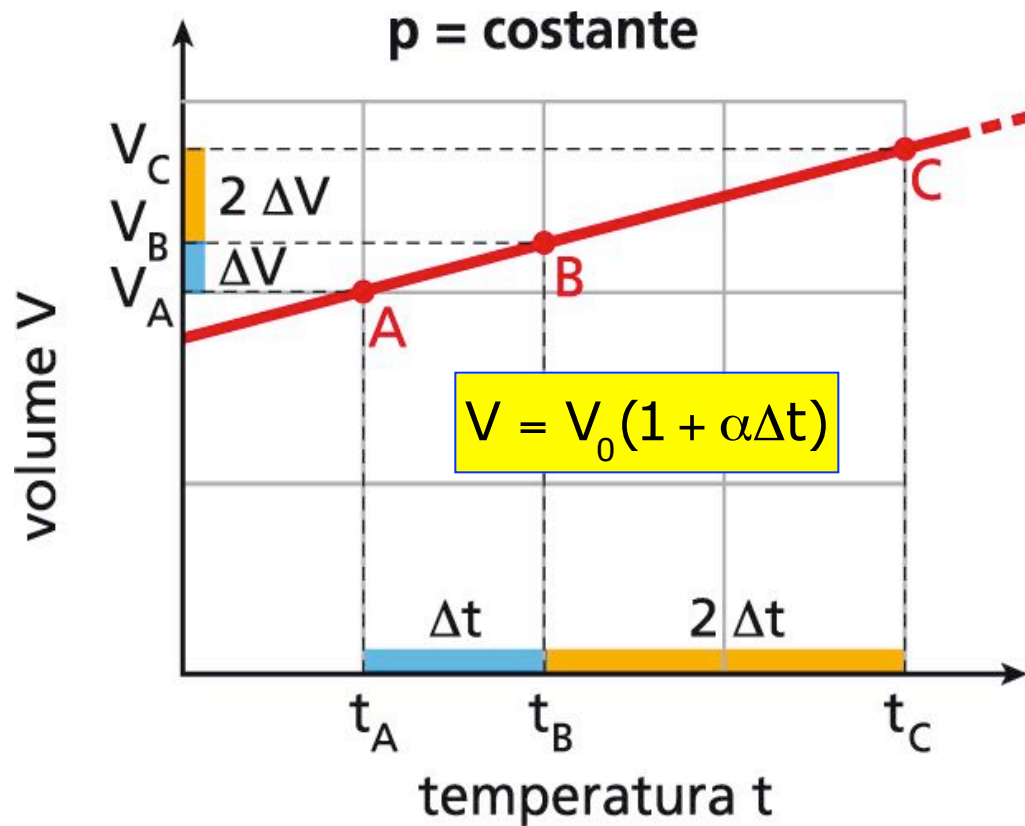
- V : volume a temperatura t (m^3)
- V_0 : volume a 0°C (m^3)
- α : coefficiente di dilatazione volumica ($^\circ\text{C}^{-1}$)
 $\alpha = 1/273$ uguale per tutti i gas
- t : temperatura ($^\circ\text{C}$)

Verifichiamola sperimentalmente

Riscaldiamo una certa quantità di gas contenuta in un recipiente cilindrico dotato di un pistone mobile. In questo modo, la pressione cui è soggetto il gas è costante (uguale alla pressione atmosferica più la pressione dovuta al peso del pistone).



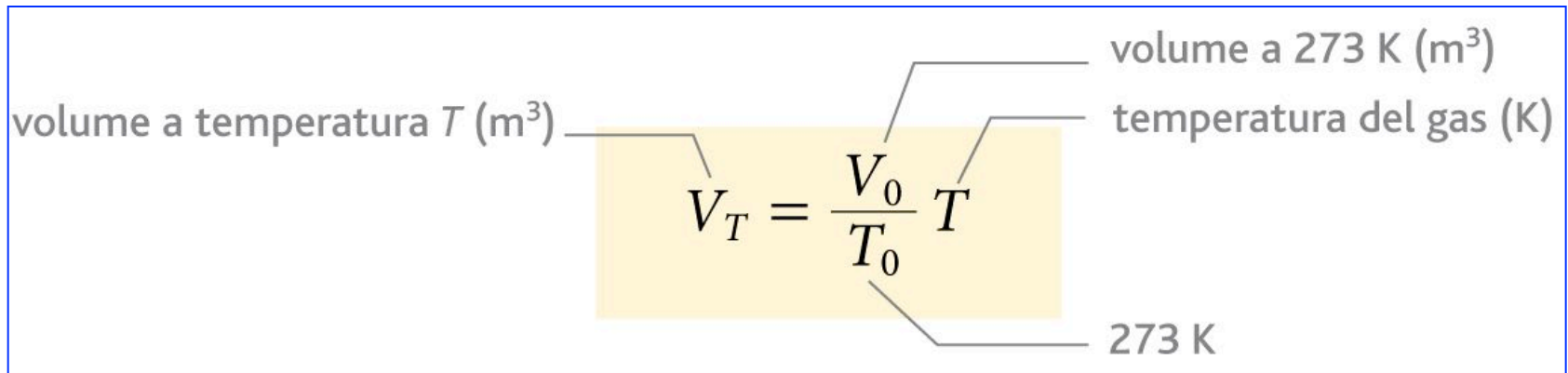
Cosa si osserva?



il volume varia
linearmente con la
temperatura.

La trasformazione descritta si
chiama **trasformazione isobara**.

In funzione della temperatura assoluta T , la legge assume la forma:



The diagram shows the equation $V_T = \frac{V_0}{T_0} T$ centered within a yellow rectangular box. Four labels with leader lines point to specific parts of the equation: 'volume a temperatura T (m^3)' points to V_T ; 'volume a 273 K (m^3)' points to V_0 ; 'temperatura del gas (K)' points to T ; and '273 K' points to T_0 .

$$V_T = \frac{V_0}{T_0} T$$

Il volume occupato da un gas, mantenuto a pressione costante, è direttamente proporzionale alla sua temperatura assoluta.

La seconda legge di Gay-Lussac, esprime come varia la pressione di un gas al variare della temperatura, mantenendo costante il volume.

SECONDA LEGGE DI GAY-LUSSAC

In tutti i gas, mantenendo costante il volume, la pressione varia linearmente con la temperatura.

pressione a temperatura t (Pa)

$\alpha = 1/273$ uguale per tutti i gas

$$p = p_0(1 + \alpha t)$$

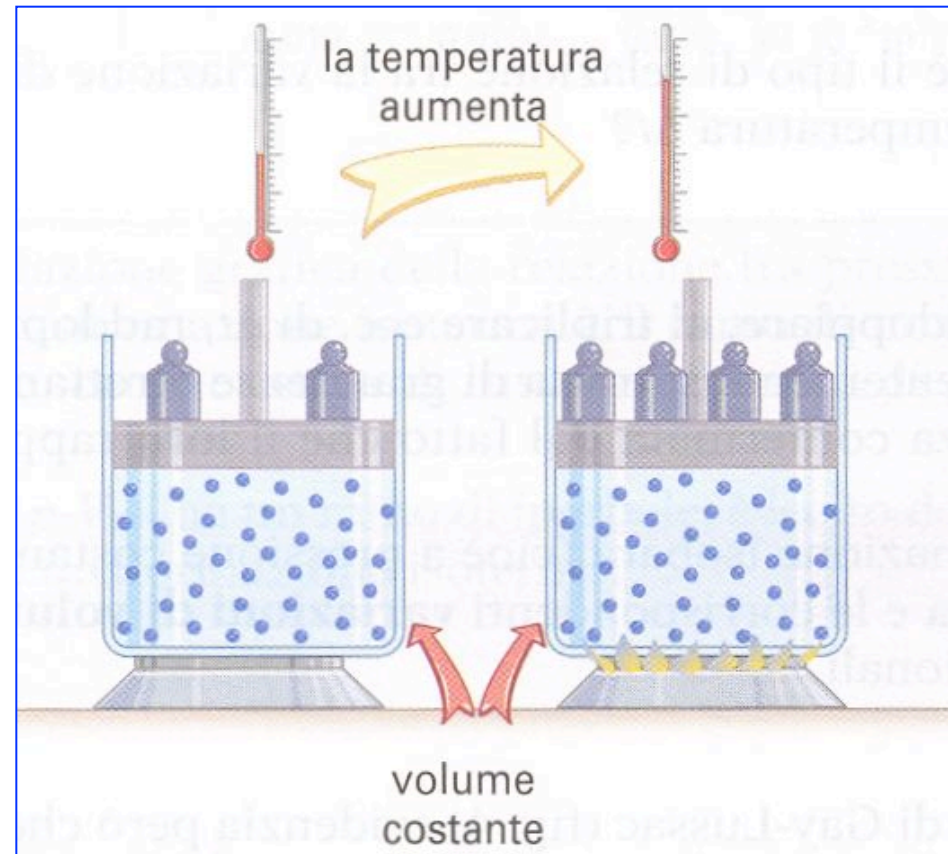
pressione a 0 °C (Pa)

coefficiente di dilatazione volumica (°C⁻¹)

temperatura (°C)

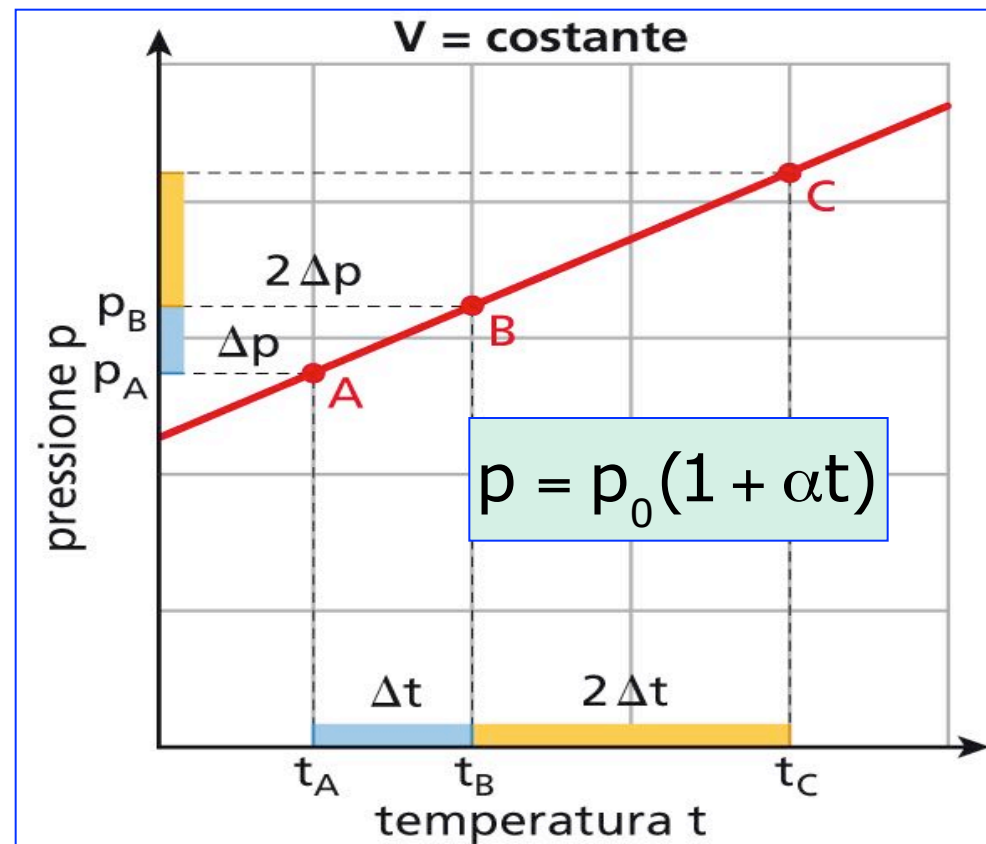
Verifichiamola sperimentalmente

All'aumentare della temperatura, perché il volume del gas possa rimanere costante, si deve aumentare la pressione, ad esempio appoggiando sul pistone una serie di pesi uguali. Dal numero dei pesi via via aggiunti si determina la pressione al variare della temperatura.



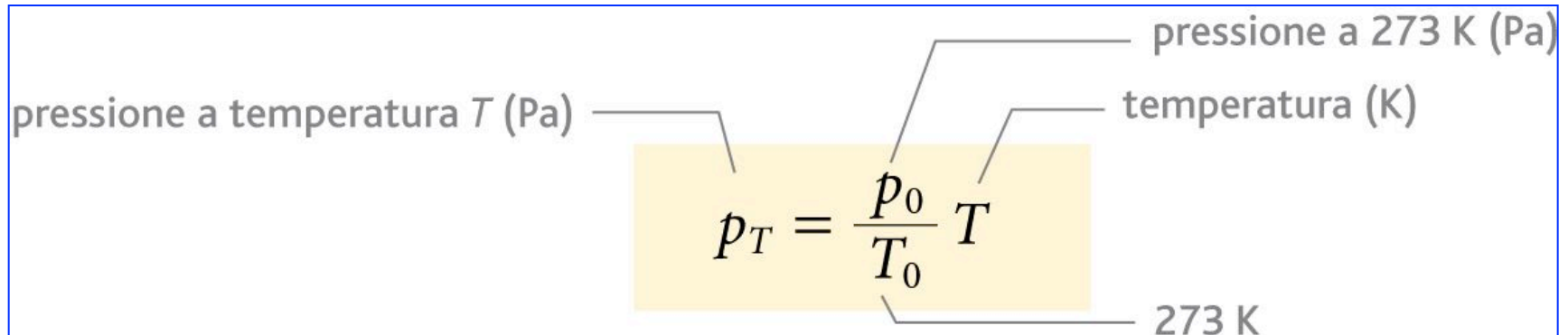
Cosa si osserva?

La pressione varia linearmente con la temperatura.



La trasformazione descritta si chiama **trasformazione isocora**.

In funzione della temperatura assoluta T , la legge assume la forma:

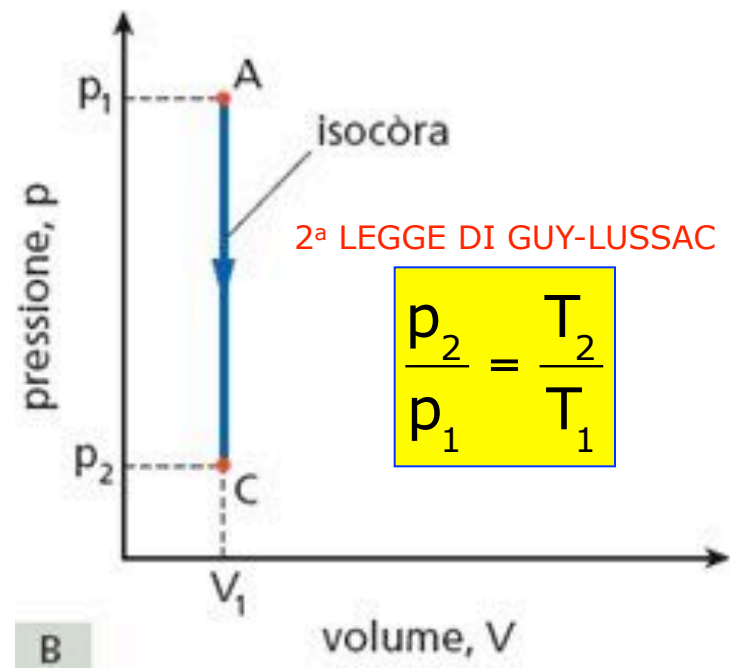
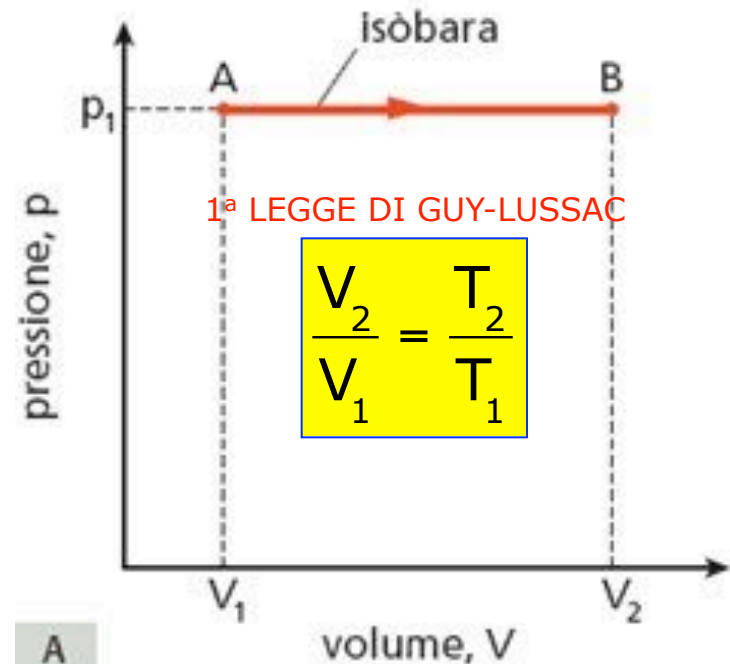
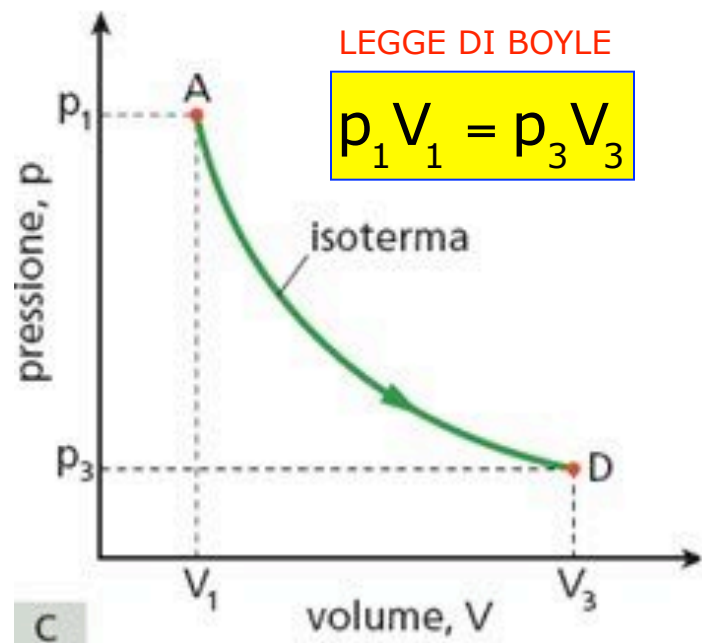


The diagram shows the equation $p_T = \frac{p_0}{T_0} T$ centered within a yellow rectangular box. Four labels with leader lines point to specific parts of the equation: 'pressione a temperatura T (Pa)' points to p_T ; 'pressione a 273 K (Pa)' points to p_0 ; 'temperatura (K)' points to T ; and '273 K' points to T_0 .

$$p_T = \frac{p_0}{T_0} T$$

La pressione di un gas, mantenuto a volume costante, è direttamente proporzionale alla sua temperatura assoluta.

Nel *piano di Clapeyron* (p, V) le tre trasformazioni sono rappresentate nel seguente modo:



LA LEGGE DEI GAS PERFETTI

Un gas che soddisfa esattamente la legge di Boyle e le due leggi di Gay-Lussac, qualunque siano le condizioni di pressione e di temperatura, prende il nome di *gas perfetto, o gas ideale*.

In natura non esiste un gas perfetto, però alcuni gas, come l'idrogeno, l'elio, ecc., si avvicinano, per intervalli molto ampi di pressione e temperatura, al comportamento di un gas perfetto.

In fisica si utilizzano modelli ideali per studiare sistemi e fenomeni che, affrontati direttamente, presentano notevoli difficoltà.

L'introduzione del concetto di gas perfetto ci permette di trattare in modo più semplice [la teoria dei gas](#), cioè prima si studiano le proprietà di questo sistema ideale e successivamente si vede quanti dei risultati e sotto quali condizioni possono essere estesi ai gas reali.

Le relazioni fra (p, V, T) di un gas perfetto sono state ottenute sperimentalmente mantenendo costante uno dei tre parametri e facendo variare gli altri due.

Poiché i gas possono subire certe trasformazioni termodinamiche in cui nessuno dei parametri rimane costante, è utile combinare le tre leggi di Boyle e Gay-Lussac in un'unica relazione generale:

EQUAZIONE DI STATO DEI GAS PERFETTI

Il prodotto fra la pressione p di un gas perfetto e il volume V da esso occupato è direttamente proporzionale alla temperatura assoluta T e al numero n di moli del gas:

$$pV = nRT$$

dove $R = 8,31 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ è la costante universale dei gas.

L'equazione di stato sintetizza le tre leggi dei gas, in quanto da essa è possibile ricavarle come casi particolari.

Talvolta può essere conveniente esprimere la costante R in unità di misura diverse da quelle del Sistema Internazionale. Utilizzando gli appropriati fattori di conversione, si trova:

$$R = 0,0821 \text{ l}\cdot\text{atm/mol}\cdot\text{K} = 1,99 \text{ cal/mol}\cdot\text{K}$$

L'equazione di stato dei gas perfetti può essere scritta in forma equivalente considerando che il numero n di moli è dato dal rapporto N/N_A fra il numero N di molecole del gas e il numero di Avogadro:

$$pV = \frac{N}{N_A} RT$$

Introduciamo ora una nuova costante universale k_B , chiamata **costante di Boltzmann**, uguale per tutti i gas e definita come:

$$k_B = \frac{R}{N_A} = \frac{8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}{6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$$

Utilizzando questa costante, l'equazione di stato dei gas perfetti può anche essere scritta come:

$$pV = Nk_B T$$

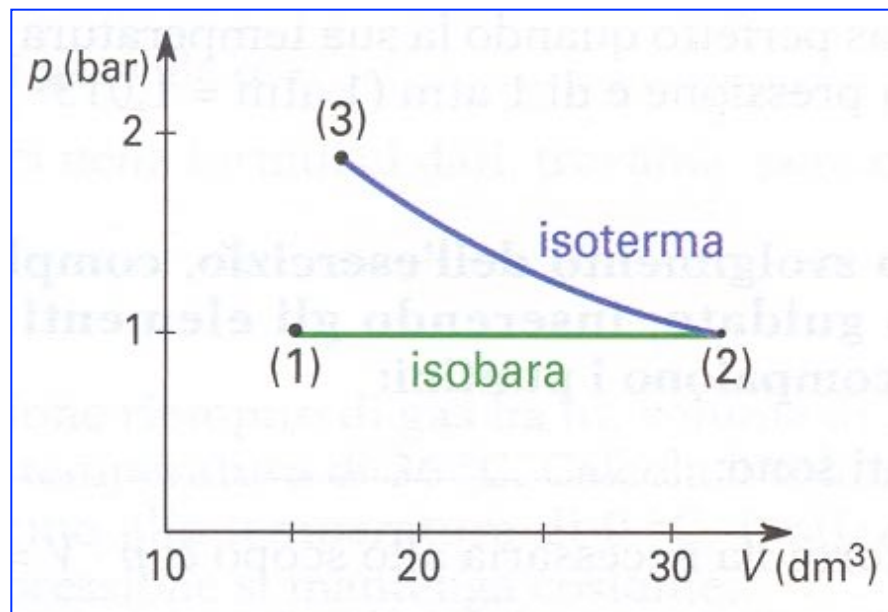
Esercizi

0,6 moli di un gas perfetto vengono riscaldate isobaricamente a 1 bar ($1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$), subendo così una variazione di volume da $14,96 \text{ dm}^3$ ad un certo volume finale con una variazione di temperatura pari a 350 K . Sapendo che poi il gas viene compresso isotermicamente fino a 17 dm^3 , calcolare la pressione finale.

Riportiamo sul grafico (p, V) le due trasformazioni a cui il gas è sottoposto:

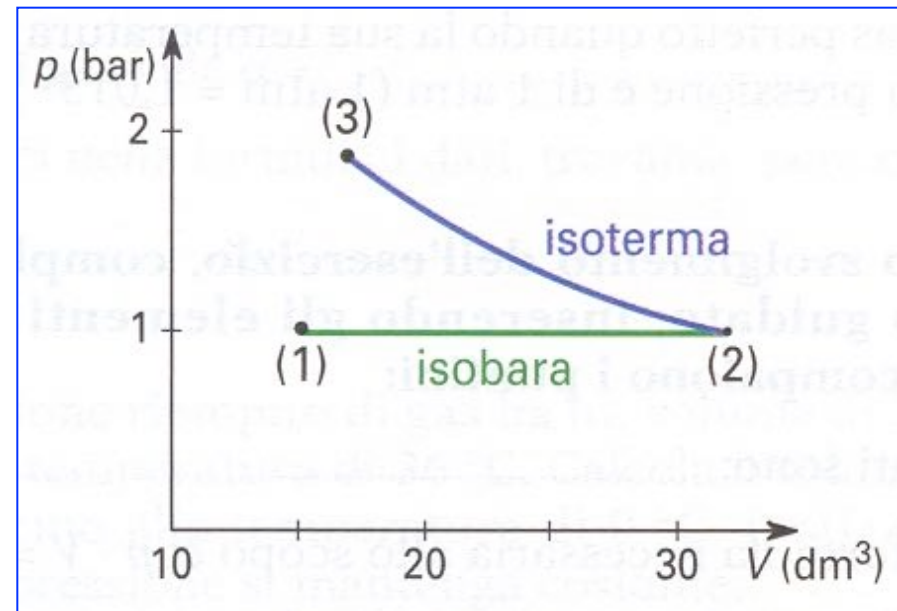
Il gas passa dallo stato (1) allo stato (2) subendo una trasformazione isobarica:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{T_2}{T_1}$$



Dalla legge dei gas perfetti ricaviamo il valore della temperatura T_1 nello stato (1):

$$p_1 V_1 = nRT_1$$
$$T_1 = \frac{p_1 V_1}{nR} = \frac{10^5 \cdot 14,96 \cdot 10^{-3}}{0,6 \cdot 8,31} = 300 \text{ K}$$

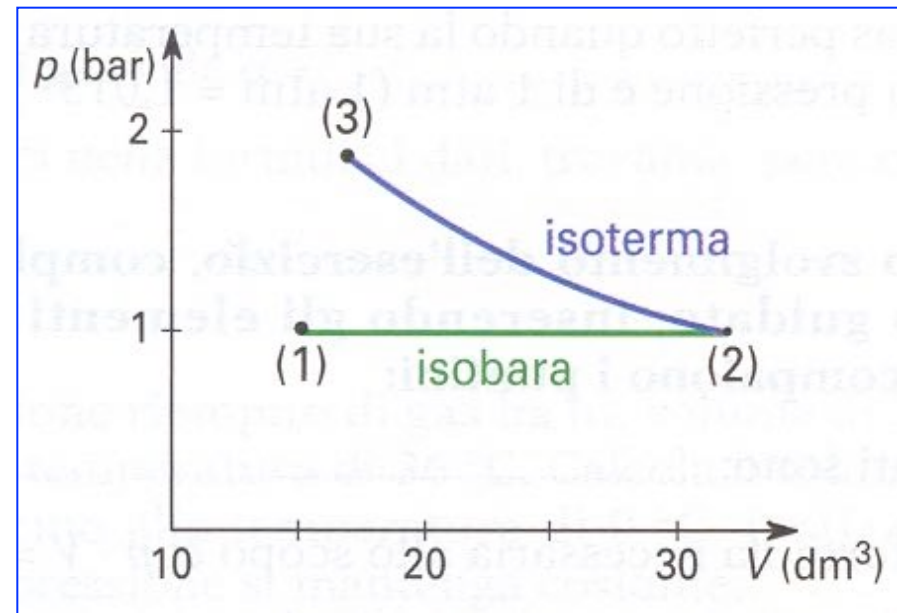


Pertanto, possiamo ricavare il valore del volume nello stato (2):

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{T_2}{T_1} \Rightarrow V_2 = V_1 \cdot \frac{T_2}{T_1} = 14,96 \cdot \frac{650}{300} = 32,41 \text{ dm}^3$$

Il gas passa dallo stato (2) allo stato (3) attraverso una trasformazione isoterma regolata dalla legge:

$$p_2 V_2 = p_3 V_3$$

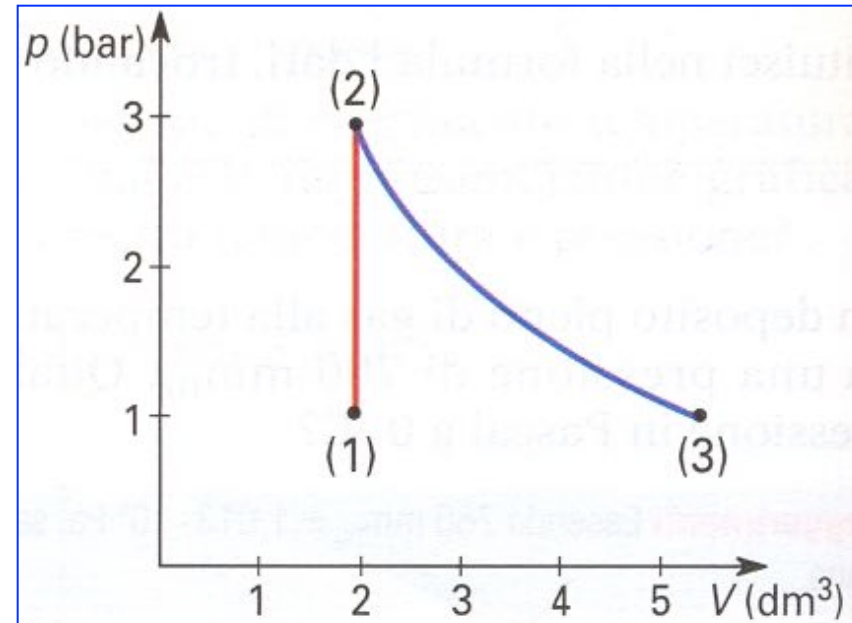


dalla quale possiamo ricavare il valore della pressione finale, come richiesto dal problema, tenendo presente che $p_2 = p_1$:

$$p_3 = p_2 \cdot \frac{V_2}{V_3} = 10^5 \cdot \frac{32,41}{17} = 1,9 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

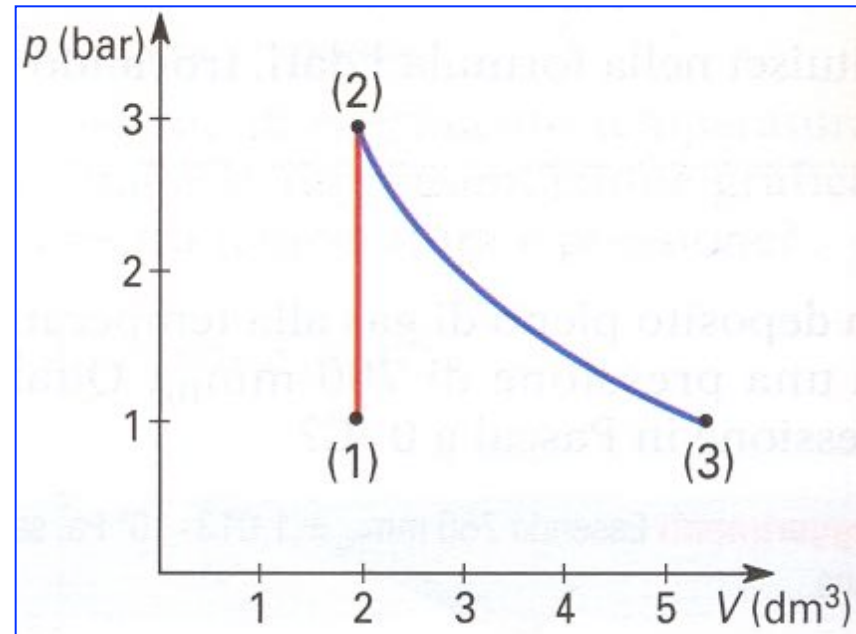
0,07moli di un gas perfetto, alla pressione di 1bar e con un volume di $1,8\text{dm}^3$, vengono riscaldate a volume costante in modo tale che la temperatura aumenta di 600 K. A quel punto il gas viene portato isotermicamente di nuovo alla pressione iniziale. Quanto vale al termine della trasformazione isoterma il volume?

Riportiamo sul grafico (p,V) le due trasformazioni a cui il gas è sottoposto:



Il gas passa dallo stato (1) allo stato (2) subendo una trasformazione isocora ($V=\text{cost}$; $V_1=V_2=1,8 \text{ dm}^3$):

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{T_2}{T_1}$$



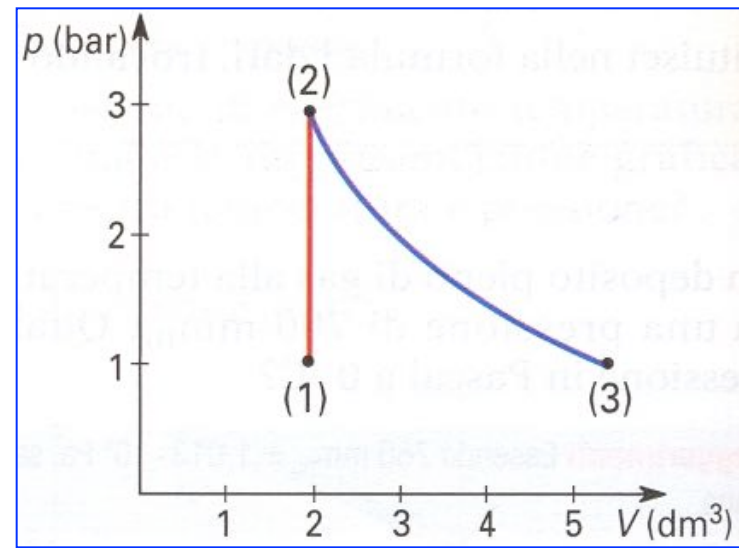
Dalla legge dei gas perfetti ricaviamo il valore della temperatura T_1 nello stato (1):

$$p_1 V_1 = nRT_1 \Rightarrow T_1 = \frac{p_1 V_1}{nR} = \frac{10^5 \cdot 1,8 \cdot 10^{-3}}{0,07 \cdot 8,31} = 310 \text{ K}$$

La temperatura nello stato (2), poiché aumenta di 600 K, sarà $T_2 = 310 + 600 = 910 \text{ K}$.

Con questi dati, la pressione nello stato (2), in base alla legge della trasformazione isocora, è:

$$p_2 = p_1 \cdot \frac{T_2}{T_1} = 10^5 \cdot \frac{910}{310} = 2,9 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$



Infine, il gas passa dallo stato (2) allo stato (3) isotermicamente ($T=\text{cost}$) fino alla pressione iniziale ($p_3=p_1=1$ bar):

$$p_2 V_2 = p_3 V_3$$

dalla quale siamo in grado di ricavare il volume V_3 , come richiesto dal problema:

$$V_3 = V_2 \cdot \frac{p_2}{p_3} = 1,8 \cdot \frac{2,9 \cdot 10^5}{10^5} = 5,3 \text{ dm}^3$$