

Termodinamica

Introduzione

Parleremo di **materia allo stato gassoso** e di grandezze **macroscopiche**, ovvero che interessano e sono misurabili sul sistema nel suo insieme, anche se sono il risultato delle proprietà microscopiche delle singole particelle che compongono questa materia.

Gli atomi e le molecole che formano i solidi sono organizzati in strutture che beneficiano della solidità dei loro legami, mostrando una forma definita e poca comprimibilità. Nei liquidi le particelle hanno legami più deboli, dunque hanno più libertà di movimento, ma sono mantenute vicine alle altre e mostrano ancora poca comprimibilità. Nei gas invece, i legami tra particelle sono debolissimi, tanto che **esse si muovono liberamente nello spazio**, almeno finché incontrano altre particelle e le urtano, oppure incontrano i confini del volume in cui sono contenute, per esempio le pareti del contenitore, e vi urtano contro.

Intuitivamente possiamo **associare la temperatura con l'agitazione termica delle particelle** (ovvero la loro energia cinetica media) e il concetto di **pressione al numero di urti** che le particelle imprimono sulle pareti del contenitore.

Legge dei gas ideali

Un gas è un insieme di molecole che a differenza degli altri stati della materia (solido e liquido) si trovano distribuite in modo più "ampio". Proprio per questo motivo essi non hanno volume proprio e, liberi, tendono ad espandersi occupando tutto lo spazio disponibile, essendo esigue le forze coesive tra molecole ed atomi.

Il sistema è caratterizzato da:

- **grandezze estensive** (V, m, Energia) ovvero additive

- **grandezze intensive** (p, t, densita') ovvero non additive
Per esempio unendo due sistemi i loro Volumi si sommano nel Volume totale, mentre le loro Temperature devono equilibrarsi nella Temperatura del sistema risultante, non si sommano.

Lo stato del sistema è caratterizzato dalle **variabili termodinamiche**:

temperatura
pressione
volume

Consideriamo una quantità fissa di massa allo stato gassoso che subisce delle trasformazioni. Il sistema tenderà a raggiungere naturalmente l'equilibrio meccanico (p-V) e termico (t). Per questa discussione non considereremo altre variabili, né l'equilibrio chimico.

La funzione che lega le tre grandezze p, V, t è detta Equazione di stato. Nel caso di un gas ideale l'equazione di stato è semplice.

Prima di arrivare all'equazione di stato affrontiamo prima alcune leggi. Partiamo da un gas ideale a temperatura costante.

Gas ideale o gas perfetto è un gas costituito da masse puntiformi, (in cui si trascurano le interazioni reciproche tra particelle costituenti e l'attrito interno), in cui comportamento a temperatura costante segue la:

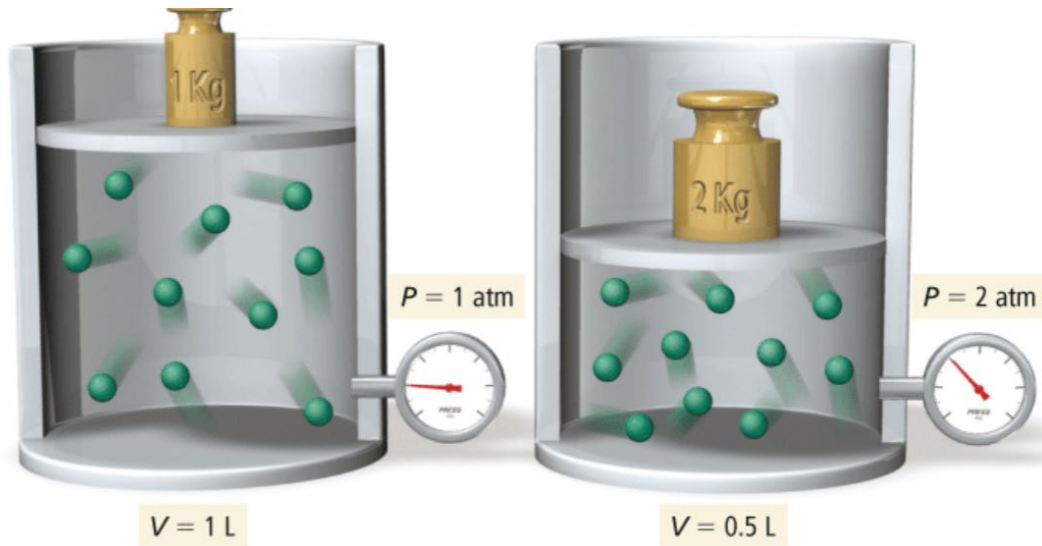
Legge di Boyle-Mariotte:

a temperatura costante il prodotto della pressione per il volume di una certa massa di gas è costante

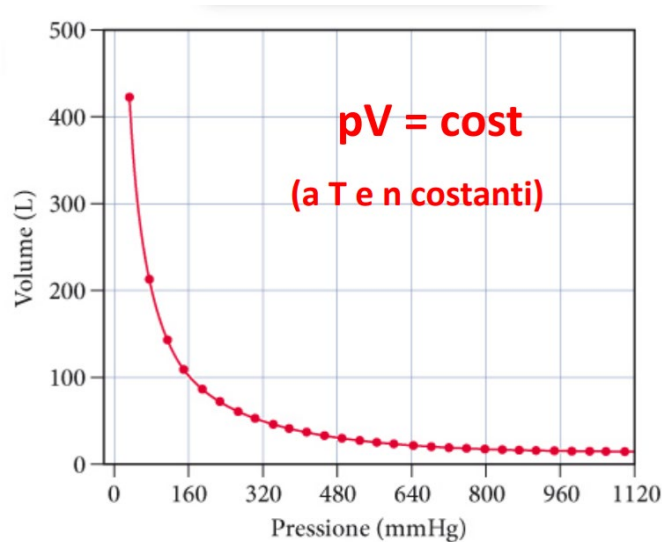
$$p V = \text{costante}$$

Gas come idrogeno, elio, aria a temperature ordinarie seguono la legge di Boyle con precisione superiore all'1% fino a 10 atm.

Intuitivamente, se chiudiamo in un contenitore una certa quantità di gas, magari immergendo il contenitore in acqua corrente per mantenerlo a temperatura costante, e diminuiamo lentamente il volume del contenitore, gli urti delle particelle con le pareti diventano più frequenti e quindi la pressione aumenta.



Se tracciamo la curva su un piano cartesiano che ha V in ordinata e p in ascissa (chiamato piano di Clapeyron) si ottiene che la curva $pV = \text{costante}$ è geometricamente una **iperbole equilatera** e fisicamente un' **isoterma**, ovvero una curva a temperatura costante.



L'unita' di misura della pressione nel sistema internazionale e' il pascal (Pa) ma ne esistono altre nell'uso comune:

$$1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2 = 1 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-2}$$

$$1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ torr}$$

Un esempio pratico di compressione isoterma e' quella dell'aria nei polmoni per un sub. Se prende un respiro di 4 L di aria in superficie e poi scende fino a 5m di profondita' dove la pressione aumenta di 0.5 atm, cosa succede?

$$V_i = 4\text{L}, p_i = 1 \text{ atm}$$

$$p_f = 1.5 \text{ atm}$$

$$V_f = ?$$

$$V_i * P_i = 4\text{L} * 1 \text{ atm} = V_f * p_f \rightarrow V_f = 4\text{L} * 1 \text{ atm} / 1.5 \text{ atm} = 2.67 \text{ L}$$

Cosa succede se un sommozzatore respira 4 L di aria pressurizzata a 10m sott'acqua, dove la pressione e' circa doppia che in superficie, e poi riemerge?

$$V_i = 4\text{L}$$

$$P_i = 2 \text{ atm}$$

$$P_f = 1 \text{ atm}$$

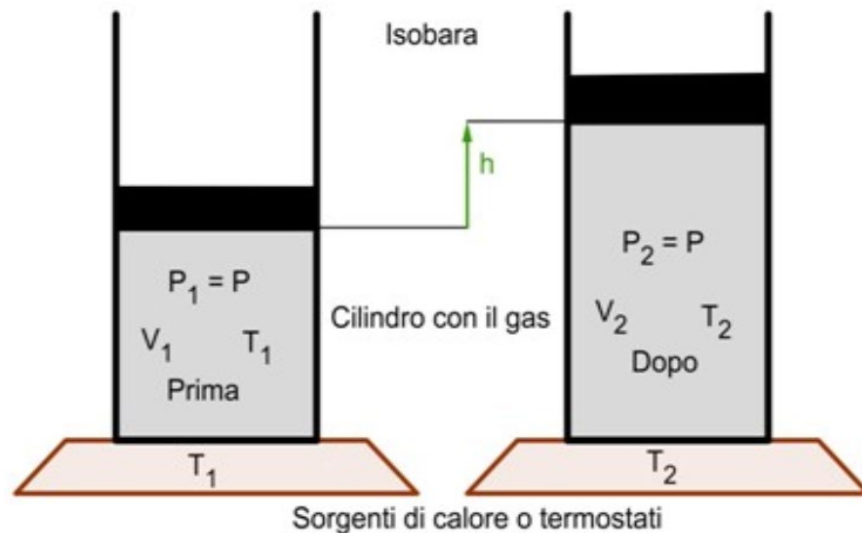
$$V_f = ?$$

T costante

$$pV = \text{costante}$$

$$4\text{L} * 2\text{atm} / 1 \text{ atm} = 8 \text{ L}$$

Fissiamo ora la pressione, prendendo un contenitore con un coperchio che puo' scorrere su e giu' liberamente. La pressione del gas in equilibrio sara' la stessa esercitata dall'esterno sul coperchio. Se ora per esempio riscaldiamo lentamente il sistema il volume occupato dal gas si espandera', mentre la pressione e' sempre la stessa esercitata sul coperchio.



Questa trasformazione in cui il volume di un gas aumenta a pressione costante e' detta isobara ed e' descritta dalla **Legge di Charles-Gay Lussac**:

$$V = V_0 (1 + \beta t)$$

V_0 è il volume occupato a 0°C

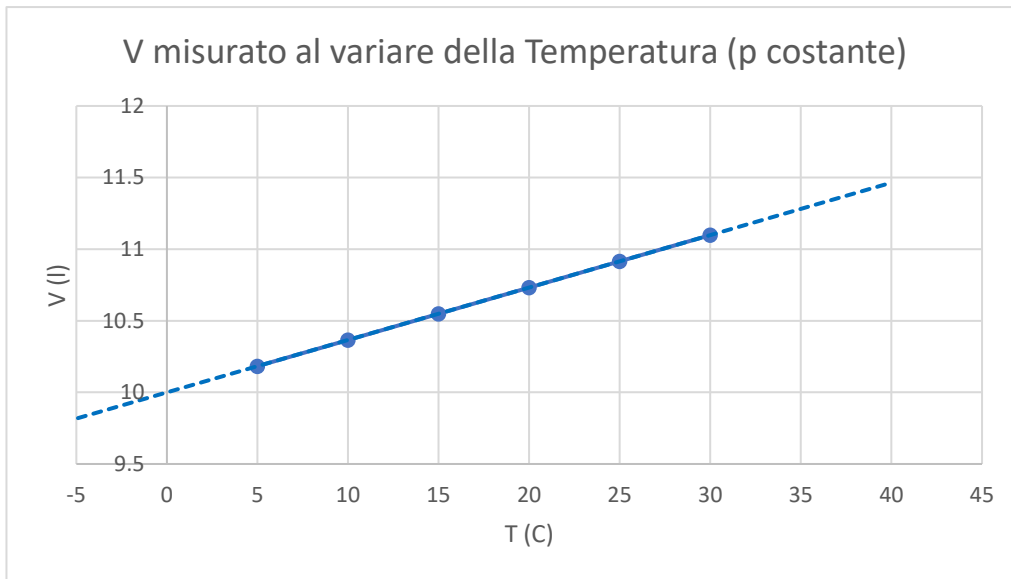
t e' la temperatura, espressa in $^\circ\text{C}$

V e' il volume occupato alla temperatura t

β e' il coefficiente di dilatazione termica del gas, $\beta = 1/273.15$

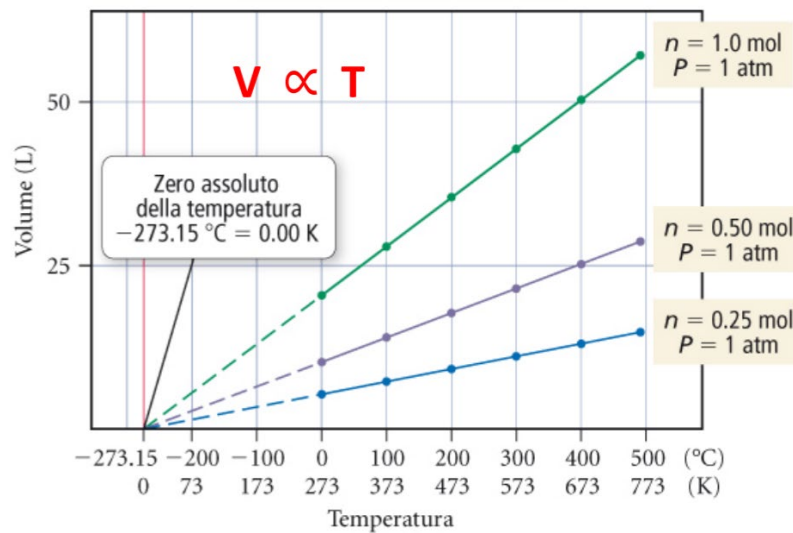
Si dimostra sperimentalmente che β e' in modo approssimato lo stesso per tutti i gas.

Per una certa quantita' di gas a pressione fissata, il volume e' una funzione lineare della temperatura, con pendenza $V_0\beta$ e intercetta V_0



Quindi se aumenta la temperatura, ovvero l'energia cinetica media delle particelle, anche il Volume deve aumentare perche' si mantenga una pressione costante.

A parita' di pressione, per diverse quantita' di gas (particelle), le rette avranno pendenze diverse, ma estrapolandole fino a -273.15°C , tutte raggiungeranno teoricamente un volume nullo.



Se definiamo una nuova Temperatura in modo che $T = t + 273.15$ possiamo dunque riscrivere la legge di Charles-Gay Lussac nella maniera seguente: a pressione costante,

$$V = \beta V_0 T$$

La Temperatura nella nuova definizione e' detta temperatura assoluta e si misura in Kelvin [K], con la convenzione $1 \text{ K} = 1^\circ\text{C}$. Il volume e' dunque direttamente proporzionale alla temperatura assoluta.

Esercizio: prendiamo del gas in un cilindro con pistone scorrevole, che occupa 50 cm^3 alla temperatura di 50°C . Il gas viene raffreddato a pressione costante fino a una temperatura di 10°C . Qual e' il volume occupato alla fine?

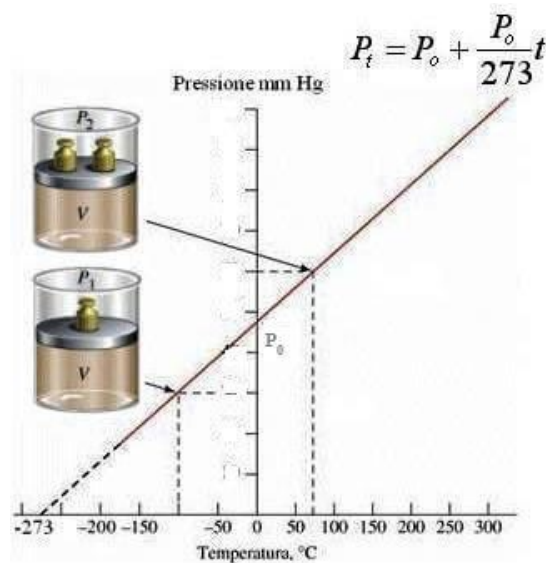
$$T_i = 50 \text{ C} = 273 \text{ K} + 50 \text{ K} = 323 \text{ K}$$

$$T_f = 10\text{C} = 283 \text{ K}$$

$$\begin{aligned} V_i/T_i = V_f/T_f \rightarrow V_f &= V_i * T_f / T_i = 50 \text{ cm}^3 * 283 \text{ K} / 323 \text{ K} = \\ &= 50 \text{ cm}^3 * 0.88 = 43 \text{ cm}^3 \end{aligned}$$

Siccome per la legge di Boyle abbiamo visto che V e p sono inversamente proporzionali, possiamo immaginare di fare lo stesso esperimento tenendo il volume costante e lasciando variare la pressione in funzione della temperatura, per esempio scaldando il sistema e aggiungendo un peso sul coperchio del contenitore. La pressione aumenta con la temperatura secondo la seguente relazione (p_0 è la pressione del gas a 0°C): $p = p_0 (1 + \beta t)$ sempre con $\beta = 1/273.15$

Di nuovo, riscrivendo la relazione in funzione della temperatura assoluta, otteniamo: $p = \beta p_0 T$



Pensiamo alla pressione della camera d'aria della bicicletta: quando la “gonfiamo” per migliorarne le prestazioni, normalmente ha già occupato tutto il volume disponibile nel copertone, ma dobbiamo comunque aumentare la pressione fino al livello desiderato, per esempio 35 psi (libbre per pollice quadrato! $1 \text{ atm} = 14.6 \text{ psi}$), ovvero 2.4 atm. Se misuriamo questa pressione in una notte fredda, a 0°C ,

come sarà la pressione se durante il giorno la temperatura sale a 30 C?

Pi relativa = 35 psi = 2.4 atm → Pi assoluta = Pi rel. + 1 atm = 3.4 atm
Pf assoluta = cost * Tf = cost * 303 K

cost = 3.4 atm / 273 K = 0.012 atm /K

Pf assoluta = 0.012 atm/K * 303 K = 3.8 atm

Pf relativa = 3.8 atm – 1 atm = 2.8 atm → 41 psi

L'ultima variabile che abbiamo tenuto costante fin'ora ma che entra in gioco nella descrizione del sistema è la quantità di gas considerata, ovvero il numero di particelle che la compongono.

Ci viene in aiuto il **Principio di Avogadro**: volumi di uguali di gas diversi contengono lo stesso numero di particelle (o moli), nelle stesse condizioni di pressione e temperatura. Raddoppiando il volume, si raddoppia il numero di particelle.

Abbiamo dunque derivato intuitivamente le seguenti relazioni di proporzionalità:

- I. La pressione di un gas è inversamente proporzionale al volume occupato: $p \propto 1/V$
- II. Il volume occupato e la pressione sono proporzionali alla temperatura del gas: $V \propto T$, $p \propto T$
- III. Il volume occupato è proporzionale al numero di moli che compongono la massa di gas considerato: $V \propto n$

La legge dei gas perfetti si ottiene combinando le leggi:

legge di Boyle-Mariotte

legge di Charles-Gay Lussac

legge (o principio) di Avogadro