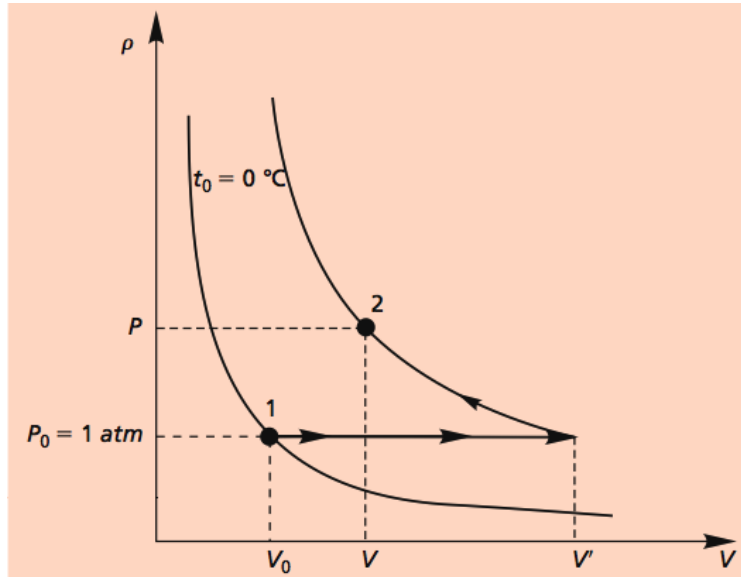


Legge dei gas perfetti.

Immaginiamo di voler passare da uno **stato 1** ad uno **stato 2** con un processo a due fasi:

Stato iniziale: $p_0, V_0, t_0 = 0^\circ \text{C}$, stato finale: p, V, t



Fase 1): **isobara**

gas riscaldato a temperatura t a pressione costante

$$p_0, V_0, t_0 \rightarrow p_0, V', t$$

per legge di Charles-Gay Lussac:

$$V' = V_0 (1 + \beta t)$$

Fase 2): **isoterma**

gas, a temperatura costante t , varia la pressione da p_0 a p

$$p_0, V', t \rightarrow p, V, t$$

per la legge di Boyle:

$$p V = p_0 V' = p_0 V_0 (1 + \beta t)$$

| Variabile | Trasformazione isobara | | Trasformazione isoterma | |
|-------------|------------------------------|----------------|-------------------------|--------|
| | Stato iniziale | Intermedio | Stato intermedio | Finale |
| Temperatura | 0°C | t | t | T |
| Pressione | P ₀ | P ₀ | P ₀ | P |
| Volume | V ₀ | V' | V' | V |
| | V' = V ₀ (1 + αt) | | P ₀ V' = PV | |

Poiche' $\beta = 1/273.15$:

$$p V = p_0 V_0 \left(1 + \frac{t}{273.15} \right) = p_0 V_0 \left(\frac{273.15 + t}{273.15} \right)$$

Avendo introdotto la temperatura assoluta T:

$$T = t + 273.15$$

$$T_0 = t_0 + 273.15 = 273.15 \text{ } ^\circ\text{K}$$

otteniamo

$$p V = \frac{p_0 V_0}{T_0} T$$

Il rapporto $\frac{pV}{T}$ e' **costante** nei gas ideali; T e' in gradi Kelvin

E' dimostrato che 1 mole di gas ideale a temperatura di 0°C e pressione p₀ di 1 atm occupa un volume costante V₀ = 22.4*10⁻³ m³ (1 mole = N₀, numero di Avogadro di molecole)

Se n e' il numero di moli si ha:

$$\frac{pV}{T} = n \frac{p_0 V_0}{T_0} = nR$$

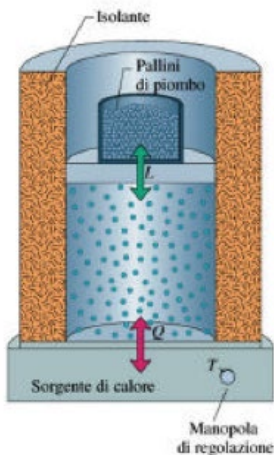
R e' la **costante universale** dei gas

$$R = 8.31 \text{ Pa m}^3 / ^\circ\text{K} = 0.082 \text{ litri atm}/^\circ\text{K}$$

$$\mathbf{P V = n R T}$$

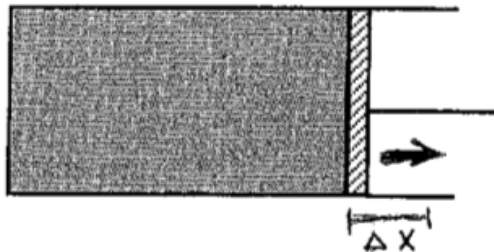
Lavoro di un gas e diagramma pV

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 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 iniziale p_i, V_i, T_i , si porta allo stato finale p_f, V_f, T_f .

Se il pistone si muove di $\Delta x \rightarrow$ il gas aumenta il volume di ΔV



Lavoro del gas

$$\Delta W = F \Delta x = F/A (A \Delta x) = p \Delta V$$

Qui la pressione del gas è la stessa all'inizio e alla fine dell'espansione. In generale p può variare lungo il percorso. Possiamo allora considerare spostamenti infinitesimi, ovvero variazioni di volume infinitesime, in cui p rimane costante.

In questo caso consideriamo il lavoro infinitesimo:

$$dW = p dV$$

Possiamo dunque calcolare il lavoro integrando sul V tra i valori di V iniziale V_1 e finale V_2 .

Lavoro totale e':

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p \, dV$$

Espansione $\rightarrow V_2 > V_1 \rightarrow$ lavoro compiuto del gas e' positivo \rightarrow il gas cede parte dell'energia all'ambiente

Compressione $\rightarrow V_2 < V_1 \rightarrow$ lavoro compiuto sul gas e' negativo \rightarrow il gas acquista energia all'esterno

Per il calcolo del lavoro e quindi dell'integrale $W = \int_{V_1}^{V_2} p \, dV$ si usa l'equazione dei gas perfetti.

L'equazione vale in ogni istante del processo se la variazione di volume o pressione e' quasi-statica (processo reversibile).

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 sia nel suo opposto

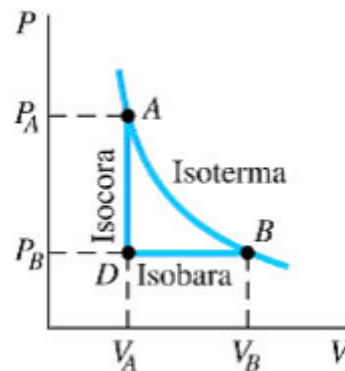
Le trasformazioni reversibili sono descrivibili tramite le **variabili termodinamiche** p, V, T

| | |
|--|--------------------|
| trasformazioni a $p = \text{costante}$: | isobare |
| trasformazioni a $V = \text{costante}$: | isocore |
| trasformazioni a $T = \text{costante}$: | isoterme |
| trasformazioni a $Q = 0$: | adiabatiche |

Trasformazione isobara

Se una trasformazione e' **isobara** il calore scambiato dal sistema con l'esterno avviene a **pressione** costante.

Consideriamo il diagramma pV:



Stato D(p_D, V_D, T_D) → Stato B(p_B, V_B, T_B)

Nell'espansione isobara la curva e' una retta orizzontale.

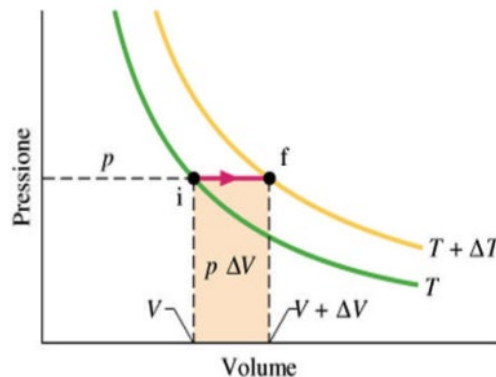
Il gas e' riscaldato a pressione costante

Lavoro nel processo isobaro e':

$$W = p_D \int_{V_D}^{V_B} dV = p_D (V_B - V_D) = nR(T_B - T_D)$$

con $V_D = V_A$ e $p_D = p_B$ nel grafico precedente.

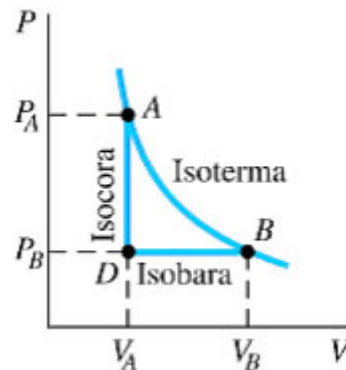
Il lavoro e' equivalente all'area sotto la curva da D a B.



Trasformazione isocora

Se una trasformazione e' **isocora** il calore scambiato dal sistema con l'esterno avviene a **volume** costante.

Consideriamo il diagramma pV



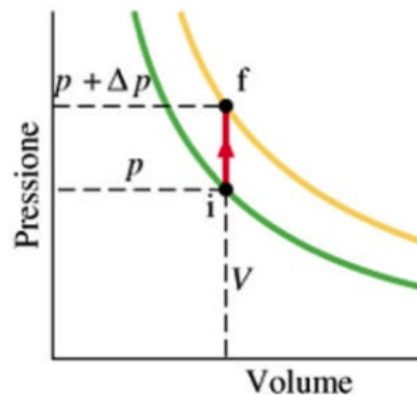
Stato D(p_D, V_D, T_D) → Stato A(p_A, V_A, T_A)

Nel processo isocoro la curva e' una retta verticale.

Il gas e' riscaldato a volume costante:

Lavoro nel processo isocoro e' nullo.

Lavoro da D e A e' nullo perche' non c'e' variazione di volume.

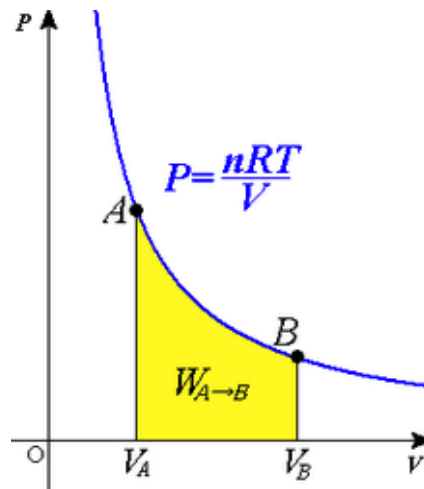


Trasformazione isoterma

Se una trasformazione e' **isoterma** il calore scambiato dal sistema con l'esterno avviene a **temperatura** costante.

Se trasformazione e' **isoterma** il gas e' a temperatura costante:

Stato A(p_A, V_A, T_A) \rightarrow Stato B(p_B, V_B, T_A)



Lavoro in una espansione isoterma:

$$\begin{aligned} W &= \int_{V_A}^{V_B} p dV = \int_{V_A}^{V_B} \frac{nRT_A}{V} dV = \\ &= nRT_A \int_{V_A}^{V_B} \frac{1}{V} dV = nRT_A (\ln V_B - \ln V_A) \end{aligned}$$

Il lavoro e' area sotto isoterma che e' ramo di iperbole equilatera T_1 fra V_1 e V_2

Dal primo principio della termodinamica in una espansione isoterma il calore assorbito non porta a una variazione di energia termica ma il gas subisce espansione, quindi compie lavoro: $Q = W$

Il lavoro NON e' una variabile di stato.

Infatti, come il calore, il lavoro non ammette differenziale esatto, dipende dalla natura della trasformazione.

Il lavoro associato ad un cambiamento di stato dipende dal percorso seguito dal sistema. Non ha senso determinare il contenuto di lavoro di un sistema.

Si puo' andare da un punto di partenza ad un punto di arrivo con diversi percorsi nel digramma pV

Calori specifici nei gas

Il calore specifico c e' la quantita' di calore che serve per cambiare di un 1 K la temperatura di 1kg di sostanza. Visto che stiamo parlando di gas, possiamo esprimere la massa in moli, e riscrivere la definizione di calore cosi':

$$Q = m c \Delta T = \frac{m}{M} M c \Delta T = n C \Delta T$$

dove $C = \frac{m}{n} * c = M * c$ e' il calore specifico molare.

Q e' il calore necessario per cambiare la temperatura di ΔT a n moli.
 C e' il calore specifico molare, ovvero la capacita' termica riferita a una mole di sostanza.

C si misura in $J/(mol*K) = (Pa*m^3)/(mol*K)$

Attenzione: la quantita' di calore richiesta per ottenere lo stesso aumento di temperatura e' diversa a seconda della natura del processo considerato.

Per esempio:

- **Processo isobarico**: aumento di temperatura + aumento di volume
→ parte del calore assorbito va in lavoro di dilatazione.

- **Processo isocorico**: il lavoro e' nullo e tutto il calore utilizzato per variare la temperatura va in aumento dell'energia interna, quindi serve meno calore Q per spostare la temperatura di ΔT

Il **calore specifico** dei gas dipende dunque dal tipo di trasformazione. E' comodo definire due calori specifici: **c_p per trasformazioni isobare**, **c_v per trasformazioni isocore**. Riferendosi alla mole si hanno dunque i calori specifici molari **C_p, C_v** .

Per solidi e liquidi $c_p = c_v = c$ perche' il lavoro speso per dilatazione termica e' trascurabile rispetto il calore assorbito, per i gas non e' cosi'. Vediamo i valori di C_p e C_v per alcuni gas reali.

| Gas | C_p [J/(mol*K)] | C_v [J/(mol*K)] |
|------------------------|-------------------|-------------------|
| <i>Gas monoatomici</i> | | |
| He | 20.8 | 12.5 |
| Ne | 20.8 | 12.5 |
| Ar | 20.8 | 12.5 |
| <i>Gas biatomici</i> | | |
| H ₂ | 28.7 | 20.4 |
| N ₂ | 29.1 | 20.8 |
| O ₂ | 29.2 | 20.9 |
| <i>Gas poliatomici</i> | | |
| Vapore acqueo | 33.3 | 25.0 |

Possiamo cominciare a notare una certa relazione tra questi valori, che deriveremo nel seguito della discussione.

Relazione di Meyer

Dal primo principio della termodinamica, $\Delta U = Q - W$, otteniamo per una trasformazione isocora ($W=0$) per una massa di gas, qui misurata in moli:

$$\Delta U = Q_v = n C_v \Delta T \quad (1)$$

Per una trasformazione isobara risulta:

$$\Delta U = Q_p - W = n C_p \Delta T - p \Delta V \quad (2)$$

Con p costante, differenziando la legge dei gas perfetti:

$$p \Delta V = n R \Delta T \quad (3)$$

Dall'eguaglianza (1) = (2) si ottiene

$$n C_p \Delta T - p \Delta V = n C_v \Delta T$$

e sostituendo come in (3) si ottiene

$$n C_p \Delta T - n C_v \Delta T = n R \Delta T$$

e dunque:

$$C_p - C_v = R$$

detta Relazione di Meyer, che lega il calore specifico molare a pressione e a volume costante nei gas perfetti. R e' la costante universale dei gas, e ricordiamo che vale:

$$R = 8.3 \frac{Pa m^3}{mol K}$$

I valori misurati per i gas reali nella tabella precedente confermano la validita' di questa teoria: la differenza tra C_p e C_v misurati per gas reali "semplici" e' proprio R. Vedremo in seguito come sia possibile calcolare il valore di C_p e C_v a partire dalla teoria cinetica dei gas. Possiamo affrontare a questo punto una trasformazione del quarto tipo: adiabatica (dal greco *adiábatos* 'impenetrabile').

Trasformazione adiabatica

Se una trasformazione e' adiabatica il sistema non scambia calore con l'esterno.

Il sistema e' isolato, non riceve e non cede calore dall'esterno: $Q = 0$. In una **compressione** adiabatica, il sistema si riscalda perche' il lavoro sul gas e' negativo e non viene scambiato calore, quindi passa a un'isoterma con temperatura piu' alta.

Al contrario in un'**espansione** adiabatica, il sistema si raffredda.

Dalla **prima equazione della termodinamica**:

$$\Delta U = Q - W = -W = -p\Delta V$$

Dalla **definizione di energia** interna in un gas ideale:

$$\Delta U = C_v * \Delta T$$

Quindi:

$$-p\Delta V = C_v\Delta T$$

Riscriviamola per variazioni infinitesime:

$$-pdV = C_vdT \quad (1)$$

Separando le variabili e differenziando l'equazione dei gas con $n=1$:

$$pdV + Vdp = RdT$$

da cui:

$$dT = \frac{pdV + Vdp}{R}$$

Sostituendo dT in (1) otteniamo:

$$-pdV = C_v \frac{pdV + Vdp}{R}$$

Definiamo $\gamma = C_p/C_v$. Sappiamo che $\gamma > 1$.

Utilizziamo ora la relazione $C_p - C_v = R$ (Mayer):

$$\frac{R}{C_v} = \frac{C_p - C_v}{C_v} = \gamma - 1$$

Da cui:

$$\frac{C_v}{R} = \frac{1}{\gamma - 1}$$

Che possiamo sostituire finalmente sopra:

$$\begin{aligned} -pdV &= \frac{pdV + Vdp}{\gamma - 1} \\ \gamma pdV &= -Vdp \\ \gamma \frac{dV}{V} &= -\frac{dp}{p} \end{aligned}$$

Integrando tra gli estremi della trasformazione (p_1, V_1) e (p_2, V_2) otteniamo:

$$\gamma \ln(V_2/V_1) = \ln(V_2/V_1)^\gamma = \ln(p_1/p_2)$$

Che e' soddisfatta quando:

$$(V_2/V_1)^\gamma = p_1/p_2$$

Ovvero:

$$p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma$$

Essendo questa relazione valida per qualunque punto intermedio della trasformazione considerata, l'equazione dell'adiabatica diventa:

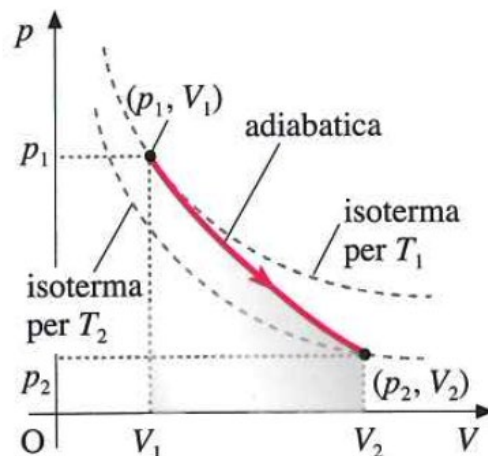
$$pV^\gamma = \text{costante}$$

dove $\gamma = C_p/C_V > 1$.

La curva che descrive una trasformazione adiabatica nel piano di Clapeyron e' indicata in rosso nella prossima figura: e' una curva che attraversa le isoterme passando da una temperatura all'altra, ha una pendenza generalmente maggiore della isoterma.

In particolare la trasformazione da 1 a 2 e' un'espansione adiabatica, che in generale porta a uno stato con una temperatura piu' bassa.

Una compressione adiabatica porta invece a una temperatura piu' alta.



Un esempio di trasformazione adiabatica e' il movimento veloce dei venti che sposta aria a temperature diverse. L'aria scambia calore con il nuovo ambiente molto lentamente. Le espansioni e compressioni adiabatiche possono causare brusche variazioni di temperatura.

Un esempio a noi vicino e' la bora, un vento "catabatico" (ovvero che scende) freddo. Proveniente da zone fredde e elevate del Carso,

discende velocemente verso il mare per gravita' e fenomeni precipitativi con una compressione adiabatica: durante la discesa a quote inferiori si scalda adiabaticamente ma rimane sensibilmente piu' fredda dell'ambiente circostante.

Calcoliamo il lavoro effettuato dal gas per una compressione adiabatica da (p_1, V_1) a (p_2, V_2) .

Dall'equazione delle adiabatiche abbiamo che: $p = p_1 V_1^\gamma / V^\gamma$

Quindi:

$$\begin{aligned} W &= \int_{V_1}^{V_2} p dV = p_1 V_1^\gamma \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^\gamma} = -\frac{p_1 V_1^\gamma}{\gamma - 1} (V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma}) \\ &= -\frac{1}{\gamma - 1} (p_1 V_1^\gamma V_2^{1-\gamma} - p_1 V_1^\gamma V_1^{1-\gamma}) \\ &= -\frac{1}{\gamma - 1} (p_2 V_2 - p_1 V_1) \end{aligned}$$

W effettuato dal gas sara' negativo nel caso di una compressione.