

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:

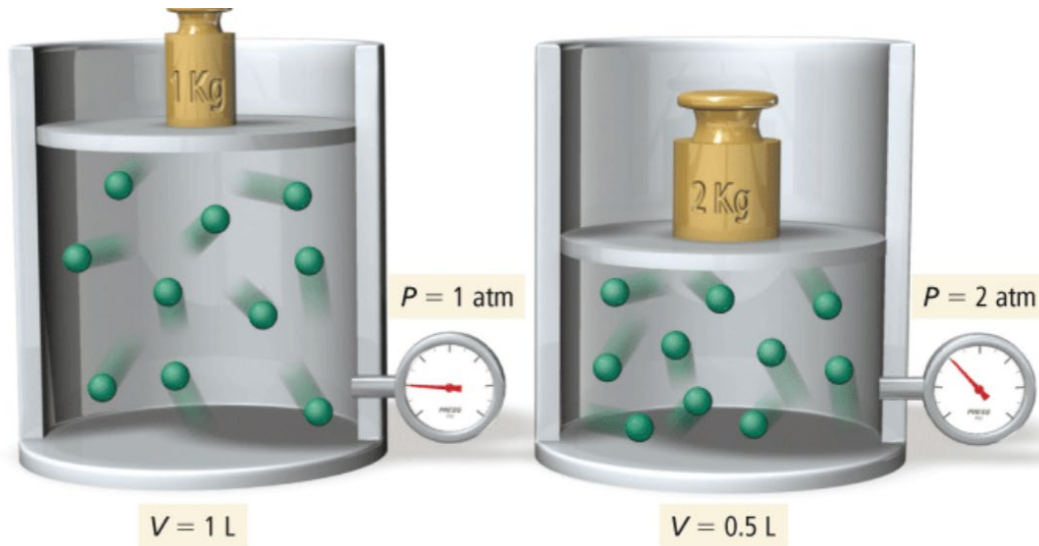
Legge di Boyle-Mariotte:

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

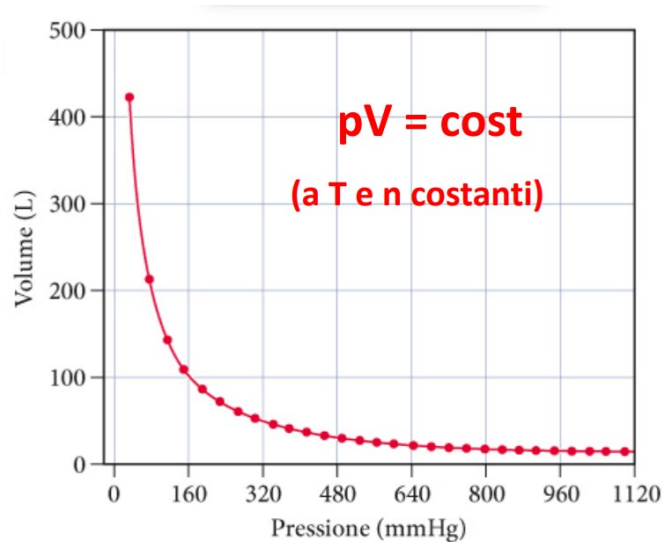
$$p V = \text{costante}$$

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:

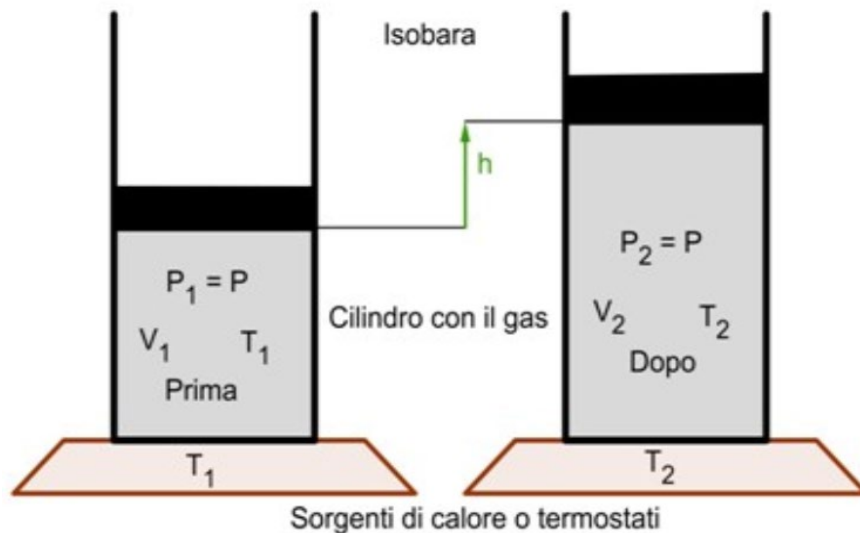
$$1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2 = 1 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-2}$$

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

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?

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?

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

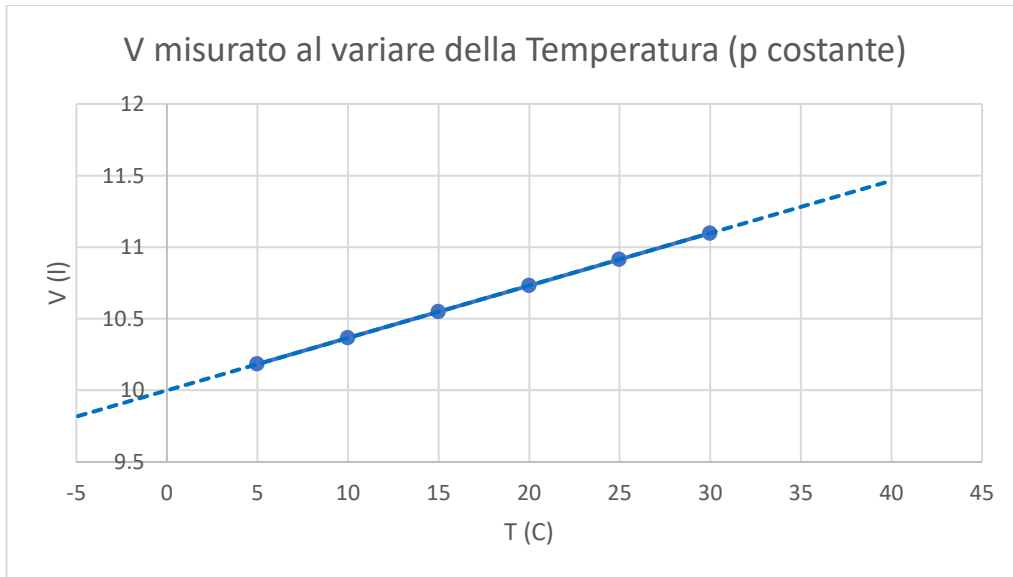
t e' la temperatura, espressa in $^\circ\text{C}$

V e' il volume occupato alla temperatura t

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

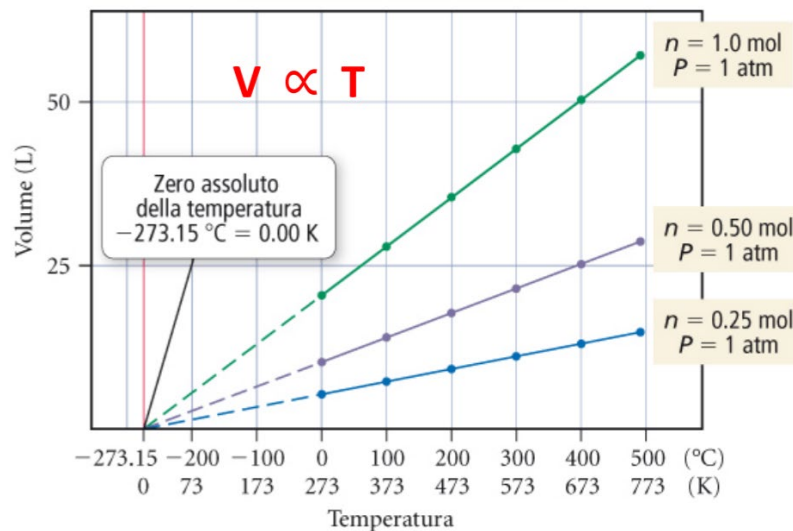
Si dimostra sperimentalmente che β e' in modo approssimato lo stesso per tutti i gas.

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,

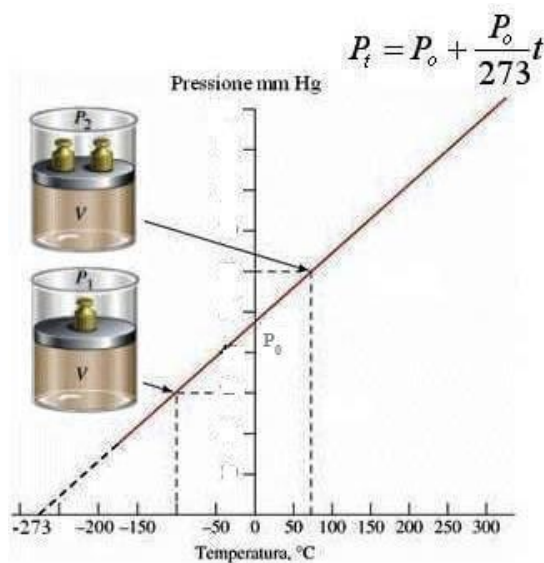
$$V = \beta V_0 T$$

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?

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?

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

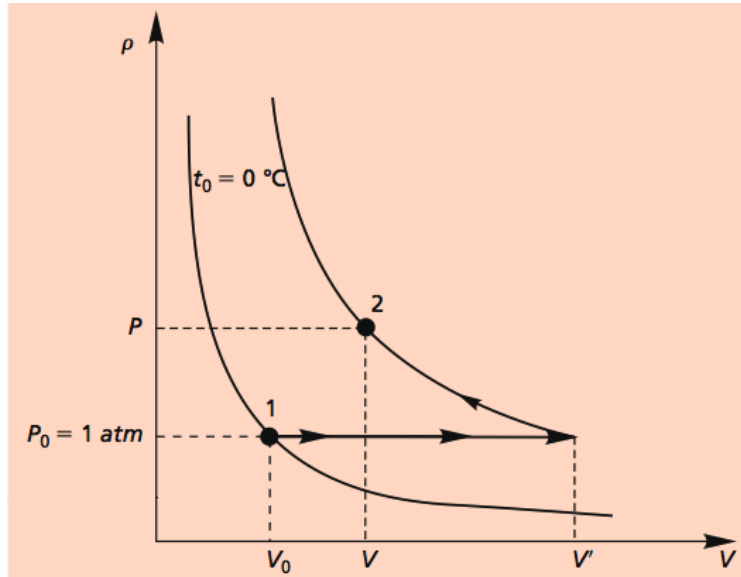
legge di Charles-Gay Lussac

legge (o principio) di Avogadro

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:

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

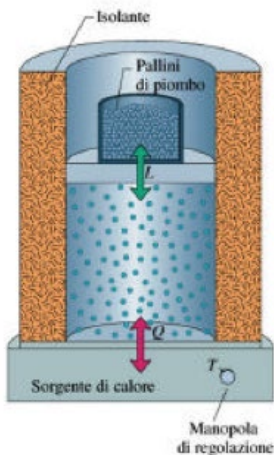
R e' la **costante universale** dei gas

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

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

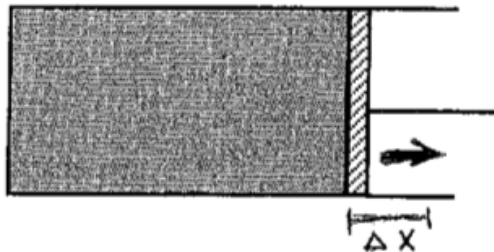
Lavoro di un gas e diagramma pV

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 V1 e finale V2.

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

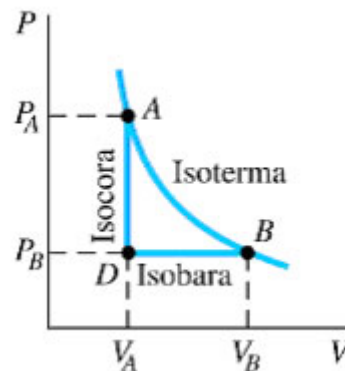
Le trasformazioni reversibili sono descrivibili tramite le **variabili termodinamiche p, V, T**

trasformazioni a p = costante:	isobare
trasformazioni a V = costante :	isocore
trasformazioni a T = 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.

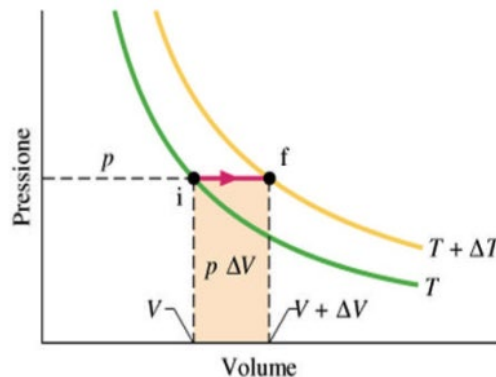
Il gas e' riscaldato a pressione costante

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.

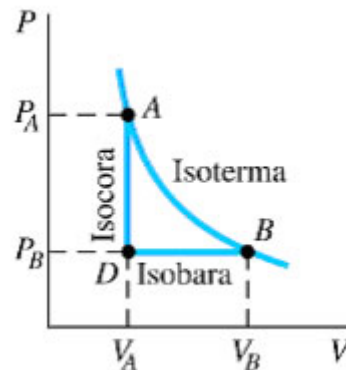
Il lavoro e' equivalente all'area sotto la curva da D a B.



Trasformazione isocora

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

Consideriamo il diagramma pV



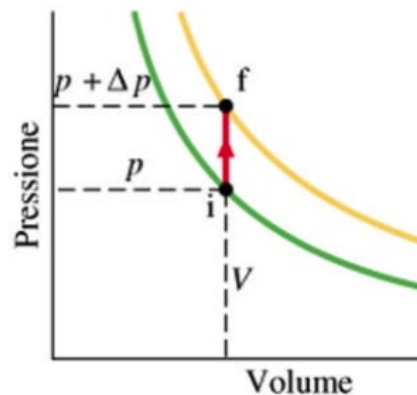
Stato D(p_D, V_D, T_D) \rightarrow Stato A(p_A, V_A, T_A)

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.

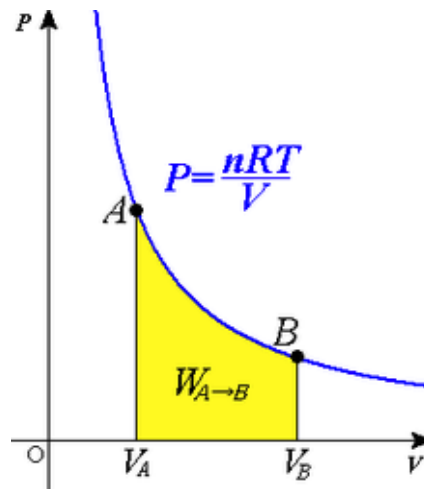


Trasformazione isoterma

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)

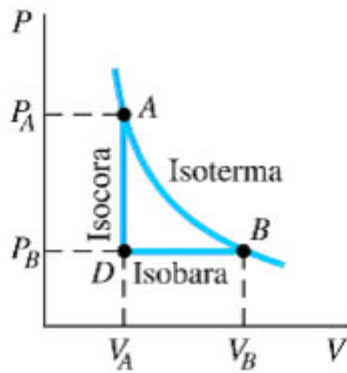


Lavoro in una espansione isoterma:

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

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: $Q = W$



Esercizio: 2kmol di gas ideale subiscono le trasformazioni $D \rightarrow A \rightarrow B$. Sapendo che $P_D = 1 \text{ atm}$ e $P_A = 2 \text{ atm}$ determinare le temperature in D, A, B

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