

LEZIONE 1.3 - EQUAZIONI DI STATO (# 3)

Sistema idrostatico → coordinate p, V, T

(pag. ③)

→ eq. di stato $f(p, V, T) = 0$

→ solo 2 tra p, V e T sono indipendenti, quindi ad es: $T = g(p, V)$

→ un punto nel piano di Clapeyron p, V definisce completamente lo stato

→ sperimentalmente se fisso p e V trovo sempre la stessa T e non riesco a cambiare p o V senza cambiare anche T .

1.3.1 Gas Ideali (o perfetti)

A pag. ⑦ abbiamo visto che i gas molto rarefatti (p molto bassa) tendono a comportarsi tutti allo stesso modo

→ p bassa → gas rarefatto → molecole distanti tra loro →
→ molecole non interagiscono tra loro → gas ideale o perfetto

Per indicare la quantità di materia si usa n , numero di moli

mole (abbreviato mol): unità fondamentale in SI

1 mol = quantità di materia contenente N_A entità elementari

N_A = numero di Avogadro

$$= 6,022\,140\,76 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \quad (\text{valore assunto ESATTO})$$

[Dal 2019 il SI ha 7 costanti fondamentali ESATTE che portano alla definizione delle 7 unità fondamentali:

Frequenza ^{133}Cs $\Delta\nu_s = 9\,192\,631\,770 \text{ Hz} \rightarrow \text{s}$

Velocità luce nel vuoto $c = 299\,792\,458 \text{ m/s} \rightarrow \text{m}$

Costante di Planck $h = 6,626\,070\,15 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s} \rightarrow \text{kg}$

Carica elementare $e = 1,602\,176\,634 \cdot 10^{-19} \text{ C} \rightarrow \text{A}$

Costante di Boltzmann $k_B = 1,380\,649 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} \rightarrow \text{K}$

Numero di Avogadro $N_A = 6,022\,140\,76 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \rightarrow \text{mol}$

Efficacia luminosa a 540 THz $K_{cd} = 683 \frac{\text{lm}}{\text{W}} \rightarrow \text{cd (candela)}$]

Ai fini pratici $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

o anche $N_A = 6 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Nella tavola periodica degli elementi troviamo le masse atomiche espresse in u (o u.m.a. unità di massa atomica o dalton Da)

Per definizione la massa di 1 atomo di ^{12}C è 12 u (esatti).

La massa atomica del Carbonio è $M_C = 12,011 \text{ u}$ perché l'1% del Carbonio naturale è ^{13}C .

La massa molecolare si ottiene sommando le rispettive masse atomiche

$$\text{Es: } M_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \cdot M_{\text{H}} + M_{\text{O}} = (2 \cdot 1,008 + 15,999) \text{ u} = 18,0153 \text{ u}$$

N_A è definito in modo che:

$$\left(\begin{array}{l} M \text{ in u per una molecola} \\ \text{(o per un atomo)} \end{array} \right) = \left(m \text{ in g per una mole} \right)$$

Quindi $M_{\text{H}_2\text{O}} = 18,0153 \text{ u}$ (se penso ad 1 molecola)

Ma anche $M_{\text{H}_2\text{O}} = 18,0153 \text{ g mol}^{-1}$ (se penso a N_A molecole ovvero 1 mole)

FIVE PARENTESI METROLOGICA

Leggi empiriche sui gas (ideali):

Legge di Boyle (1660): a T costante $p = \frac{\text{cost}}{V}$

Legge di Charles (1780) o I legge di Guy-Lussac (1801):

$$\text{a } p_0 \quad V_{t_c} = V_0 (1 + \alpha t_c)$$

V_0 a 0°C temperatura in $^\circ\text{C}$

coefficiente di dilatazione cubica del gas

collegamento con pag. 8

$$V_{t_c} = V_0 + V_0 \alpha t_c$$

$$V_{t_c} - V_0 = V_0 \alpha (t_c - 0^\circ\text{C})$$

$$\Delta V = \alpha V_0 \Delta T$$

II Legge di Guy-Lussac:

$$\text{a } V_0 \quad p_{t_c} = p_0 (1 + \beta t_c) \quad \text{con } \beta = \alpha = \frac{1}{273,15} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

p_0 a 0°C temperatura in $^\circ\text{C}$

Entrambe le leggi di Guy-Lussac sono di più immediata lettura se la temperatura è espressa in Kelvin: $T = t_c + 273,15$

Ad esempio:

$$\begin{aligned} \text{I G-L: } V_T &= V_0 [1 + \alpha (T - 273,15 \text{ } ^\circ\text{C})] \\ &= V_0 [1 + \alpha T - 1] \\ &= \alpha V_0 T \end{aligned}$$

Analogamente:

$$\text{II G-L: } p_T = \beta p_0 T \quad \text{con } \alpha = \beta = \frac{1}{273,15} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

collegamento con pag. ⑧

$$\text{Da II G-L: } T = \frac{1}{\beta} \frac{p_T}{p_0} \quad (*)$$

$$\text{In particolare al punto triplo: } \begin{aligned} T &= 273,16 \text{ K} \\ p_T &= p_3 \end{aligned}$$

$$\text{da cui } \frac{1}{\beta} = T \frac{p_0}{p_T} = 273,16 \text{ K } \frac{p_0}{p_3}$$

Sostituendo nella (*)

$$\begin{aligned} T &= 273,16 \text{ K } \frac{p_0}{p_3} \cdot \frac{p_T}{p_0} \\ &= 273,16 \text{ K } \frac{p_T}{p_3} \end{aligned}$$

A pag. ⑧ avevamo scritto

$$T = \lim_{p_3 \rightarrow 0} \left(273,16 \frac{p}{p_3} \right) \text{ K}$$

ove il $\lim_{p_3 \rightarrow 0}$ fa in modo che ogni gas reale si comporti come ideale

Leggi di Avogadro

→ Numero di Avogadro: una mole di qualsiasi sostanza contiene $N_A \cong 6,022 \cdot 10^{23}$ molecole

→ Volumi uguali di gas diversi, alla stessa p e T , contengono lo stesso numero di moli n .

Inoltre, $V \propto n$ (1811)

1.3.2 Equazione di Stato dei gas perfetti

→ Riassumendo:

$V \propto \frac{1}{P}$	n, T costanti	(Boyle)
$V \propto T$	n, p costanti	(Charles)
$p \propto T$	n, V costanti	(Gay-Lussac)
$V \propto n$	p, T costanti	(Avogadro)

Allora

$$V \propto \frac{nT}{P}$$
$$pV \propto nT$$

E quindi $pV = nRT$ (Clapeyron, 1834)

con $R = 8,3145 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$ detta costante universale dei gas

(valore determinato sperimentalmente).

→ Sia $n = 1, T = T_0 = 273,15 \text{ K}$ e $p = p_0 = 1 \text{ atm} = 101300 \text{ Pa}$ (STP: condizioni standard o normali)

$$V_0 = \frac{nRT_0}{p_0} = \frac{1 \text{ mol} \cdot 8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 273,15 \text{ K}}{101300 \text{ Pa}} = 22,4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$$

= 22,4 l

(volume molare a STP o volume di Avogadro)

→ In alcuni contesti, l'Eq. di Stato si scrive con riferimento ad N : numero di molecole

$$N = n \cdot N_A \quad \text{e} \quad n = \frac{N}{N_A}$$

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

con $k_B = \frac{R}{N_A} = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$ costante di Boltzmann.

$$pV = N k_B T$$

→ $R \leftrightarrow$ visione macroscopica \leftrightarrow TD classica

$k_B \leftrightarrow$ approccio microscopico \leftrightarrow meccanica statistica

→ Altra forma: $pV_m = RT$

con $V_m = \frac{V}{n}$ volume molare

→ Legge delle pressioni parziali di Dalton:
 la pressione di una miscela di gas perfetti è la somma delle loro pressioni parziali (= pressione che il gas avrebbe se occupasse da solo tutto il volume)

$$p = \frac{N k_B T}{V} \quad \text{con } N = N_1 + N_2 + \dots + N_n$$

gas diversi
(ma tutti ideali)

$$p = \frac{(N_1 + N_2 + \dots + N_n) k_B T}{V}$$

$$= \frac{N_1 k_B T}{V} + \frac{N_2 k_B T}{V} + \dots + \frac{N_n k_B T}{V} = p_1 + p_2 + \dots + p_n$$

pressioni parziali

1.3.3 Gas Reali

$pV = nRT$ è semplice ed elegante ma in pratica non descrive i gas reali. Vale però:

$\lim_{p \rightarrow 0} pV = nRT$ ovvero per $p \rightarrow 0$ i gas reali \rightarrow gas perfetto.

GAS IDEALI

$$\frac{pV}{nRT} = 1$$

GAS REALI

$$\frac{pV}{nRT} = 1 + B_p p + C_p p^2 + \dots$$

(sviluppo del viriale)

$$B_p p + C_p p^2 + \dots$$

$\rightarrow 0$
per $p \rightarrow 0$

$$|B_p| \gg |C_p| \gg \dots$$

Altro possibile sviluppo:

$$\frac{pV}{nRT} = 1 + \frac{B_V}{V_m} + \frac{C_V}{V_m^2} + \dots$$

con $V_m = \frac{V}{n}$ volume molare

$$\frac{1}{V_m} = \frac{n}{V} \quad \text{densità molare}$$

$$\text{e } |B_V| \gg |C_V| \gg \dots$$

1.3.4 Equazione di Van der Waals (1873)

$$\underbrace{\left(p + a \frac{n^2}{V^2}\right)}_{p'} \underbrace{(V - nb)}_{V' = nRT} = nRT \quad \left(\begin{array}{l} \text{modello di gas} \\ \text{a sfere rigide} \end{array}\right)$$

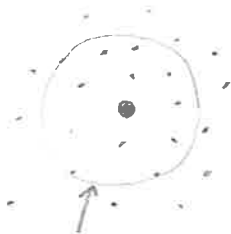
Con: $V' = V - nb$
 \uparrow
 covolume = volume occupato dalle molecole e quindi non disponibile per il gas

$V = V' + nb$ il volume V misurato è maggiore di quello effettivamente disponibile per le molecole

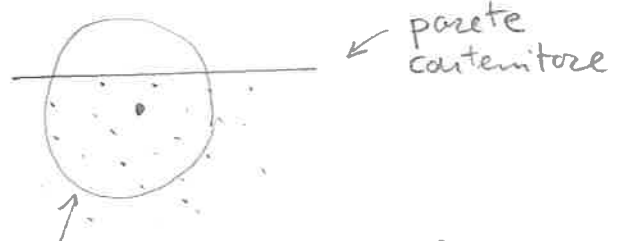
e $p' = p + a \frac{n^2}{V^2}$

$p = p' - a \frac{n^2}{V^2}$ la pressione p misurata è minore di quella prevista per un gas perfetto

perché le molecole di gas reali si attraggono:



- molecola nel centro del gas
- attratta in tutte le direzioni
- non cambia nulla



- molecola vicino alla parete
- attratta più verso il centro che verso la parete
- $p < p'$
- l'effetto è proporzionale a $\left(\frac{n}{V}\right)^2$ perché dipende sia dalle molecole che esercitano p sia dalle molecole che le attraggono

$$\left(p + a \frac{n^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

$$\left(p + \frac{a^2}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$$

$$\sim p \quad \sim V_m = RT$$

$$pV_m = RT$$

$$pV = nRT$$

/n e ricordo: $V_m = \frac{V}{n}$

se V_m è molto grande