

GAS IDEALI

Gas in equilibrio termodinamico:
 p , V , T coordinate termodinamiche

Legge di Boyle

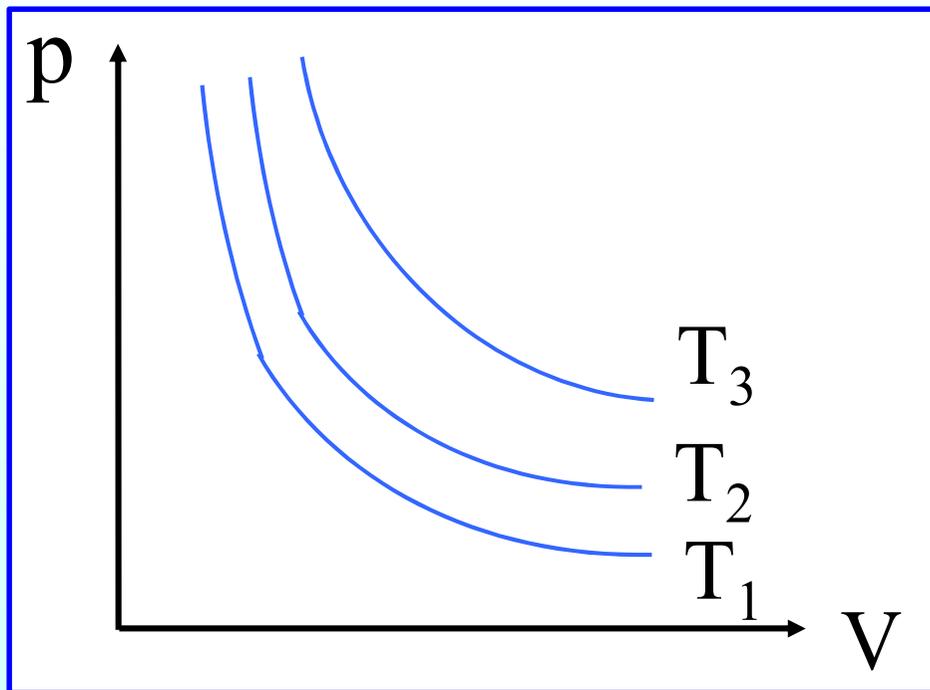
Si fanno variare p e V , mantenendo T costante

Sperimentalmente si trova che

$$pV = \text{costante}$$

Piano (p, V) \equiv piano di Clapeyron

$$T_3 > T_2 > T_1$$



isoterme
di un gas ideale

Legge isobara di Volta-Gay Lussac

Se p rimane costante durante la trasformazione, V varia linearmente con la temperatura

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

t temperatura in gradi Celsius

V_0 volume a $t = 0$

α coefficiente di dilatazione termica

Legge isocora di Volta-Gay Lussac

Se V rimane costante durante la trasformazione, p varia linearmente con la temperatura

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

p_0 pressione a $t = 0$

β costante

Sperimentalmente si trova che

$$\alpha = \beta = \frac{1}{273.15} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

Essendo $T = t + 273.15$

possiamo scrivere

$$V = V_0 \alpha \left(\frac{1}{\alpha} + t \right) = V_0 \alpha T$$

$$p = p_0 \alpha \left(\frac{1}{\alpha} + t \right) = p_0 \alpha T$$

GAS IDEALI

Gas in equilibrio termodinamico

Equazione di stato: $pV = nRT$

$R = 8.31 \text{ J / (mole}\cdot\text{K)}$ costante universale

Lavoro in una trasformazione di un gas

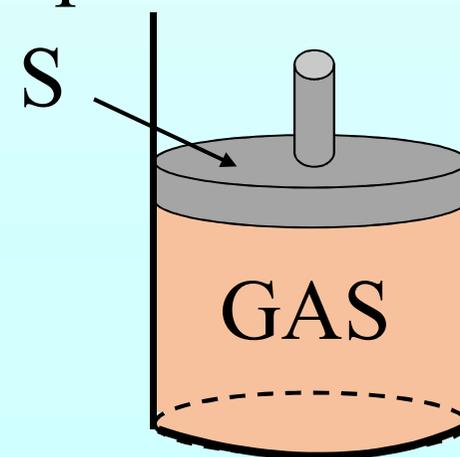
Stato iniziale A: p_A, V_A, T_A $p_A V_A = nRT_A$

Stato finale B: p_B, V_B, T_B $p_B V_B = nRT_B$

Gas contenuto in un cilindro munito di pistone

S sezione del cilindro

$p \cdot S$ forza esercitata dal gas sul pistone



In una trasformazione reversibile

$$p = p_{AMB}$$

Per uno spostamento dx del pistone

$$dW = pSdx = pdV$$

$$W = \int_A^B dW = \int_{V_A}^{V_B} p(V)dV \quad (*)$$

Trasformazione irreversibile

Se $p_{AMB} = \text{costante}$:

$$W = p_{AMB}(V_B - V_A)$$

Negli altri casi la (*) non è applicabile

$$V = \text{costante} \Rightarrow \Delta V = 0 \Rightarrow W = 0$$

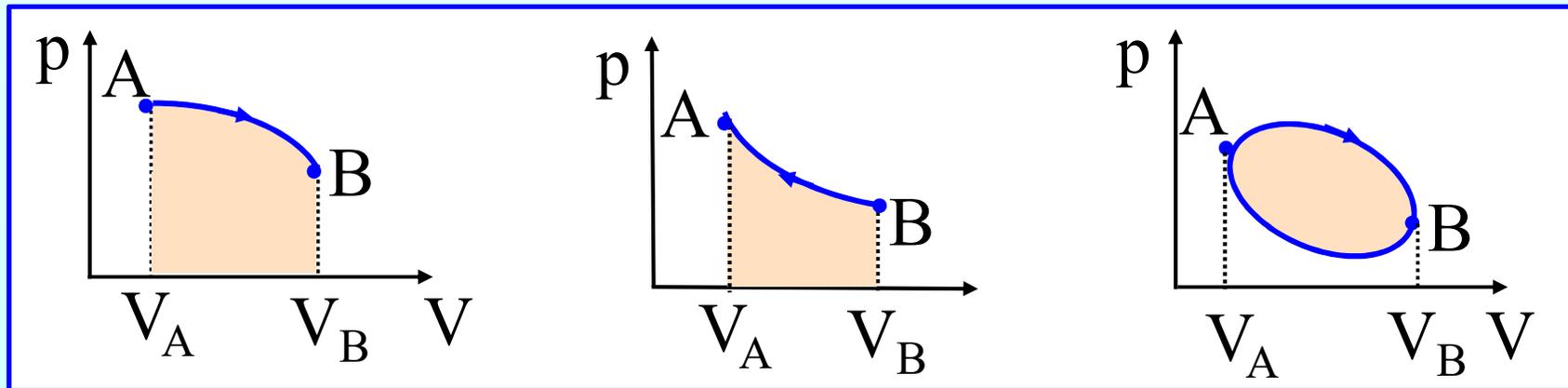
$$V_B > V_A: W > 0$$

lavoro compiuto dal gas
sull'ambiente

$$V_B < V_A: W < 0$$

lavoro compiuto dall'ambiente
sul gas

Trasformazioni reversibili rappresentabili
nel piano (p, V) mediante una curva continua



W dipende dalla trasformazione

Sistema costituito da n moli di gas

Trasformazione **isocora** infinitesima:

$$V = \text{costante}$$

$$dQ = nc_V dT$$

c_V calore specifico molare a volume costante

Per una trasformazione **isocora**, se $c_V = \text{costante}$

$$Q = n \int_{T_A}^{T_B} c_V dT = nc_V \Delta T$$

Trasformazione **isobara** infinitesima

$$p = \text{costante}$$

$$dQ = nc_p dT$$

c_p calore specifico molare a pressione costante

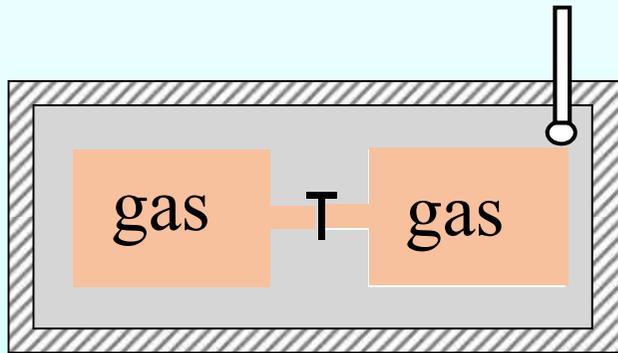
Per una trasformazione **isobara**, se $c_p = \text{costante}$

$$Q = n \int_{T_A}^{T_B} c_p dT = nc_p \Delta T$$

**Dipendenza dalla sola temperatura
dell'energia interna di un gas ideale :**

ESPANSIONE LIBERA realizzata da Joule

Si utilizza **un gas reale a bassa pressione**
che approssima il comportamento del **gas ideale**



Aperto il rubinetto
il gas si espande

$$Q = 0, W = 0$$



$$\Delta U = 0$$



U non varia

Misurando la temperatura con un termometro, si verifica che

per $p \rightarrow 0$ $T = \text{costante}$

U funzione di V e T: $U = U(V, T)$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT$$

$$dT = 0, \quad dV \neq 0, \quad dU = 0$$



$$\frac{\partial U}{\partial V} = 0$$

U non dipende da V

U è funzione solo di T: $U(T)$

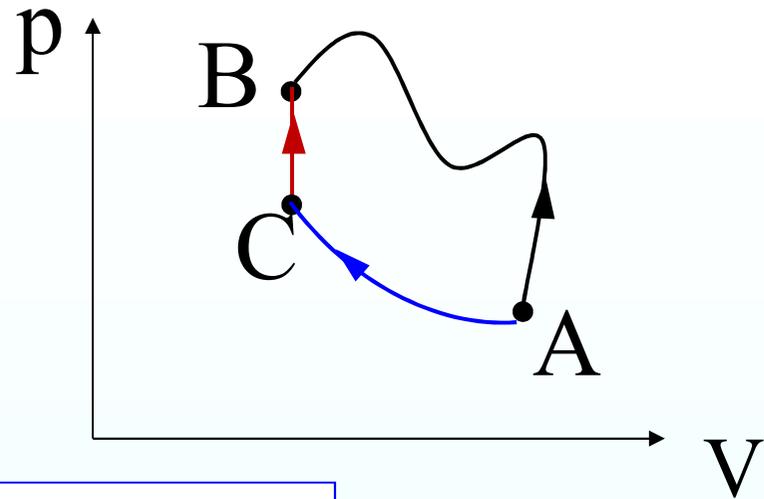
Determiniamo ΔU in una trasformazione di un gas ideale da uno stato A ad uno stato B

$$\Delta T = T_B - T_A \text{ variazione di temperatura}$$

**U funzione solo di T, funzione di stato,
 ΔU indipendente dalla trasformazione,
dipende solo da T_A e T_B**



Qualunque sia la trasformazione AB, possiamo congiungere A e B mediante una isoterma AC e una isocora CB e calcolare ΔU lungo le due trasformazioni



Per l'isoterma AC

$$\Delta U_{AC} = 0$$

Per l'isocora CB

$$W = 0$$

Per il I principio

$$\Delta U_{CB} = Q - W = n c_V \Delta T$$

$$\Delta U_{AB} = \Delta U_{AC} + \Delta U_{CB}$$

Quindi

$$\Delta U_{AB} = n c_V \Delta T = n c_V (T_B - T_A)$$

Per trasformazioni infinitesime

$$dU = n c_V dT$$

$$dQ = n c_V dT + dW$$

Per trasformazioni reversibili

$$dW = pdV$$

$$dQ = n c_V dT + pdV$$

Relazione di Mayer

Trasformazione **isobara** infinitesima:

$$dQ = n c_p dT$$

$$n c_p dT = n c_v dT + pdV$$

(I principio)

Equazione di stato di un gas ideale

$$pV = nRT$$

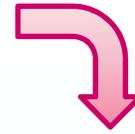
Differenziando $\Rightarrow d(pV) = nRdT \Rightarrow$

$$pdV + Vdp = nRdT$$

Essendo **p = costante** ($dp = 0$) \Rightarrow

$$pdV = nRdT$$

$$n c_p dT = n c_v dT + nRdT$$



$$c_p - c_v = R$$

relazione di Mayer

$$c_p > c_v \quad c_p = c_p(T)$$

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v} = \gamma(T)$$

Per i gas ideali monoatomici:

$$c_v = \text{costante} = \frac{3}{2}R \quad \Rightarrow \quad \gamma = \frac{5}{3}$$
$$c_p = \text{costante} = \frac{5}{2}R$$

Per alcuni gas ideali biatomici a temperature ordinarie

$$c_V = \frac{5}{2}R$$

$$\Rightarrow \gamma = \frac{7}{5}$$

$$c_P = \frac{7}{2}R$$

Trasformazioni **adiabatiche reversibili** di un gas ideale: **EQUAZIONI DI POISSON**

$$dQ = n c_V dT + pdV = 0$$

$$p = \frac{nRT}{V} \quad \text{equazione di stato}$$

$$nc_V dT + \frac{nRT}{V} dV = 0$$

$$c_V dT + (c_P - c_V) T \frac{dV}{V} = 0$$

$$-\frac{dT}{T} = \frac{c_P - c_V}{c_V} \frac{dV}{V}$$

$$-\frac{dT}{T} = (\gamma - 1) \frac{dV}{V}$$

$$\int_{T_A}^{T_B} -\frac{dT}{T} = \int_{V_A}^{V_B} (\gamma - 1) \frac{dV}{V}$$

$$(\gamma - 1) \ln \frac{V_B}{V_A} = \ln \frac{T_A}{T_B}$$

$$\left(\frac{V_B}{V_A} \right)^{\gamma-1} = \frac{T_A}{T_B}$$

$$T_A V_A^{\gamma-1} = T_B V_B^{\gamma-1}$$

In modo analogo si ottengono le relazioni

$$p_A V_A^\gamma = p_B V_B^\gamma$$

$$T_A p_A^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = T_B p_B^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$$

ENTALPIA

$$H = U + pV$$

H funzione di stato

Per un gas ideale:

$$U = U(T), \quad pV = nRT \quad \Rightarrow \quad H = H(T)$$

Per una trasformazione infinitesima

$$dH = dU + d(pV) = nc_v dT + nR dT = nc_p dT$$

Se $c_p = \text{costante}$

$$\Delta H = n \int_{T_A}^{T_B} c_p dT = nc_p \Delta T$$

Per una trasformazione isobara

$$Q = \Delta H$$