

Eq. di stato dei gas perfetti $pV = nRT$ (10)

gas * fluido deformabile e compressibile
* non ha volume proprio

→ condizioni di equilibrio $\longleftrightarrow$ recipiente chiuso con un pistone mobile

→ variabili di stato per specie chimica definita e q_{tr} di gas fisso:

(p, V) e (T) → Equil. termico

→ Equil. meccanico
 $T(K) = [t(^{\circ}C) + 273,15^{\circ}C] K/^{\circ}C$

→ Proprietà di gas "reali" (p piccola o T elevata) simili come viste per il termometro a gas perfetto -

→ SPECULAZIONE MICROSCOPICA (MODELLO A GAS PERFETTO) - interazioni trascurabili ~~scoperte~~ tra molecole trascurabili quando distanze interatomiche grandi

→ Quanto gas è rarefatto le molecole non si "sentono" e la specie chimica-fisica del gas diventa irrilevante. Tutti i gas si comportano ^{correttamente} alla stessa maniera

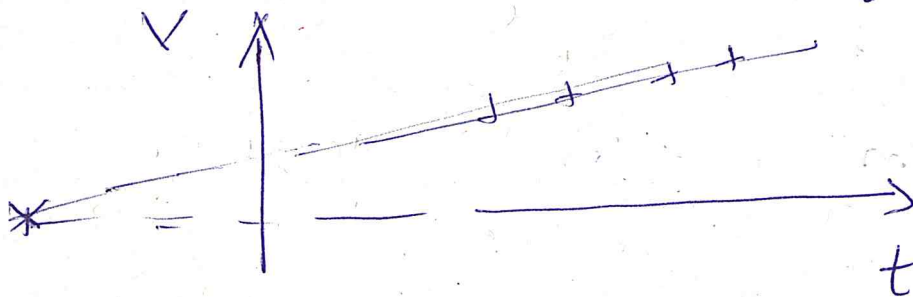
* Prima della sperimentazione (modellizzazione) (11)
evidente sperimentale —

1) leggi di Gay-Lussac

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

t in $^{\circ}\text{C}$

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



(p o V costanti
perché gas
non ha peso
né volume propri)

$V=0$ oppure $p=0$ per $t = -273,15^{\circ}\text{C}$

Esiste una temp. minima al di sotto della
quale il vol. (prop.) del gas sarebbe
negativa $\rightarrow$ inconcepibile $\Rightarrow$ concetto di

* Utilizzando la scala Kelvin:

zero assoluto
(per via sperimentale)
E' INVALICATO

$T = (t + 273,15)^{\circ}\text{K}$

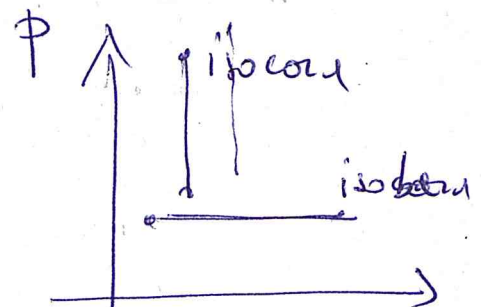
Le leggi di Gay-Lussac sono:

$V \propto T$

$p = \text{cost}$

$p \propto \frac{1}{V}$

$V = \text{cost}$

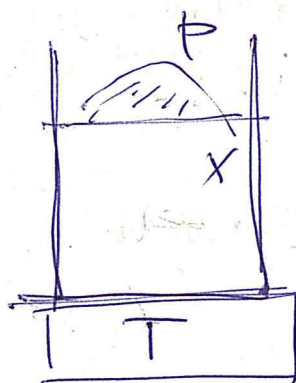


piano di Clapeyron
dove si incontrano le curve

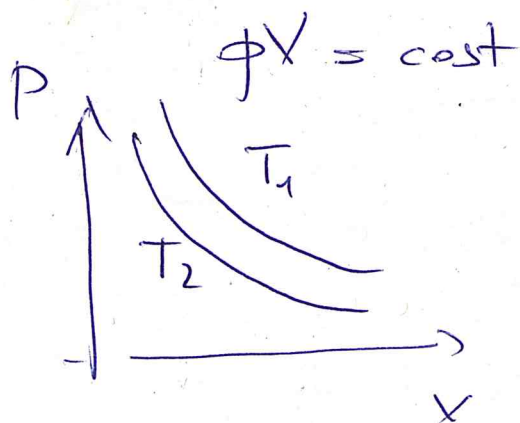
Legge di Boyle : trasformazioni

isotermiche reversibili
(attraverso stati di equilibrio)

$$P_{in} = P_{ext}$$



parte distesa

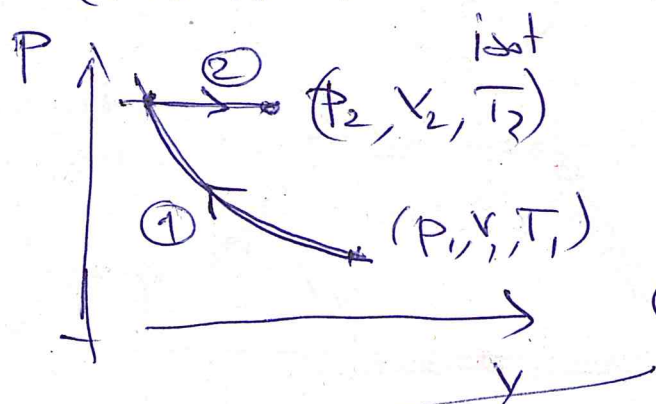


per $T = \text{cost}$

ipotesi equivalente nel primo
di Clapron

o Combination Transf. ISOTERMA & ISOBAR

$$(P_1, V_1, T_1) \xrightarrow{\text{isot}} (P_2, V_1, T_1) \xrightarrow{\text{isob.}} (P_2, V_2, T_2)$$



① $P_1 V_1 = P_2 V_1$ Boyle

② $V_1/T_1 = V_2/T_2$ Gay-Lussac

$$\Delta \quad \frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

~~quinto intermedio~~
~~arbitrario, vale sempre~~

Perché per i punti sono arbitrari

$$\Rightarrow \frac{PV}{T} = \text{cost}$$

Legge di AVOGADRO

Per p e T cost. il volume occupato dipende dalla quantità di materia, ad esempio anche

$$V \propto n$$

Dall'osservazione dell'esistenza di proporzioni definite e rapporti semplici tra i volumi di reagenti mischi, Avogadro dedusse che la cost. di proporzionalità è universale se la quantità di materia è espressa in n° di molecole (o di moli)

Nel SI, affinché il n° di molecole si usi la mole come unità di misura della quantità di sostanza.

Def. di mole: Qtà di sostanza che contiene lo stesso n° di molecole di 12 g di ^{12}C .
UNITÀ DI MISURA mol

→ Per definizione una mole di ^{qualsunque} sostanza contiene lo stesso numero di molecole indipendentemente dalla sostanza

→ La mole corrisponde ad A grammi di una sostanza di massa molecolare A

Le masse molecolari sono misurate in UNITÀ DI MASSA ATOMICA:

$$1 \text{ uma} = \frac{1}{12} m(^{12}\text{C}) = 1,66 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

Relazione tra massa di sostanza e massa molecolare:

$$(*) \quad M = A N \quad N = n^{\circ} \text{ di molecole}$$

Per 1 mole di ^{12}C

$$12 \text{ g/mol} = 12 \text{ uma} \cdot \frac{1.66 \times 10^{-24} \text{ g}}{\text{uma}} \cdot N_A$$

$$\Rightarrow N_A = \frac{1}{1.66 \times 10^{-24}} \text{ mol}^{-1} = \underline{6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}}$$

$N^{\circ} \text{ di Avogadro}$

La relazione (*) vale per tutte le sostanze: 1 mol della sostanza di $A \text{ uma}$ contiene N_A molecole e ha massa A grammi —

— Dunque, con l'introduzione delle moli,

$$V \propto n \quad \text{per } p, T \text{ costanti}$$

Combinando tutte le relazioni:

$$pV = nRT$$

$$R = 8.315 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

costante univ. dei gas

Scrivendo per singolo molecolo:

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

$$k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} \leftarrow \text{cost di Boltzmann}$$

Applicazioni imp

1) Volume occupato da 1 mole condizioni NTP
(1 atm, 0 °C) —

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{8.315 \cdot 273.15 \text{ K}}{1.013 \times 10^5 \text{ Pa}} \text{ m}^3$$

$$\approx 22.4 \text{ l}$$

2) Densità gas NTP —

$$N_2 \rightarrow \rho = \frac{14 \text{ g}}{22.4 \text{ l}} \approx 0.7 \text{ kg/m}^3$$

$\sim 10^3$ volte inferiore alla densità di un
liquido ($H_2O = 10^3 \text{ kg/m}^3$)

3) Comprimibilità β NPT (15)

$$\phi V = nRT$$

$$\phi = \frac{nRT}{V} \rightarrow \Delta p = \left(\frac{nRT}{V} \right) \frac{\Delta V}{V}$$

$$\beta = \phi_0 \approx 10^5 \text{ Pa}$$

4) Liquidi incompressibili ($\beta \approx 10^9 \text{ Pa}$) poiché distanza interatomica D ~~very~~ confrontabile a dimensioni atomiche.

Da 2) si può derivare la densità per il liquido:

$$\rho_L = \frac{M}{D^3} \quad \text{densità liquido}$$

$$\rho_G = \frac{M}{d^3} \quad \text{densità gas, con } d = \text{distanza interatomica}$$

$$\text{Da cui } d \approx D \sqrt[3]{\frac{\rho_L}{\rho_G}} \approx 10 D$$

$\rightarrow$ distanze interatomiche $\gg$ dimensioni atomiche $\Rightarrow$ GAS PERFETTO

Legge di Dalton

(16)

Miscela di gas $n = n_1 + n_2 + n_3 + \dots$

$$pV = (n_1 + n_2 + n_3 + \dots) RT$$

$$p = \sum_i n_i \frac{RT}{V} = \sum_i p_i$$

$$p_i \equiv n_i \frac{RT}{V} = \text{pressione parziale del gas (pressione che avrebbe se occupasse l'intero volume)}$$

→ nel comp. di miscele contengono le pressioni parziali (fenomeni di diffusione)

→ Frazione molare: $\frac{n_i}{\sum_i n_i} = f_i \quad p_i = f_i p$

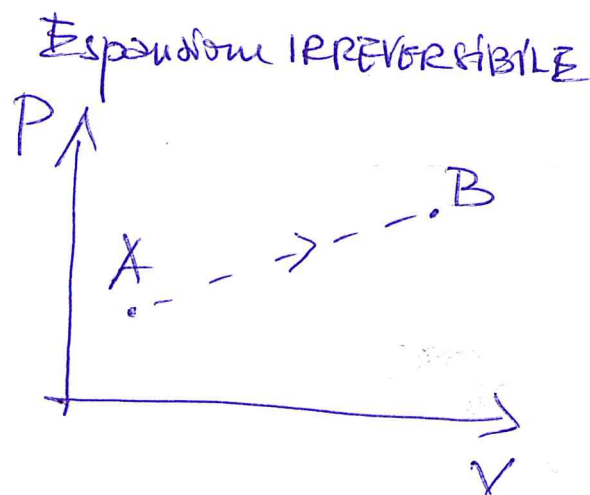
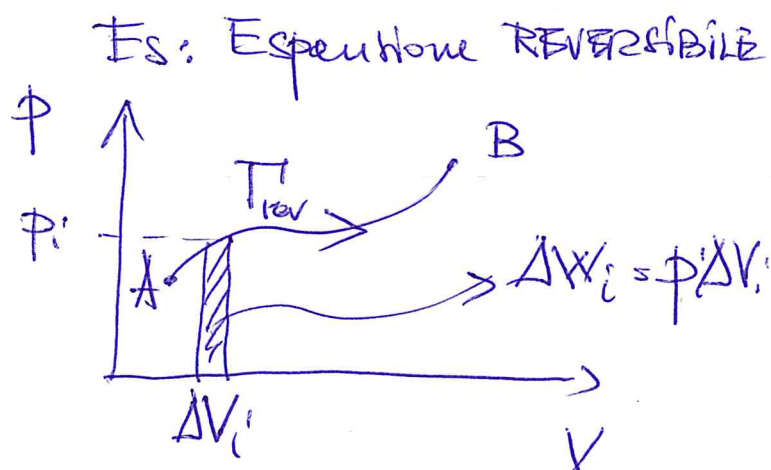
APPLICAZIONI DEL 1° PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA A SISTEMI IDROSTATICI

(1)

x Descritti da p, V, T e eq. di stato $f(p, V, T) = 0$
→ due variabili indipendenti

Es $pV = nRT$ eq. stato gas perfetti

x Rappresentazione frequente delle trasformazioni termodinamiche nel piano (V, p) , "piano di Clapeyron";



SE REVERSIBILE

1. p e V sono definiti in ogni punto della trasformazione
→ traiettoria rappresentabile nel piano

2. Si può calcolare il lavoro (area sottesa alla curva):

$$W_{AB} = \lim_{\Delta V_i \rightarrow 0} \sum_i p_i \Delta V_i = \int_{A, T_{rev}}^B p dV$$

SE IRREVERSIBILE, p e V non sono definiti lungo la trasformazione → linea tratteggiata che connette stati di equilibrio A e B

Note sul LAVORO

1) Per una trasformazione generica (rev. o inv.) il lavoro è misurabile tramite $p_e dV$, dove p_e è la pressione esterna al sistema (il sistema compie lavoro contro la forza esterna, $F_e = p_e S$, determinando uno spostamento $ds = dV/S$).

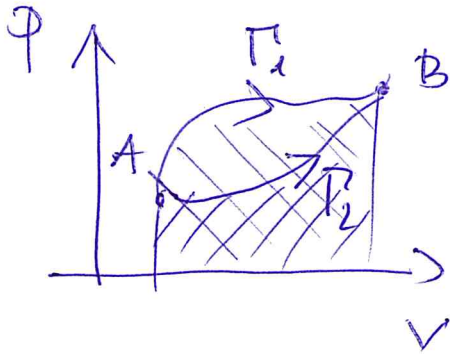
x In una trasformazione reversibile, attraverso stati di quasi-equilibrio, $p_i \approx p_e$ e possono essere identificati (in ogni istante si ha $p_i = p_e + dp$, e c'è espansione, ma con $dp \rightarrow 0$). Dunque posso usare la relazione integrale (1) con $p = p_i$.

x In una trasformazione irreversibile, la relazione (1) non è utilizzabile.

In molte situazioni $p_e = \text{cost}$, ad esempio nell'espansione di un gas in un cilindro con pistone, contro la p atmosferica e si può scrivere $W = p_e(V_B - V_A)$.

Attenzione: l'espressione per il calcolo del lavoro dipende dalla situazione e dal tipo di trasformazione.

2) W_{AB} dipende dalla *traj.* e non solo dalle condizioni iniziali e finali



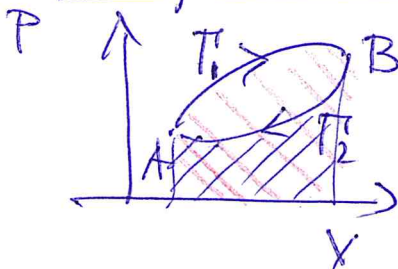
Area sottesa alla curva cambia con le *traj.*

$$\int_{T_1} \phi dV \neq \int_{T_2} \phi dV$$

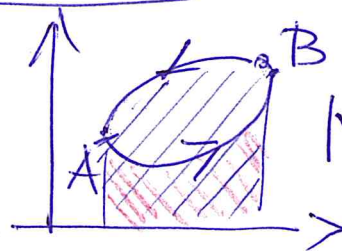
3) L'area sottesa alla curva è sempre positiva, ma il lavoro ha un segno definito dalla convenzione di segno scelta (positivo se compiuto dal sistema sull'ambiente):

- $W_{AB} > 0$ per espansione (freccia vs V crescente)
- $W_{AB} < 0$ per compressione (freccia vs V decrescente)

Trasformazione ciclica reversibile



$$|W_{Exp}| > |W_{Comp.}|$$



$$|W_{Exp}| < |W_{Comp.}|$$

$$W = \int_{A, T_1}^B \phi dV + \int_{B, T_2}^A \phi dV \neq 0 \quad \text{se } T_1 \neq T_2$$

$W > 0$ ciclo percorso in *seno orario*
 $W < 0$ " " " *seno antiorario*