09.GAS perfetto trasformazioni:

GAS PERFETTO

(Non esiste in natura, ma è una utile astrazione. Il comportamento di un gas reale si avvicina a quello di un gas perfetto a basse densità e a temperature elevate).

- E' costituito da molecole.
- Le molecole, in moto casuale, obbediscono alle leggi di Newton.
- Il volume proprio delle molecole è una frazione trascurabile del volume occupato dal gas.
- Sulle molecole agiscono forze solo durante le collisioni.
- Gli urti sono perfettamente elastici e di durata trascurabile (gli urti tra le molecole e con le pareti conservano l'*energia* e la *quantità di moto*).

Gli urti sono elastici e quindi avvengono gli effetti discussi nel file 03-lavoro-energia.pdf alle pagine 121, 133 e seguenti.

Il comportamento del gas si può approssimare a quello del gas perfetto quando il volume proprio delle molecole +è una frazione trascurabile del volume occupato dal gas, quindi per la maggior parte del tempo le molecole si trovano in uno stato libero, non interagiscono tra di loro, lo fanno solo per un tempo molto breve cioè quando si urtano.

Il gas è molto rarefatto e le molecole sono particelle libere.

Richiamiamo quali sono le proprietà degli urti elastici:

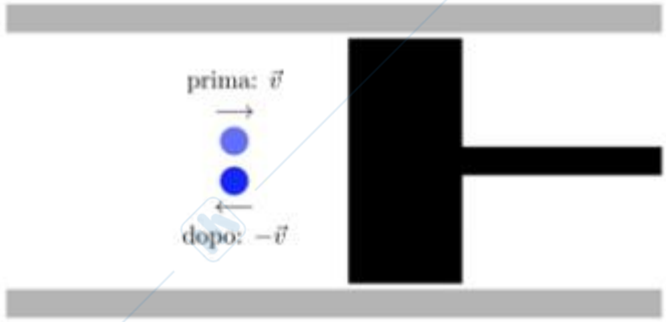
Urti elastici

le forze che agiscono tra gli oggetti sono conservative: si conserva l'energia meccanica

- quando le particelle sono molto vicine l'energia può essere immagazzinata temporaneamente in energia potenziale e poi rilasciata
- si considera che un urto avvenga in un certo punto dello spazio e in un tempo molto breve
- non si considera una variazione dell'energia potenziale in quanto le coordinate delle particelle coinvolte non cambiano nell'istante dell'urto

La conservazione dell'energia meccanica si riduce alla conservazione dell'energia cinetica.

Quindi quando avviene un urto contro le pareti, la particella rimbalza nella parete e ritorna indietro con la stessa velocità se la parete è ferma.

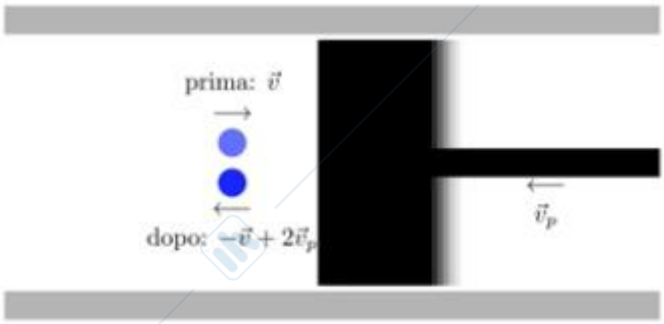


$$\begin{cases} v_{1f} \simeq -v_{1i} + 2v_{2i} = -v_{1i} \\ v_{2f} \simeq v_{2i} = 0 \end{cases}$$

Un atomo o una molecola di gas urta contro una parete del recipiente che lo contiene e torna indietro con velocità opposta

Se invece la parete non è ferma ma si muove:

I gas: compressione ($v_{2i} < 0$)



$$\begin{cases} v_{1f} = -v_{1i} + 2v_{2i} \\ v_{2f} = v_{2i} \end{cases}$$

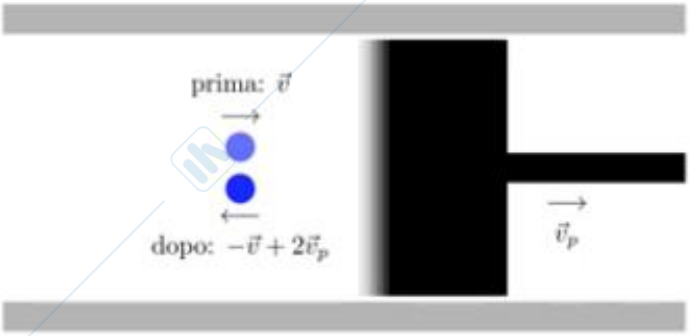
La velocità con cui si muove il pistone è in direzione opposta a v_{1i} ($v_{2i} < 0$). Quindi gli effetti si sommano:

$$|v_f| = |v_i| + 2|v_p| > |v_i|$$

La velocità della molecola aumenta e quindi aumenta la sua energia cinetica $\Rightarrow$ comprimendo il gas si aumenta la sua temperatura

Allora nel caso di compressione la particella acquista velocità, nel caso di espansione perde velocità:

I gas: espansione ($v_{2i} > 0$)



La velocità con cui si muove il pistone è nella stessa direzione di v_{1i} ($v_{2i} > 0$). Quindi gli effetti si sottraggono:

$$\begin{cases} v_{1f} = -v_{1i} + 2v_{2i} \\ v_{2f} = v_{2i} \end{cases}$$

$$|v_f| = |v_i| - 2|v_p| < |v_i|$$

La velocità della molecola diminuisce e quindi diminuisce la sua energia cinetica ⇒ facendo espandere il gas si diminuisce la sua temperatura

Quindi abbiamo la possibilità, muovendo una parete o un pistone che delimita lo spazio dove il gas è contenuto, possiamo fornire energia sotto forma di lavoro, oppure sottrarre energia dal gas che compie lavoro.

Sistema termodinamico

Sistema macroscopico, chimicamente definito, composto da un gran numero di molecole (1 mole = $6 \cdot 10^{23}$ molecole di gas, solido, liquido).

E' impossibile studiare lo stato dinamico del sistema considerando posizione, velocità, ecc. di ogni singola molecola dandone cioè una descrizione *microscopica*.

Si descrive il sistema termodinamico dal punto di vista *macroscopico* utilizzando *grandezze* che caratterizzano il sistema nel suo insieme (es. pressione, temperatura, volume, ecc.)

In certi casi: grandezza macroscopica ⟷ grandezza microscopica

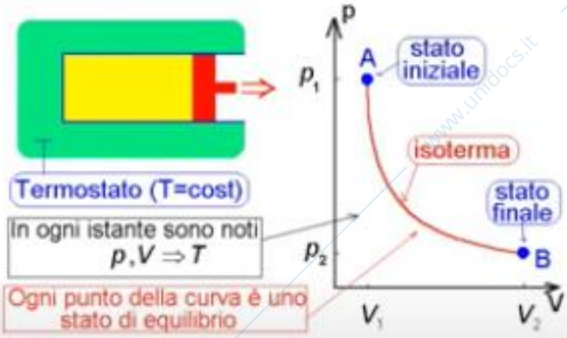
Es.: Gas Perfetto
- T ⟵ Valore medio K_m delle molecole
- P ⟵ Valore medio v^2 delle molecole e numero di molecole per volume unitario

Possiamo dare due tipi di descrizioni con il gas perfetto.
Noi diamo una descrizione macroscopica secondo due approcci:

- Sotto variabili di stato di tipo globale che identificano rapporti che caratterizzano il sistema nel suo insieme, come temperatura, pressione o volume;
- Oppure dare una descrizione microscopica ma a livello statistico, andando a vedere il comportamento medio del sistema di gruppi di molecola.

Trasformazioni termodinamiche

Esempio: 1 grammomolecola di gas perfetto che si espande lentamente (espansione quasi statica) a T=cost.



Si può invertire il senso della trasformazione e ritornare allo stato iniziale (A) ripercorrendo gli stessi stati di equilibrio.

Espansione troppo veloce: non è possibile conoscere p,V,T durante la trasformazione (provoca turbolenza nel gas).

La trasformazione isoterma andiamo dallo stato A a quello B potendo tracciare una curva e questo significa che in una curva per cui punto per punto si può definire la pressione e la temperatura→ trasformazione lenta. → quindi irreversibile.

Il sistema termodinamico gas perfetto può subire delle trasformazioni termodinamiche, cioè può cambiare le proprie proprietà, cioè seguire una trasformazione dallo stato inziale da quello finale.

Iniziamo a considerare delle trasformazioni idealizzate dette trasformazioni reversibili:

Trasformazioni reversibili: passaggio dallo stato iniziale allo stato finale attraverso una serie di stati di equilibrio essendo noti i parametri termodinamici ad ogni istante.

Trasformazioni irreversibili: passaggio attraverso stati che non sono di equilibrio. Non sono definiti tutti i parametri ad ogni istante e non sono percorribili in senso inverso.

Trasformazioni reali ⇒ *irreversibili*
Trasformazioni *lente* ⇒ ≈*reversibili*

Esempi di trasformazioni:

Isotermica	(T = cost)
Isobarica	(p = cost)
Isocora	(V = cost)
Adiabatica	(sistema isolato termicamente Q=0)

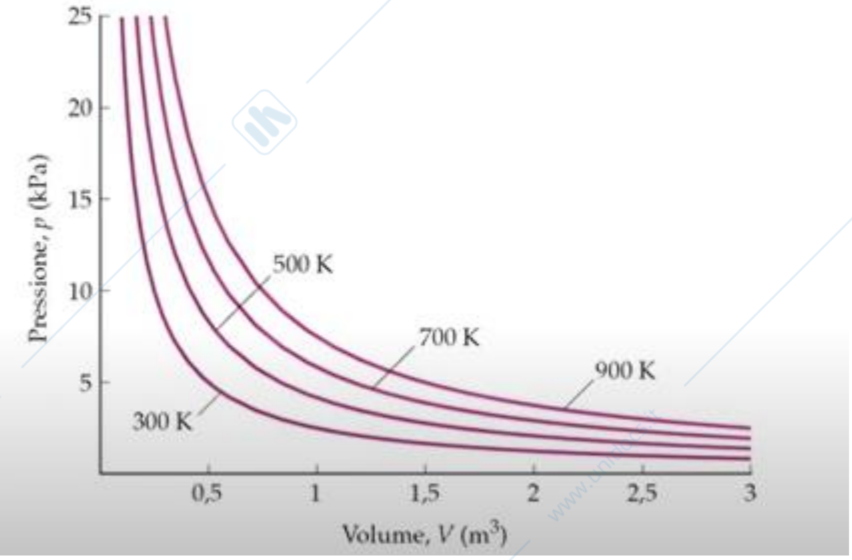
Esempi di trasmissioni irreversibili

1. Trasformazione con attrito
   N.B. Non tutte le trasformazioni lente sono reversibili. Qualunque trasformazione in presenza di attrito è irreversibile
2. Propagazione di calore da un corpo caldo a uno freddo
3. Espansione senza lavoro esterno
4. Diffusione di due gas
5. Diffusione di due liquidi miscibili
6. Solidificazione di un liquido sopraffuso

10. equazione di stato dei gas perfetti:

Isoterma: legge di Boyle

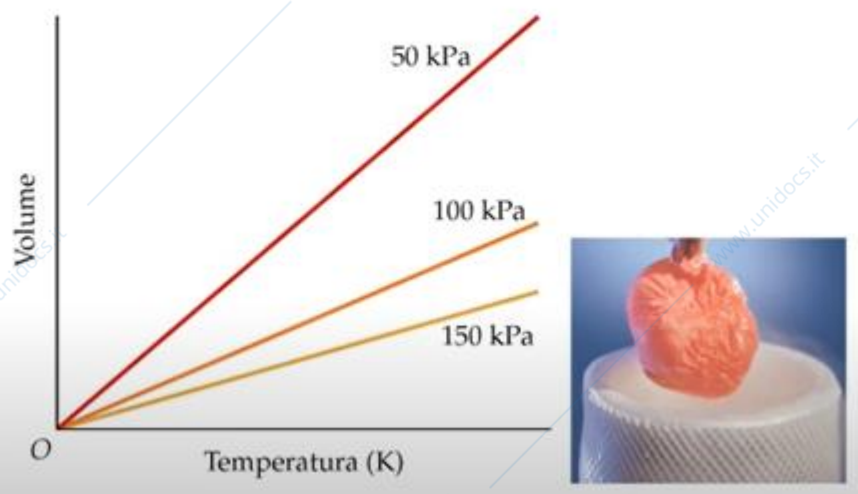
Se la temperatura è costante, la pressione varia in maniera inversamente proporzionale rispetto al volume. Le curve di temperatura costante nella figura sono dette isoterme



Temperatura costanta → pressione inversamente proporzionale al volume.

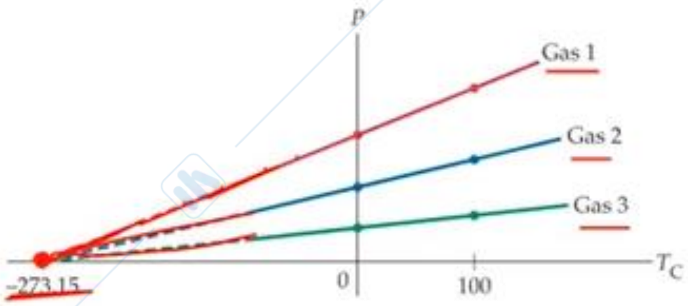
Isobara: (prima) legge di Gay-Lussac o legge di Charles

Il volume di un gas aumenta con la temperatura, a pressione costante



Pressione costante→ proporzionalità diretta tra volume e temperatura.

Scala Kelvin: temperatura assoluta



L'andamento è diverso per gas diversi, tuttavia **l'estrapolazione del loro comportamento** converge ad una stessa temperatura.

A $-273.15\,°C$ la pressione tende a zero[1]. Questo punto viene chiamato zero assoluto.

I gas seguono meglio questo andamento quanto più è piccola la pressione iniziale

Si definisce una scala termometrica basata su grandezze fisiche attraverso le quali si può costruire una scala di rapporti.

$$\boxed{\Delta T_{Celsius} = \Delta T_{Kelvin}}$$

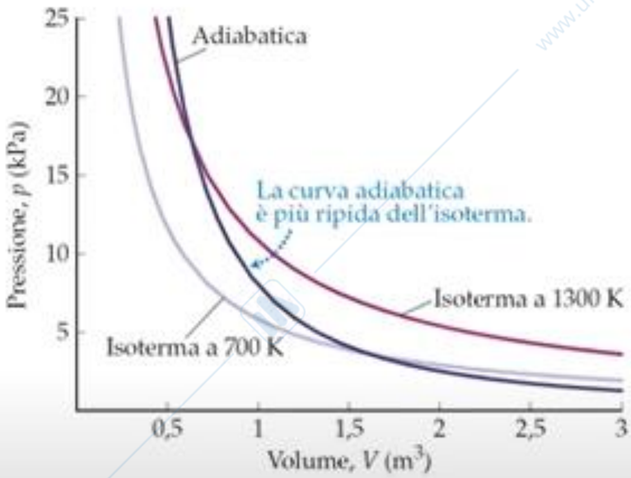
[1] Il punto triplo dell'acqua è $273.16\,°K$ o $0.01\,°C$

Isocora→ volume costante. In cui se andiamo a considerare la temperatura in gradi celsius e non in gradi kelvin, allora abbiamo una proporzionalità diretta tra pressione e temperatura.

Un altro esempio di trasformazione reversibile:

Adiabatica

Non ci sono scambi di calore con l'esterno e quindi l'adiabatica risulta più ripida di una trasformazione isoterma.



L'equazione è simile a quella dell'isoterma:

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

dove $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$ vale 1.67 per i gas monoatomici e 1.4 per i gas biatomici.

Entropia→ assenza di scambi di calore con l'esterno.
Se questa trasformazione è adiabatica reversibile, allora si ha che non ci sono variazioni di entropia, quindi è isoentropica, cioè mantiene costante l'entropia del sistema e dell'ambiente.
Notiamo che sul piano Pv, la trasformazione adiabatica è + ripida dell'isoterma, perché il gas espandendosi si deve raffreddare; oppure comprimendosi si deve riscaldare, non avendo scambi di calore con l'esterno.
L'equazione dell'adiabatica assomiglia un poco a quella dell'isoterma ma contiene esponente gamma e del tipo p per v per gamma= costante.
Dove gamma è il rapporto tra il calore molare a pressione costante diviso il calore molare a volume costante.

Nella formazione dei temporali si ha una trasformazione adiabatica. C'è una conversione tra energia interna del gas in lavoro.
Nella bicicletta l'aria viene compressa e questa si riscalda quindi si ha una conversione del lavoro in energia interna.

Trasformazioni di un gas perfetto

- Isobarica: pressione=costante

$$\frac{T}{V} = costante \quad \Rightarrow \quad \frac{T_1}{V_1} = \frac{T_2}{V_2}$$

- Isocora: volume=costante

$$\frac{T}{p} = costante \quad \Rightarrow \quad \frac{T_1}{p_1} = \frac{T_2}{p_2}$$

- Isoterma: temperatura=costante

$$pV = costante \quad \Rightarrow \quad p_1V_1 = p_2V_2$$

- Adiabatica: non vi sono scambi di calore con l'esterno

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

EQUAZIONE DI STATO DEI GAS PERFETTI

$$pV = nRT$$

$$n = \frac{m}{M} = numero \ di \ moli$$

$$R = 8.314 \frac{J}{mol \cdot K} \quad \underline{costante \ universale \ dei \ gas}$$

V. slides di chimica, Le leggi dei gas pagina 15 e Legge dei gas ideali pagina 21.

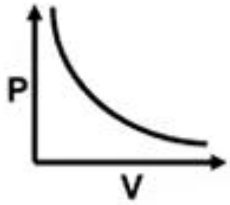
Le proprietà fisiche delle sostanze possono essere molto diverse quando sono allo stato solido o liquido. Allo stato di gas (spesso con ottima approssimazione) conta solo il numero di moli n.

Riferimento alle slide di chimica:

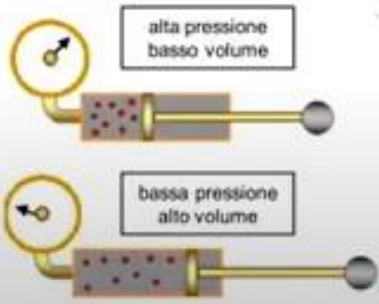
Le leggi dei gas

Robert Boyle (1627-1691)

Legge di Boyle: *la pressione di una determinata quantità di gas, mantenuta a temperatura costante, è inversamente proporzionale al volume.*



$P_1 \times V_1 = P_2 \times V_2$ (i.e. $P \times V$ = costante)



Le leggi dei gas

Combinando le leggi precedenti:

$$\left.\begin{array}{ll} \text{Boyle} & V = \dfrac{K}{P} \\ \text{Charles} & V = K' \times T \\ \text{Avogadro} & V = K'' \times n \end{array}\right\} V = (K\,K'\,K'')\frac{n\,T}{P} = R\frac{n\,T}{P}$$

o anche: $PV = nRT$

Legge dei gas ideali (o perfetti)
Equazione di stato dei gas ideali (o perfetti)

P = pressione in atm,
V = volume in l,
n = numero di moli,
R = costante universale dei gas = 0.0821 l atm mol^{-1} K^{-1},
T = temperatura assoluta in K

Piccolo esercizio numerico:

Volume occupato da una mole di gas a temperatura e pressione standard

Dal goldbook dello IUPAC. Standard conditions for gases STP (Standard Temperature and Pressure): Temperature, 273.15 K (0 °C) and pressure of 10^5 pascals. IUPAC recommends that the former use of the pressure of 1 atm as standard pressure (equivalent to $1.01325 \cdot 10^5 Pa$) should be discontinued.

$$pV = nRT$$

$$V_{STP} = \frac{nRT}{p} = \frac{8.31\, J\, K^{-1} \cdot 273.15\, K}{10^5 Pa} = 22.7 \cdot 10^{-3} m^3 = 22.7\, l$$

Se si fosse considerata la pressione di un atmosfera si avrebbe avuto:

$$V = 22.7\, l / 1.013 = 22.4\, l$$

In condizioni SATP (Standard Ambient Temperature and Pressure) e cioè 298.15 K (25 °C) e 10^5 Pa:

$$V_{SATP} = \frac{nRT}{p} = \frac{8.31\, J\, K^{-1} \cdot 298.15\, K}{10^5 Pa} = 24.79 \cdot 10^{-3} m^3 = 24.79\, l$$

V. slides chimica. Le leggi dei gas. Legge dei gas ideali pagina 22.
Principio di Avogadro pagina 19.

Dobbiamo considerare come t standard 0° celsius e come pressione 10^5 pa→1bar.

11.Energia interna di un gas perfetto:

EQUAZIONE DI STATO DEI GAS PERFETTI

$$pV = nRT$$

$$n = \frac{m}{M} = numero\ di\ moli$$

$$R = 8.314 \frac{J}{mol \cdot K} \quad \underline{costante\ universale\ dei\ gas}$$

V. slides di chimica, Le leggi dei gas pagina 15 e Legge dei gas ideali pagina 21.

Le proprietà fisiche delle sostanze possono essere molto diverse quando sono allo stato solido o liquido. Allo stato di gas (spesso con ottima approssimazione) conta solo il numero di moli n.

Partiamo da questa equazione per lo studio microscopico di un sistema termodinamico.
Cioè quale sarebbe l'equazione dei gas perfetti de avessimo un gas costituito da una sola molecola:

$$1\,molecola = \frac{1}{N_a} moli$$

$$pV = nRT$$

diventerebbe:

$$pV = \frac{1}{N_a} RT = kT$$

Dove la costante k è detta costante di Boltzmann:

$$k = 8.31 \frac{J}{K\,mol} \cdot \frac{1}{N_a} mol = 8.31 \frac{J}{K\,mol} \cdot \frac{1}{6.022 \cdot 10^{23}} mol = 1.38 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K}$$

Costante di Boltzmann

$$k \simeq 1.38 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K} \simeq 8.617 \cdot 10^{-5} \frac{eV}{K}$$

Ridefinizione dell'unità di misura kelvin:

Dal 20/5/2019 il kelvin viene ridefinito sulla base della costante di Boltzmann

Costante di Boltzmann

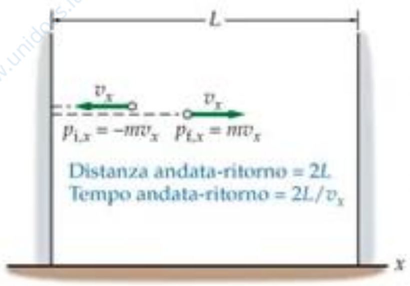
La costante k vale:

$$k \simeq 1.380649 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K}$$

Quindi il kelvin viene legato alla definizione di metro, kilogrammo e secondo

È stata scelta come costante fondamentale della natura, sulla quale definire le unità di misure fondamentali del S.I.
LA COSTANTE GRADO KELVIN viene definita per mezzo della costante di Boltzmann.

L'origine della pressione



La pressione è il risultato degli urti tra le molecole del gas e le pareti del contenitore

La pressione dipende dalla massa e dalla velocità delle molecole ma anche dalle dimensioni del contenitore

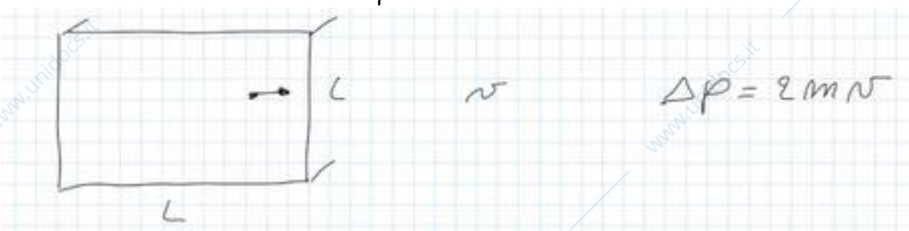
Contenitore cubico di lato L con all'interno una singola molecola

Come discusso nel file 03-lavoro-energia.pdf alla pagina 133, la molecola effettua un urto elastico con la parte del contenitore e rimbalza con velocità opposta. La forza esercitata sulla parete è quindi

$$F = \frac{\Delta p_x}{\Delta t} = \frac{2mv_x}{2L/v_x} = \frac{mv_x^2}{L}$$

$$p = \frac{F}{A} = \frac{mv_x^2}{L^3} = \frac{mv_x^2}{V}$$

Consideriamo l'azione di una sola molecola, vogliamo andare a studiare qual è l'origine delle forze di pressione.
Questa molecola si muove in una scatola, in direzione perpendicolare alle due pareti laterali della scatola:
ha una certa velocità v, colpisce la parete e rimbalza→ è un cubo di lato l.
cosa succede nel rimbalzo contro la parete? C'è una variazione di velocità e quindi una variazione della quantità di moto.
Abbiamo una delta p che è due volte m v.



Abbiamo una variazione della quantità di moto.
Se vogliamo trovare qual è la forza esercitata sulla parete dobbiamo dividere la variazione della quantità di moto con l'intervallo di tempo. Quindi la particella rimbalza, torna indietro, rimbalza e ritorna indietro.
L'intervallo di tempo è il tratto percorso dalla particella divisa la velocità; questo mi porta ad avere un quadrato a numeratore.

$$F = \frac{\Delta p}{\Delta t} = \frac{\cancel{2} m v^2}{\cancel{2} L} = \frac{m v^2}{L}$$

La pressione è F per unità di area:
considero l'area del cubo

$$A = L^2$$

Quindi la pressione è

$$p = \frac{m v^2}{L^3}$$

Dove L al cubo è anche il volume del cubo:

$$pV = mv^2$$

A questo punto dobbiamo essere + realistici e considerare che questa velocità l'avevamo scelta lungo x, quindi sono tutte vx. Nella realtà il gas sarà costituito da molte molecole con velocità una diversa dall'altra, quindi siamo interessati + che alla velocità x di una molecola, al valore medio della vx^2.
E questo può essere collegato con il valor medio della vera velocità come modulo, indipendentemente dalla direzione.

$$pV = mv_x^2 = m\langle v_x^2\rangle$$

Quindi il modulo della velocità v è collegata ai valori medi della velocità lungo x, y e z.
Quindi possiamo ottenere che il valore medio del quadrato della velocità è uguale a:

$$\langle v^2\rangle = \langle v_x^2\rangle + \langle v_y^2\rangle + \langle v_z^2\rangle$$

Se siamo in condizione di isotropia in cui non vi sono condizioni privilegiate, allora è uguale a:

$$\langle v^2\rangle = \langle v_x^2\rangle + \langle v_y^2\rangle + \langle v_z^2\rangle = 3\langle v_x^2\rangle$$

Quindi io posso scrivere:

$$pV = \frac{1}{3} m\langle v^2\rangle =$$

Faccio uscire fuori un'energia cinetica, moltiplicando e dividendo per due e ottengo:

$$\frac{2}{3}\left(\frac{1}{2} m\langle v^2\rangle\right)$$

Cioè il rapporto pressione per volume è legato attraverso questo fattore con l'energia cinetica media delle molecole del gas.
Con l'ultimo passaggio ricordo l'equazione di stato dei gas perfetti calcolata per una singola molecola.

$$pV = k_B T = \frac{2}{3}\left(\frac{1}{2}mv^2\right)_{media}$$

Posso collegare l'energia cinetica media con la temperatura e quindi questo gas perfetto monoatomico:

$$\left(\frac{1}{2}mv^2\right)_{medio} = \frac{3}{2}k_B T$$

Ho collegato la temperatura con l'energia cinetica media delle molecole del gas. Quindi se considero un gas perfetto monoatomico ho trovato un'espressione che mi permette di ottenere l'energia interna del gas.
Per ottenerla io basta che moltiplico per il numero di molecole l'energia media di ogni singola molecola.

$$E_{interna} = n N_A \left(\frac{1}{2}mv^2\right)_{medio} = \frac{3}{2} n N_A k_B T =$$

Il prodotto di questi due è R, cioè la costante dei gas.

$$= n\frac{3}{2}RT$$

Termodinamica chimica

Definizioni

Termodinamica: è la branca della scienza che studia le trasformazioni dell'energia.

Energia: è la capacità di compiere lavoro o produrre calore.

Energia interna, E o U: energia totale posseduta da un "oggetto".

Non si può calcolare la quantità assoluta di **E** perché questo valore comprenderebbe le energie di TUTTI i singoli atomi che compongono l'oggetto.

Il meglio che possiamo fare è misurare le variazioni di energia interna **E**, cioè **ΔE**.

Energia interna di un gas ideale

Energia interna

somma dell'energia potenziale e cinetica delle molecole che la compongono

L'energia cinetica può essere a sua volta separata in energia legata ai movimenti traslatori K_i e quella legata ai movimenti di vibrazione e rotazione

$$E_{interna} = \sum_i (U_i + K_i + E_{v,i} + E_{r,i})$$

- Per un gas perfetto monoatomico le particelle subiscono urti elastici e non sono soggette a forze tra un urto e l'altro:

$$U_i = 0$$

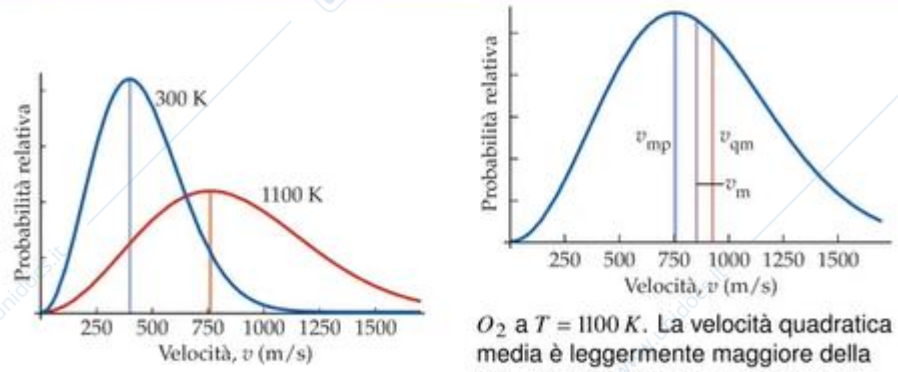
- Il gas monoatomico non può ruotare o vibrare

$$E_i = 0 \qquad K_i = \frac{3}{2}kT$$

Quindi posso sommare tutte le energie potenziali, le energie cinetiche e eventualmente anche altre forme di energia immagazzinate all'interno della molecola.
Perché se noi abbiamo non un gas monoatomico ma una molecola questa può vibrare, può ruotare e immagazzinare energia nei cosiddetti gradi di energia interni.

Il gas perfetto monoatomico non può vibrare perché costituito da atomi e le particelle subiscono urti elastici, quindi tra un urto e l'altro possiedono energia potenziale=0.
Non c'è una forza che lega le particelle tra loro quando urtano.

Energia cinetica e temperatura



O_2 a $T = 1100\ K$. La velocità quadratica media è leggermente maggiore della velocità più probabile e della velocità media

$$\left(\frac{1}{2}mv^2\right)_m = \frac{3}{2}kT \quad \Rightarrow \quad \left(v^2\right)_m = \frac{3kT}{m}$$

$$\boxed{v_{qm} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}} = \sqrt{\frac{3kN_aT}{N_am}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

dove M è la massa di una mole.

Un'energia cinetica delle molecole è legata alla temperatura.
La differenza tra due gas che si trovano a temperature diverse sta da come si distribuiscono le velocità dei costituenti del gas.
La termodinamica riesce anche a predire quale deve essere questa distribuzione della velocità ad una data temperatura.
All'aumentare della temperatura la disposizione si sposta, quindi le velocità quadratiche medie aumentano.

Sommario

- La temperatura è legata all'energia cinetica degli atomi o delle molecole

$$\left(\frac{1}{2}mv^2\right)_m = \frac{3}{2}kT \qquad nN_A\left(\frac{1}{2}mv^2\right)_m = \frac{3}{2}nRT$$

- La pressione è legata alle collisioni degli atomi e delle molecole con le superfici del contenitore

$$pV = nRT$$

- Gli atomi e le molecole si spostano con una velocità quadratica media:

$$\boxed{v_{qm} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}}$$

e hanno anche collisioni tra di loro

  - Il moto termico provoca i fenomeni della diffusione e dell'osmosi (v. slides di chimica).

Sommario (2)

- Le leggi della fisica in genere sono simmetriche rispetto alla direzione del tempo, ad esempio nella conservazione dell'energia meccanica la velocità compare al quadrato e quindi è indifferente cambiare v con $-v$:

$$E = \frac{1}{2}mv^2 + mgh$$

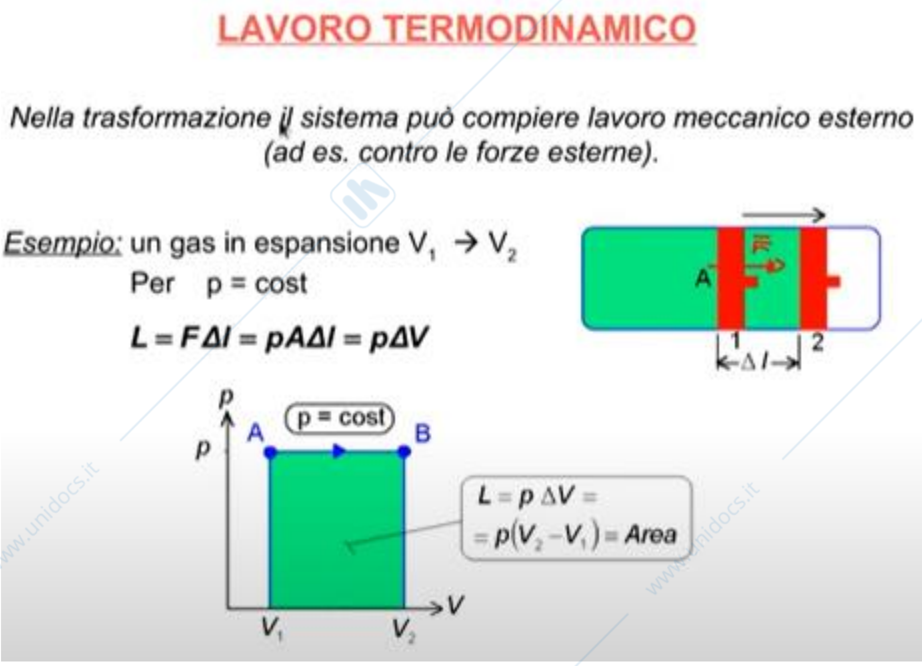
- Nella realtà però si osserva che i processi hanno una direzione preferenziale
- In termodinamica questo è molto evidente ed è in questo ambito che è stato capito il motivo

Noi dobbiamo cercare di capire la direzione privilegiata dei fenomeni naturali.

Le leggi della fisica speso sono simmetriche → cioè se io cambio una grandezza come la velocità con -v, molte leggi come l'energia meccanica, non cambia l'energia totale.

Nella realtà però si osserva che i processi hanno una direzione preferenziale.

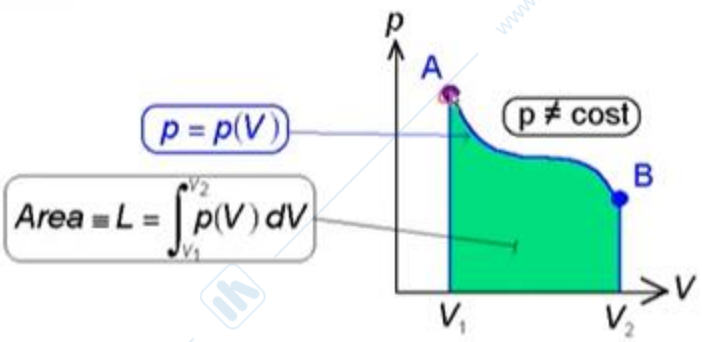
12.Lavoro termodinamico:



Il sistema esercita un lavoro sull'ambiente esterno, oppure può subire il lavoro esercitato dall'ambiente esterno.
Questo concetto è legato anche alla pressione.
Se abbiamo un gas con la pressione interna P, questo gas è contenuto in un pistone, se vi è un'espansione la forza dovuta alle forze di pressione compie lavoro sull'ambiente.
Infatti abbiamo che una pressione sul pistone F, se questo gas si espande si considera delta L→ abbiamo che il pistone compie un lavoro.
P per variazione di volume rappresenta l'area di un rettangolo sul piano indicato da pv.
In una trasformazione, andiamo a vedere l'area al di sotto della trasformazione e otteniamo il lavoro compiuto.
Ci sono trasformazioni + facili, trasformazioni in cui è + complicato.
Questo è un esempio di trasformazione isobara (pressione costante) e questo genere di trasformazione da come lavoro l'area del rettangolo.
Quando il gas si espande abbiamo un lavoro positivo, quindi il sistema compie il lavoro sull'ambiente.

Quando si ha una compressione, si ha un lavoro negativo.
Questo vuol dire che il volume finale v2 < v1.
Questa differenza viene meno di 0 (v2-v1).
Se noi calcoliamo l'integrale seguendo la funzione nel verso positivo di x, otteniamo un valore >0, perché l'area è sotto una curva che è positiva→ la pressione è positiva.
Se noi calcoliamo l'integrale scambiando i sistemi di integrazione, cioè andiamo dalle X alle x piccole, allora con una curva >0 si ottiene l'integrale nel primo caso positivo, ne secondo minore di 0.

Per p ≠ cost.

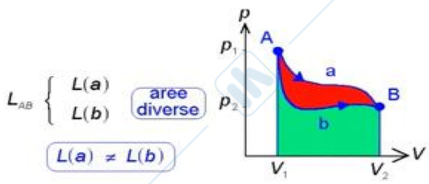


Quando si ha una *espansione* il lavoro è *positivo*.
Quando si ha una *compressione* il lavoro è *negativo*.

Il lavoro L rappresenta l'energia scambiata in modo meccanico.
Il calore Q rappresenta l'energia scambiata (ad es. per effetto di una differenza di temperatura).

Quando si ha una trasformazione di tipo diversa, generica che va dal punto a a b, per calcolare il lavoro dobbiamo riprendere il concetto dell'area sotto la curva.
Basta fare l'integrale della curva che descrive la trasformazione per poter calcolare il lavoro termodinamico.
Lavoro e calore rappresentano le due modalità con cui il sistema può scambiare energia con l'ambiente esterno.

13. Principio della termodinamica:



Il lavoro dipende dal tipo di trasformazione compiuta e non solo dallo stato iniziale e finale.

Il sistema può scambiare con l'ambiente circostante quantità di calore Q

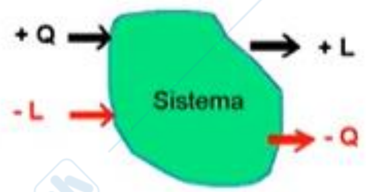
Q è *positivo* se viene *assorbito* dal sistema.
Q è *negativo* se viene *ceduto* dal sistema

Il sistema può scambiare energia con l'esterno con 2 modalità:

- Sottoforma di lavoro meccanico (fatto sull'ambiente o subito dall'ambiente);
- Sottoforma di calore.

L'area per andare dallo stato A a quello B non è univocamente determinata considerando stato iniziale e finale→ se vado dallo stato finale a quello iniziale con trasformazioni diverse, l'area sotto la curva A e l'area sotto la curva B sono diverse, quindi il lavoro fatto dal gas quando percorre le due trasformazioni sono lavori diversi e la differenza è data da questa area rossa.
In generale quindi andando dallo stato A allo stato B, il lavoro compiuto dal gas dipende dalla trasformazione e non solo dallo stato iniziale e finale.
Il sistema può scambiare calore con l'ambiente circostante.

CONVENZIONI



In chimica si ha una convenzione di segni diversa per quanto riguarda il lavoro (viene considerato come positivo il lavoro fatto sul sistema). V. slides chimica. Definizioni: sistema e ambiente pagina 62.

Sperimentalmente si ricava che:
Q scambiata dal sistema con l'esterno dipende dal tipo di trasformazione compiuta e non solo dallo stato iniziale e finale.

Lavoro e calore dipendono dalla trasformazione ma sono legati tra di loro.
Infatti la quantità Q-L *dipende solo dallo stato iniziale e dallo stato finale del sistema e non dalla trasformazione*.

Si introduce una grandezza E (energia interna del sistema) tale che $\Delta E = Q - L$

Quando andiamo a considerare il calore assorbito o ceduto dal sistema, questo dipende dalla trasformazione.
L'energia scambiata con l'ambiente esterno sottoforma di calore o di lavoro, dipende dal tipo di trasformazione compiuta e non solo dallo stato iniziale e finale.
Tuttavia si osserva che lavoro e calore dipendono dalla trasformazione ma sono legati tra di loro dal principio di conservazione dell'energia.
Lo sbilanciamento tra questi due va a variare l'energia interna del sistema, che esprime l'energia totale posseduta dal sistema grazie al principio di conservazione dell'energia, allora ogni variazione di energia interna del sistema deve essere sottoforma di scambio di energia con l'esterno.

Primo principio della termodinamica

$$\boxed{\Delta E = Q - L}$$

Ogni sistema termodinamico possiede un'energia interna E funzione solo dello stato termodinamico in cui si trova il sistema. Per un gas perfetto E dipende solo dalla temperatura

$$\Delta E = E_{finale} - E_{iniziale}$$

È una generalizzazione del principio di conservazione dell'energia che tiene conto anche dell'energia termica.

- Per una trasformazione finita si scrive $\Delta E = Q - L$
- Per una trasformazione infinitesima si scrive $dE = \delta Q - \delta L$
  la differenza di scrittura tra d e δ indica che
  - E è funzione di stato
  - Q e L non sono funzioni di stato

La convenzione dei segni è diversa tra fisica e chimica, tuttavia, qualunque sia la convenzione usata (fisica o chimica):

$$dE = Q - p\,dV$$

Q>0→ AUMENTA ENERGIA INTERNA;
Q<0→ DIMINUISCE L'ENERGIA INTERNA.
Un sistema ha una determinata energia interna.

Energia interna di un gas ideale

L'energia interna di una sostanza è la somma di tutte energie potenziali e cinetiche delle molecole che le compongono.

In un gas ideale non ci sono energie potenziali ma solo urti perfettamente elastici per cui l'energia interna è la somma di tutte le energie cinetiche delle molecole:

$$E_{interna} = N\frac{3}{2}kT = n\frac{3}{2}N_a kT = n\frac{3}{2}RT$$

Principio di equipartizione dell'energia

Ad ogni grado di libertà di una molecola è associata

$$E = \frac{1}{2}kT$$

Qui viene considerata l'energia interna di un gas monoatomico.

Per un gas monoatomico vi sono 3 gradi di libertà: x, y e z e quindi:

$$E = N\frac{3}{2}kT$$

mentre per un gas biatomico vi sono anche le rotazioni che si possono definire con due angoli nello spazio: θ e ϕ per cui

$$E = N\frac{5}{2}kT$$

e se la temperatura è abbastanza alta la molecola può anche vibrare (l'energia viene immagazzinata in parte come energia cinetica e come energia poteziale):

$$E = N\frac{7}{2}kT$$

Con N→ numero molecole.
Le molecole hanno + possibilità di immagazzinare energia.
La molecola biatomica può ruotare anche attorno a se stessa, movimento che può contribuire all'energia interna del sistema.
Ad ogni movimento della molecola viene associata la stessa quantità→ ½ kt.
Possono anche essere scritti in altri modi come:

- $E = N\frac{3}{2}kT = n\frac{3}{2}RT$
- $\boxed{E = N\frac{5}{2}kT} = n\frac{5}{2}RT$
- $\boxed{E = N\frac{7}{2}kT} = n\frac{7}{2}RT$

Calore specifico molare dell'idrogeno H_2

A volume costante.

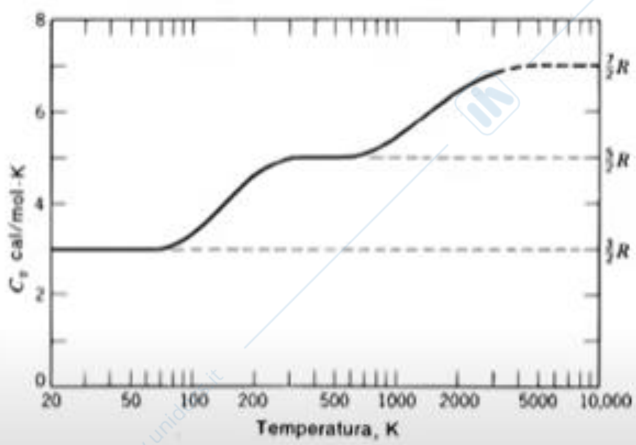
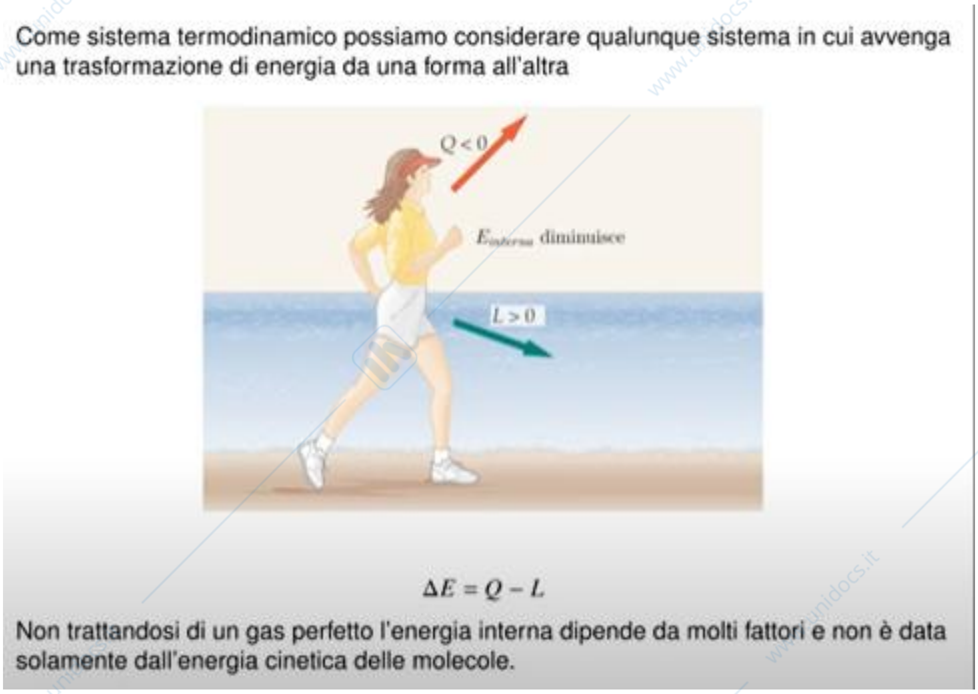


FIGURA 23-6 Variazione del calore molare C_v dell'idrogeno con la temperatura. Notare che T è riportato su scala logaritmica. L'idrogeno si dissocia prima di raggiungere 3200 K. La curva tratteggiata rappresenta una molecola biatomica che non si dissocia prima di 10000 K.

Questi fenomeni sono soggetti alle regole della meccanica quantistica: la molecola può iniziare a vibrare/ ruotare solo se c'è un'energia sufficiente per dei livelli rotazionali/vibrazionali.
Ad aumentare della temperatura, una molecola biatomica cambia comportamento.
A bassissime temperature si comporta come un gas monoatomico, perché l'energia non è sufficiente;
dopo la transizione si ha l'energia per compiere i movimenti.
Dove la linea è tratteggiata la molecola si dissocia.



Negli organismi si può definire un concetto di energia interna: il primo principio della termodinamica è di validità generale, quindi vale per qualsiasi sistema.
Sta compiendo perché si sta spostando e disperde calore perché suda. La sua energia interna diminuisce sotto forma di scorte di glucosio ed avrà fame, quindi avrà bisogno di reintegrare le sue scorte di energia interna.

14. Trasformazione isocora:

Calore specifico di un gas

Il calore assorbito o ceduto da un gas dipende dalla trasformazione

Due casi particolari importanti ai fini pratici:

- volume costante
  - il sistema non può compiere lavoro e quindi il calore assorbito viene immagazzinato in energia interna del gas
- pressione costante
  - il sistema compie lavoro espandendosi e quindi una parte dell'energia assorbita come calore viene immediatamente restituita come lavoro

Si considerano calori specifici molari

Il calore specifico è la quantità di calore necessaria a cambiare la temperatura di 1° di una mole di sostanza, dipende dalla trasformazione.

Le proprietà del gas sono strettamente legate alla quantità di materia contenuta nel volume, quantità di materia considerata come numero di particelle/ numero di moli.

Trasformazioni di un gas perfetto

Un gas può effettuare un numero infinito di trasformazioni. Alcune di queste risultano particolarmente interessanti

Isocora	$V = costante$
Isobara	$p = costante$
Isoterma	$T = costante$
Adiabatica	$Q = 0$
Espansione libera	$Q = 0$ e $L = 0$

In questo adiabatica significa senza scambi di calore con l'esterno.

Sono tutte trasformazioni reversibili.

L'espansione libera, invece, sarà l'esempio di trasformazione irreversibile che sarà contemporaneamente isocora e isobara.

Isocora

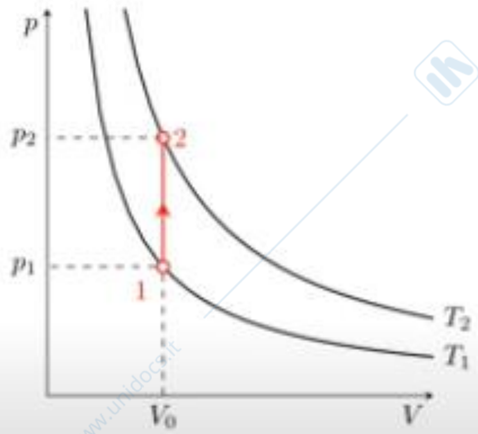
Il volume rimane costante

Nella trasformazione c'è una proporzionalità diretta tra p e T

$$V = \frac{nRT_1}{p_1} = \frac{nRT_2}{p_2} \Rightarrow \frac{T_1}{p_1} = \frac{T_2}{p_2}$$

Se $\Delta V = 0$ allora anche $L = 0$

$$Q = \Delta E = nc_V \Delta T$$



Il volume rimane costante, quindi sul piano pv, la trasformazione isocora è rappresentata da una retta verticale a v=costante, in questo caso Vo.
Quindi la trasformazione avviene come costante, ci può essere un aumento o una diminuzione di pressione.
E dalla legge dei gas, noi deduciamo che c'è una proporzionalità diretta tra pressione e temperatura;
quindi se aumenta la pressione anche la temperatura aumenta se diminuisce la temperatura diminuisce la pressione come abbiamo detto, se delta v (cioè la variazione di velocità) è zero, anche il lavoro vale ero, cioè non c'è lavoro, e quindi il primo principio della termodinamica dice che la variazione dell'energia interna è uguale a q -L, quindi se L vale zero, ci rimane che il calore scambiato è uguale alla variazione dell'energia interna.
Se viene assorbito calore con Q>0, l'energia interna aumenta; se viene ceduto il calore T diminuisce e l'energia interna diminuisce.

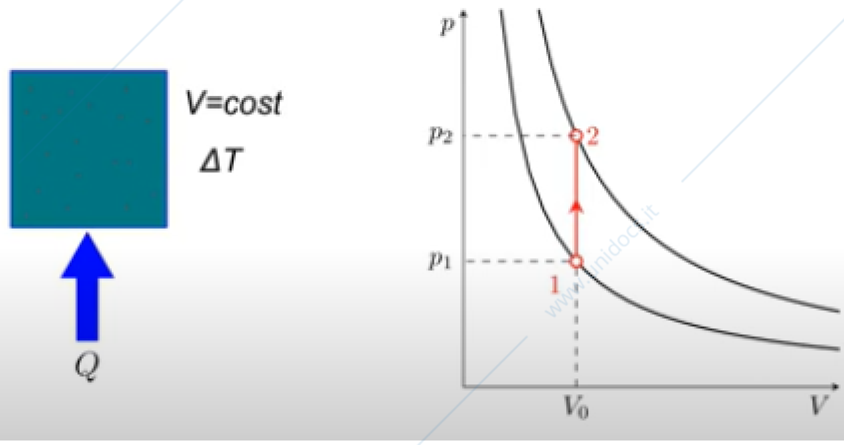
$$\boxed{\Delta E = Q} - \cancel{L}$$

Il primo principio della dinamica mi collega ncv(delta)t direttamente con la variazione di energia interna.

Calore specifico a volume costante

Il calore specifico molare a volume costante viene definito come

$$c_V = \frac{Q\,(V = cost.)}{n\Delta T} \qquad \left(\text{cal mol}^{-1}\,\text{K}\right) \text{ oppure } \left(\text{J mol}^{-1}\,\text{K}\right)$$



Quindi:

$$c_V = \frac{Q\,(V = cost.)}{n\Delta T} = \Delta E$$

sostituiamo Q con delta E.

Il sistema non compie lavoro ($V = cost$) e quindi

$$\Delta V = 0 \Rightarrow L = 0$$

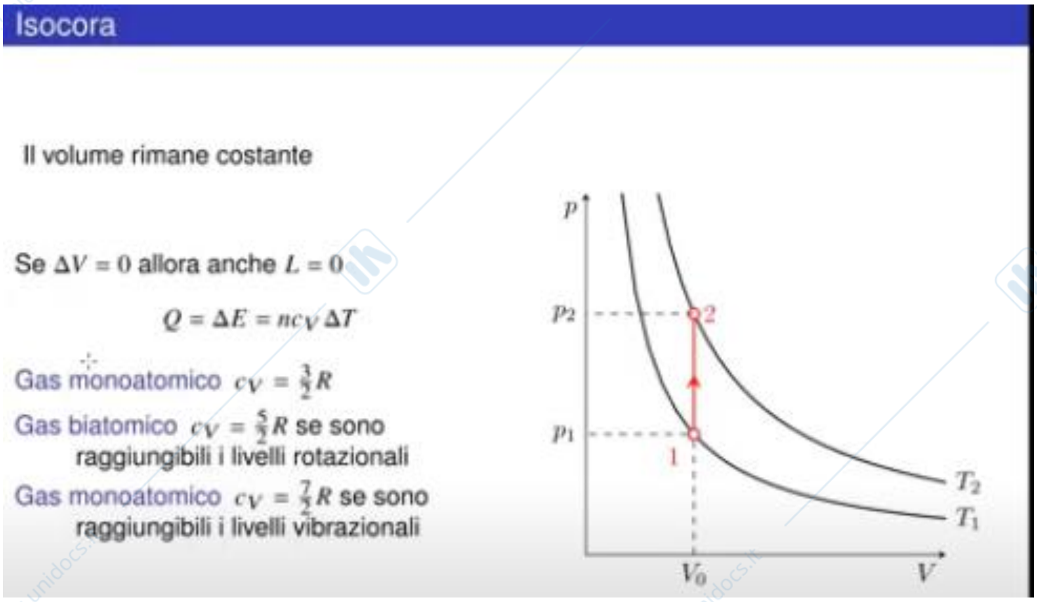
Per il primo principio

$$\Delta E = Q$$

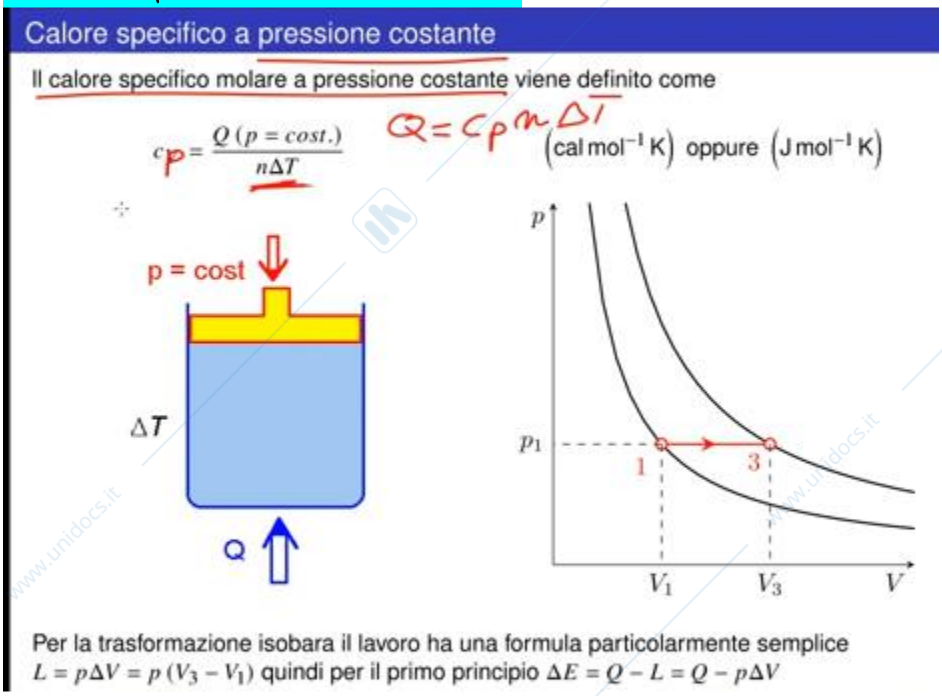
Quindi la misura del calore specifico e volume costante permette di studiare la dipendenza dell'energia interna dalla temperatura

$$\boxed{\Delta E = n c_V \Delta T}$$

$$c_V = \frac{Q}{n\Delta T} = \frac{\Delta E}{n\Delta T} = \frac{\frac{3}{2}\cancel{n}R\cancel{\Delta T}}{\cancel{n\Delta T}} = \frac{3}{2}$$



15.Trasformazione isobara:



Sul piano pv questa trasformazione è rappresentata con una linea orizzontale, quindi la pressione è costante e si ha una variazione di volume→ che corrisponde ad un aumento di temperatura.

Quindi:

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

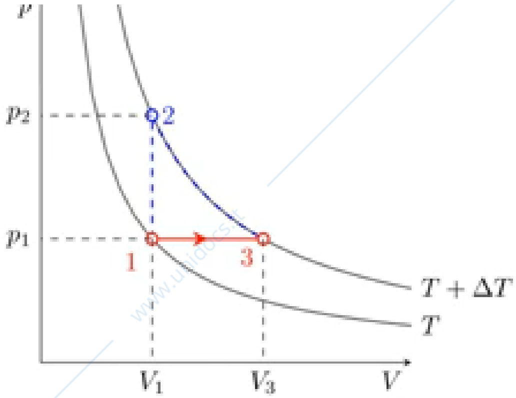
Per il calore specifico a pressione costante dobbiamo fare un piccolo ragionamento, basato sul fatto che l'energia interna è una funzione di stato, quindi la sua variazione non dipende dalla trasformazione, ma dall'energia interna nel punto finale della trasformazione meno l'energia interna del punto iniziale della trasformazione:

Si considera il primo principio della termodinamica:

$$\Delta E = Q - L$$

Poichè l'energia interna di un gas ideale dipende solo dalla temperatura si ha che la variazione dell'energia interna ha la stessa forma del caso con volume costante:

$$\Delta E = nc_V \Delta T$$



La variazione dell'energia interna la possiamo ottenere con il calore specifico a volume costante.
Si riferisce ad una trasformazione isocora, ma poiché l'energia interna è una funzione di stato, allora questa formula vale sempre; quando noi conosciamo tf – ti abbiamo avuto tutte le informazioni necessarie per calcolare le variazioni dell'energia interna del gas perfetto, che dipende solo dalla temperatura.
Quindi utilizziamo il calore specifico a volume costante, è vero per qualunque trasformazione.

Il calore effettivamente scambiato si esprime in base a c_p che si vuole determinare:

$$\boxed{Q = nc_p \Delta T}$$

Il calore è l'incognita, cioè il calore scambiato.
Allora possiamo scrivere il primo principio della termodinamica, perché la variazione dell'energia interna è sempre data:

Il lavoro per la trasformazione isobara è dato dall'espressione particolarmente semplice $L = p\Delta V$, quindi:

$$\Delta E = nc_V \Delta T = nc_p \Delta T - p\Delta V$$

In questa espressione

$$\boxed{nc_V \Delta T = nc_p \Delta T - p\Delta V}$$

possiamo utilizzare l'equazione dei gas perfetti

$$pV = nRT \qquad (p = cost) \Rightarrow p\Delta V = nR\Delta T$$

$$\cancel{n}c_V \cancel{\Delta T} = \cancel{n}c_p\cancel{\Delta T} - \cancel{n}R\cancel{\Delta T}$$

$$nR\Delta T = nc_p\Delta T - nc_V\Delta T$$

$$C_V = C_P - R$$

$$\boxed{R = c_p - c_V \qquad c_p = c_V + R}$$

Relazione di Mayer

e quindi si ha sempre $c_p > c_V$

Per i diversi gas si ha

	c_V	c_p	$\gamma = c_p/c_V$
Gas monoatomici	$\frac{3}{2}R$	$\frac{5}{2}R$	$\frac{5}{3} \simeq 1.67$
Gas biatomici	$\frac{5}{2}R$	$\frac{7}{2}R$	$\frac{7}{5} = 1.4$

Una parte del calore fornita al sistema che subisce una trasformazione a pressione costante diventa lavoro, cioè espansione del gas.

Questo fa sì che io debba fornire + calore al gas per avere la stessa differenza di temperatura, perché una parte va ad energia interna e una parte viene spesa in lavoro di espansione.

Per ottenere il calore specifico a pressione costante, basta sommare R al calore specifico a volume costante.

Il rapporto cp/cv è anche importante.

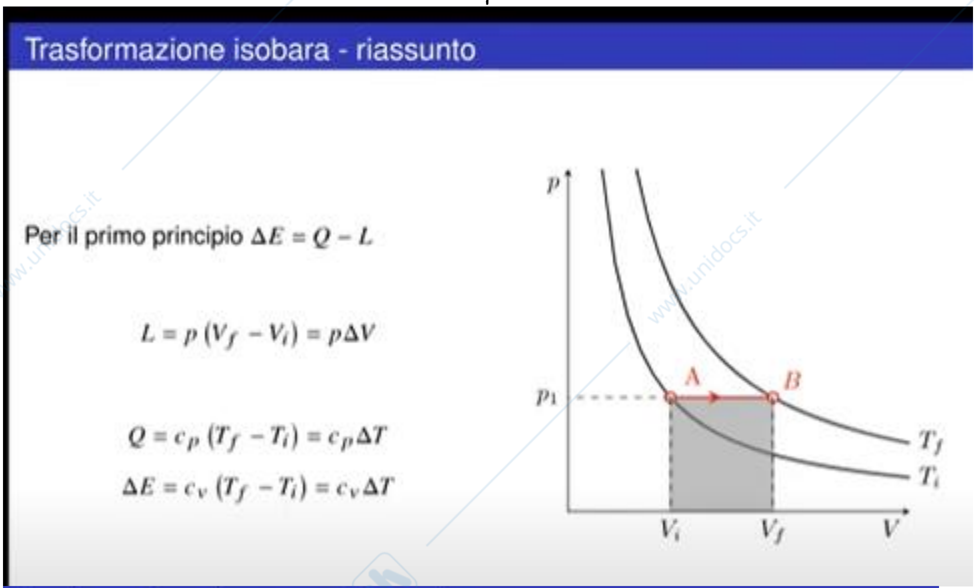
Alcuni calori specifici molari

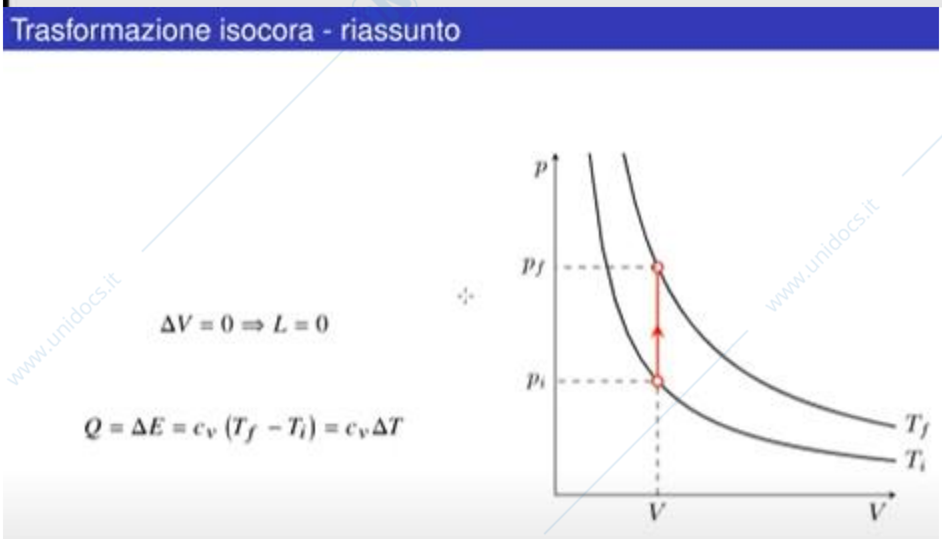
Determinati a 20 °C e 1 atm

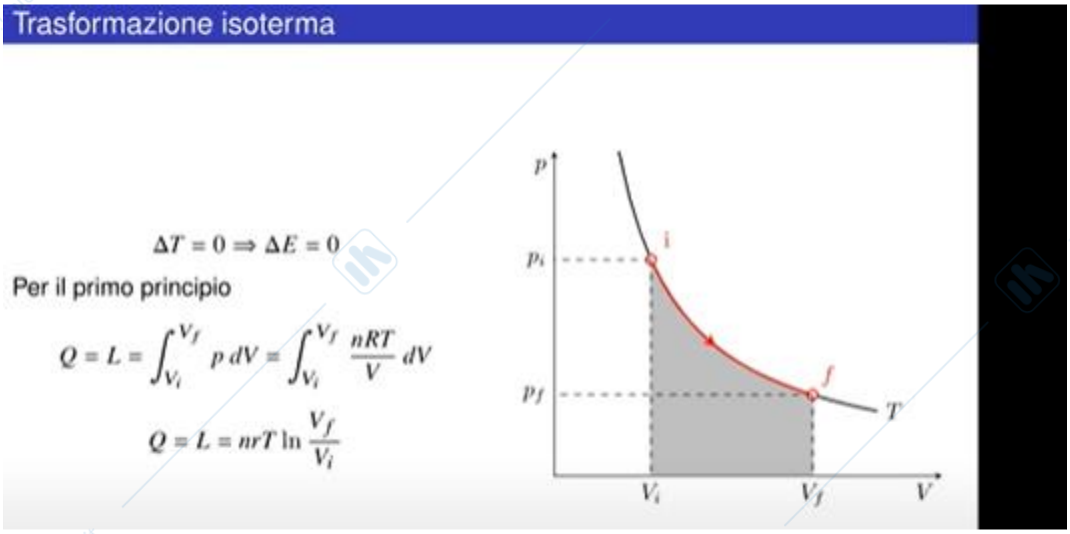
Tipo di gas	Gas	C_p/R	C_v/R	$(C_p - C_v)/R$	$\gamma = C_p/C_v$
Monoatomico	He	2.50	1.50	1.00	1.67
	Ar	2.50	1.50	1.00	1.67
Biatomico	H_2	3.46	2.46	1.00	1.41
	O_2	3.54	2.53	1.01	1.40
	N_2	3.50	2.50	1.00	1.40
	Cl_2	4.17	3.10	1.08	1.35
Poliatomico	CO_2	4.45	3.42	1.02	1.30
	SO_2	4.86	3.78	1.08	1.29
	C_2H_6	6.22	5.19	1.03	1.20
	NH_3	4.43	3.35	1.08	1.31

Per i monoatomici è abbastanza verificato che il 5/2 o 3/2 R;
per i gas poliatomici è + varia la situazione perché i moti di una molecola complessa possono essere complicati.
Questa relazione cp-cv=R =1 è molto ben verificato.

16.Isoterma adiabatica espansione libera:







La variazione di temperatura=0.

Poiché nel gas perfetto l'energia interna dipende solo dalla temperatura, di conseguenza se t non varia non varia nemmeno l'energia interna.

$$\cancel{\Delta E} = Q - L = 0$$
$$Q = L$$

Il calore assorbito dal sistema è uguale al lavoro fatto.

Si utilizza la definizione generale di lavoro termodinamico, come somma di tutti i lavori infinitesimi p per deltav e quindi l'integrale sotto la curva, che descrive la trasformazione termodinamica sotto la curva.

Per cui si fa l'integrale tra vf e vi:

$$\int_{V_i}^{V_f} p\,dV$$

La sostituiamo nella legge dei gas perfetti e otteniamo:

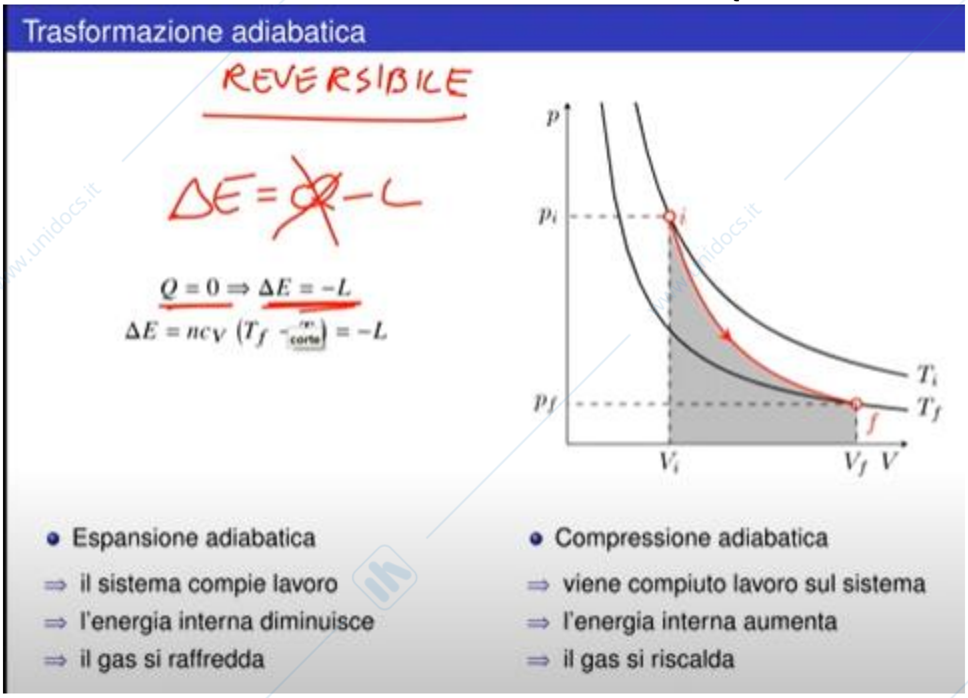
$$\int_{V_i}^{V_f} p\,dV = \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V}\,dV$$

La temperatura costante, r anche, n anche, quindi:

$$nRT\int_{V_i}^{V_f}\frac{dV}{V}$$

Cioè uguale al logaritmo naturale del volume finale fratto quello iniziale.

Non ha scambi di calore con l'esterno quindi:



Quindi l'energia interna è uguale a -L.

Se il sistema compie lavoro positivo, il sistema si espande, e vuol dire che tf-ti<0 se L>0.

La tf è <ti.

Se si comprime, l<0 allora vf<vi → il lavoro è negativo e tf-ti>0.

Espansione libera irreversibile: adiabatica e isoterma

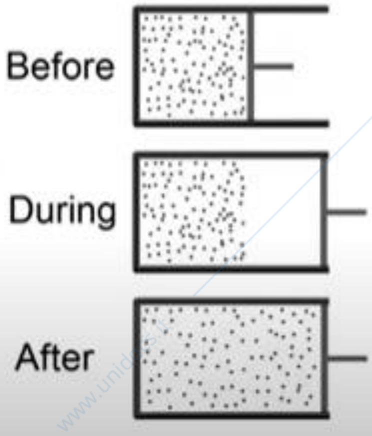
In una espansione isoterma un termostato fornisce il calore necessario per mantenere costante la temperatura:

$$Q = L = nrT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Nell'espansione libera un gas è libero di espandersi nel vuoto

- Non vi è passaggio di calore attraverso le pareti (perchè la trasformazione è estremamente veloce)
- La temperatura non cambia perchè il gas non compie lavoro durante l'espansione e quindi:

$$\Delta E = Q - L = 0 - 0 = 0\,J$$



Consideriamo un esempio di trasformazione irreversibile.
Questo tipo è particolare perché sia adiabatica che isoterma.
È una trasformazione violenta:
consideriamo un gas in un cilindro chiuso da un pistone che lo comprime, questo pistone viene estratto così velocemente che il gas non ha il tempo di passare attraverso una successione di stati di equilibrio come nel caso della situazione della trasformazione adiabatica, in cui l'espansione è lenta.
Il gas occupa ancora il volume originario quando il pistone si trova già nella posizione finale.
Non vi è passaggio di calore attraverso le pareti, perché la trasformazione è estremamente veloce, quindi il gas non può assorbire calore dalle pareti per compiere questa espansione.
Al tempo stesso la temperatura non può cambiare perché il gas non compie lavoro durante l'espansione.
Quando raggiungerà la parete del pistone, questo sarà già fermo; quindi non vi sarà un lavoro esercitato dal gas sul pistone.
Non c'è quindi variazione di energia interna.

È irreversibile: nella trasformazione adiabatica io ho speso energia interna per fare espandere il gas, ma ho ottenuto lavoro; però in questo caso l'espansione non ha dato nulla in cambio, quindi per ritornare alla situazione di partenza devo compiere un lavoro esterno→ non posso ritornare alle condizioni iniziale senza "spendere" qualcosa.

Questo mostra chiaramente che

- calore e lavoro non dipendono solo dallo stato iniziale e finale del sistema ma dipendono dalla trasformazione

Vi sono differenze sostanziali tra una trasformazione isoterma reversibile e una irreversibile

- Durante la trasformazione il gas è in regime turbolento.
- La sua pressione e la sua temperatura non sono definite perchè non passa attraverso stati di equilibrio

Nell'espansione libera il sistema non ha compiuto lavoro e quindi non ho ricavato nulla che potrei utilizzare per comprimere nuovamente il gas $\Rightarrow$ trasformazione irreversibile