

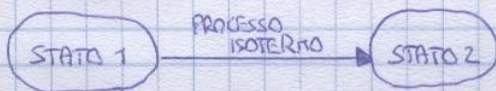
Parliamo ora dei gas. In natura esistono tre stati di aggregazione:

- 1) Solido
- 2) Liquido
- 3) gassoso

È risaputo che un solido, come per esempio un metallo, possiede una forma propria e gli atomi e le molecole sono in stretto legame tra loro, mentre un liquido assume la forma del recipiente che lo contiene e gli atomi e le molecole sono più distanti rispetto al caso solido. Un gas ha la particolarità di occupare l'intero spazio a sua disposizione e quindi atomi e molecole sono ancora più distanti tra loro. Il modello con il quale di solito si rappresenta un gas consiste in un insieme di numerose particelle. È possibile supporre che le forze di coesione che tengono unite le particelle siano nulle. Quindi definiremo **gas ideale** quel gas che porta all'estremo le caratteristiche macroscopiche. Più precisamente un gas ideale è un gas in cui le particelle sono puntiformi, e non interagiscono tra loro. I gas ideali obbediscono alla seguente relazione:

$$PV = nRT$$

della **equazione di stato dei gas ideali**. Supponiamo ora di avere un gas ideale che si trovi nello stato iniziale 1, e attraverso un processo isoterma, giunga in uno stato finale 2.



Siano  $T_1$  e  $T_2$  rispettivamente le temperature nello stato 1 e nello stato 2. Siccome la trasformazione in questione è isoterma, si ha:

$$\text{STATO 1: } P_1 V_1 = nRT_1$$

$$\text{STATO 2: } P_2 V_2 = nRT_2$$

Siccome  $T_1 = T_2 \Rightarrow P_1 V_1 = P_2 V_2$ . Questa legge va sotto il nome di **legge di Boyle**.

Questa legge è valida solo per le trasformazioni isoterme. Si noti infatti che  $P$  è la pressione del gas,  $V$  il volume,  $n$  il numero di moli,  $T$  la temperatura e  $R$  la **costante di Boltzmann**. Essa vale:

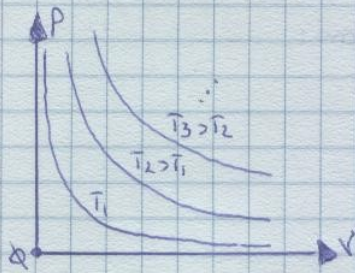
$$R = 8,314 \frac{J}{mol \cdot K}$$

Se la temperatura è costante, e ipotizziamo che anche  $n$  rimanga costante, visto che  $R$  è una costante si ha:

$$PV = \text{costante}$$

Rappresentiamo nel piano  $P, V$  questa legge.

36



Come si può notare abbiamo delle iperbole equilatera aventi gli assi coordinati come asintoti. Definiamo ora cosa si intende per calore specifico a volume e a pressione costante. Per definizione il **calore specifico a volume costante**, che viene indicato con  $c_v$ , rappresenta la quantità di calore necessaria per riscaldare di un grado l'unità di massa di un gas mantenuto allo stesso volume. Formalmente possiamo scrivere:

$$c_v = \frac{1}{m} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, \vec{m}} = \left( \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{U}{m} \right) \right)_{V, \vec{m}} = \left( \frac{\partial \bar{u}}{\partial T} \right)_{V, \vec{m}} = \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right) / \left( \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right) \right]_{V, \vec{m}} \frac{\partial U}{\partial S}$$

Impatti:

$$\frac{\partial U}{\partial S} = T \quad \text{per quanto visto} \quad \text{e} \quad \frac{\partial U}{\partial S} / \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} = \frac{\partial U}{\partial S} \cdot \frac{\partial S^2}{\partial U^2} = \frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T}$$

Il calore specifico a volume costante inoltre è una proprietà intensiva definita solo per gli stati di equilibrio stabile e sarà funzione di  $S, V, \vec{m}$ . Quindi:

$$c_v = \tilde{c}_v(S, V, \vec{m})$$

Analogamente definiamo il **calore specifico a pressione costante** che indichiamo con  $c_p$ , e che viene usato ricordandosi che un gas può essere riscaldato a pressione costante, come:

$$c_p = \frac{1}{m} \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P, \vec{m}} = \left( \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{H}{m} \right) \right)_{P, \vec{m}} = \left( \frac{\partial \bar{h}}{\partial T} \right)_{P, \vec{m}}$$

Anche  $c_p$  è una proprietà intensiva, ma è funzione di  $S, P, \vec{m}$ .

$$c_p = \tilde{c}_p(S, P, \vec{m})$$

Ricordandosi che la variazione infinitesimale  $dU$  di energia interna a volume costante, e la variazione infinitesimale  $dH$  di entalpia a pressione costante, corrispondono entrambi ad una variazione infinitesimale del calore  $dQ$ , lungo un processo quasi statico, possiamo dare una forma a  $c_v$  e  $c_p$  che meglio spiega l'origine dei loro nomi. Possiamo scrivere:

$$c_v = \frac{1}{m} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, \vec{m}} = \frac{1}{m} \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_{V, \vec{m}}$$

$$c_p = \frac{1}{m} \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P, \vec{m}} = \frac{1}{m} \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_{P, \vec{m}}$$

Si ricordi infatti che lungo una trasformazione isocora  $dU = dQ$  e lungo una trasformazione isobara  $dH = dQ$ .

Facciamo ora la seguente importante considerazione. Supponiamo di avere un processo reversibile. Scriviamo il bilancio di entropia:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = S_Q + S_{int}$$

Da:

$$S_{int} = 0 \text{ perché il processo è reversibile}$$

Quindi:

$$S_2 - S_1 = S_Q = \frac{\Delta Q}{T}$$

In termini infinitesimali, e quindi matematicamente più corretti, si ha:

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

Prendendo il numero  $n$  di moli a uno, si ottiene:

$$n=1 \Rightarrow C_V = \frac{dQ}{dT} \Rightarrow dS = \frac{C_V}{T} dT$$

Integrando si ha:

$$\int_{S_Q}^S dS = \int_{T_Q}^T \frac{C_V}{T} dT \Rightarrow \text{e per } T \rightarrow \infty, \int_{T_Q}^T \frac{C_V}{T} dT \text{ diverge.}$$

Tale divergenza è in contrasto con il terzo principio della termodinamica, il quale afferma che negli stati in cui  $T \rightarrow 0, S \rightarrow 0$ . Allora, per poter di cose si ha:

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_V = 0$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_p = 0$$

Fatta spesso, nei sistemi semplici, non è nota la relazione fondamentale. Quindi la descrizione del sistema viene fatta tramite particolari coefficienti che sono facili da misurare. Vediamo tali coefficienti. Definiamo **coefficiente di dilatazione isobara** la seguente espressione:

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

Tale coefficiente indica la variazione di volume (variazione volumetrica), in termini di percentuale del sistema al variare della temperatura mantenendo la pressione costante. Tale coefficiente è funzione di  $P, T, \vec{m}$ . Quindi:

$$\alpha_p = \tilde{\alpha}_p(P, T, \vec{m})$$

33

Analogamente definiamo il **coefficiente di compressione isoterma** con seguente espressione:

$$k_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

Tale coefficiente indica la variazione volumetrica percentuale del sistema al variare della pressione mantenendo la temperatura costante. Essa è funzione di  $P, T, \vec{m}$ .  
Quindi:

$$k_T = k_T(P, T, \vec{m}).$$

Consideriamo ora un sistema  $C$  composto da due sottosistemi  $A$  e  $B$ .



Condizione necessaria e sufficiente affinché i sottosistemi  $A$  e  $B$  siano in mutua equilibrio è che il sistema complessivo  $C$  si trovi in stato di equilibrio stabile. Le condizioni perché si verifichi ciò sono:

$$\begin{cases} dS^C = 0 \\ d^2S^C < 0 \end{cases}$$

Consideriamo il differenziale secondo della RFS:

$$d^2S = \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} dU^2 + 2 \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} dU dV + \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} dV^2$$

Nei ragioniamo che  $d^2S^C < 0$  cioè:  $\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} dU^2 + 2 \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} dU dV + \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} dV^2 < 0$

A questo differenziale corrisponde la seguente **forma quadratica**:

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} & \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} \\ \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial U} & \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \end{bmatrix}$$

La condizione  $d^2S^C < 0$ , corrisponde a una forma quadratica vista sia definita negativamente e cioè:

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} < 0$$

Esprimiamo ora quest'ultima derivata secondo:

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} = \frac{\partial}{\partial U} \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_V = \left[ \frac{\partial}{\partial U} \frac{1}{T} \right] = \frac{\partial}{\partial T} \frac{1}{T} \left( \frac{\partial T}{\partial U} \right)_V = -T^{-2} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V^{-1} = -\frac{1}{T^2 C_V}$$

Quindi possiamo scrivere:

$$-\frac{1}{T^2 C_V} < 0 \Rightarrow C_V > 0$$

In sostanza la variazione di energia interna e di temperatura devono avere segno concorde. Analogamente si dimostra, facendo uso della Jacobiana e delle sue proprietà, che le variazioni di pressione e volume a temperatura costante devono avere segni discordi. Vediamo ora di vedere un esempio su come relazionare una relazione di Maxwell con uno dei coefficienti misti (per esempio  $\alpha_p$ ). Vogliamo in particolare dimostrare che:

$$\left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = -\alpha_p \cdot V$$

Notiamo subito che  $\left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T$  è una derivata parziale di una delle relazioni di Maxwell. Siccome:

$$\left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad \text{e} \quad \alpha_p = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

possiamo scrivere:

$$\left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = -\alpha_p \cdot V$$

Questa dimostrazione ha utilizzato la definizione di coefficiente di espansione isobara e la quarta relazione di Maxwell. Dallo ciò torniamo a parlare propriamente di gas ideali. Abbiamo già detto che tali gas obbediscono alla seguente equazione di stato:

$$P \cdot V = nRT$$

Consideriamo ora una mole di gas ideale (quindi  $n=1$ ) in **condizioni standard**. In queste condizioni abbiamo:

$$\begin{cases} P_0 = 101.325 \text{ Pa} \\ T_0 = 273,15 \text{ K} \end{cases}$$

Si ricordi che  $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$  e che la temperatura si misura in **Kelvin (K)**. Si ricordi in particolare la seguente relazione per passare dai Kelvin ai gradi Celsius:

$$T(^{\circ}\text{C}) = T(\text{K}) - 273,15$$

(40)

Dalla equazione di stato si ottiene, sostituendo i valori delle condizioni standard il volume occupato da una mole di gas in condizioni p e appunto standard:

$$V_0 = 22,4 \text{ dm}^3 = 22,4 \text{ l}$$

Tale volume viene detto **volume specifico**. Sempre sfruttando l'equazione di stato dei gas ideali otteniamo:

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{RT} \cdot \frac{R}{R} = \frac{1}{T}$$

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -\frac{R}{RT} \frac{RT}{R^2} = -\frac{1}{p}$$

Ricordando che:

$$C_V = \frac{dU}{dT} \Rightarrow \underline{C_V dT = dU} \quad (\text{NB: } m=1 \text{ mole molar i)} \quad (\text{NB: } m=1 \text{ mole molar i)} \quad (\text{NB: } m=1 \text{ mole molar i})$$

Abbiamo che l'energia interna non dipende dal volume ma solo dalla temperatura. Questo caso è tipico solo per i gas ideali. Siccome:

$$dU = C_V dT \Rightarrow \int_{U_0}^U dU = \int_{T_0}^T C_V dT$$

$$\underline{U - U_0 = C_V (T - T_0)}$$

Analogamente costruiamo il differenziale dell'entropia:

$$dh = C_p dT \quad (\text{per la definizione di } C_p).$$

$$\int_{h_0}^h dh = C_p \int_{T_0}^T dT \Rightarrow \underline{h - h_0 = C_p (T - T_0)}$$

Costruiamo ora il differenziale dell'entropia. Abbiamo:

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV = \frac{C_V dT}{T} + \frac{P}{T} dV = \frac{C_V dT}{T} + R \frac{dV}{V}$$

$$\text{Integrando si ottiene:} \quad \int_{S_0}^S dS = \int_{T_0}^T C_V \frac{dT}{T} + R \int_{V_0}^V \frac{dV}{V} \Rightarrow \underline{S - S_0 = C_V \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{V}{V_0}}$$

A questo punto possiamo anche scrivere:

$$dS = \frac{C_p dT}{T} - R/p dp$$

visto che  $dU = dH$  per i processi isobari.

$$\int_{S_0}^S ds = \int_{T_0}^T \frac{c_p dT}{T} - R \int_{P_0}^P \frac{dP}{P} \Rightarrow (S-S_0) = c_p \ln T / T_0 - R \ln P / P_0 \quad (5)$$

Vediamo ora qualche esempio. Supponiamo di considerare un cilindro-pistone contenente 10 g di aria che ha massa molecolare  $m_m = 29 \text{ kg/kmol} = 17$  aera, temperatura  $T_1 = 4^\circ\text{C}$  e aria, pressione di  $P_1 = 1 \text{ bar}$ . Si supponga che l'aria venga compressa fino alla pressione  $P_2 = 10 \text{ bar}$  e che la temperatura del sistema nel nuovo stato sia  $T_2 = 100^\circ\text{C}$ . Nella ipotesi che l'apparato cilindro-pistone sia adiabatico e che l'aria si comporti come un gas perfetto, vogliamo determinare le eventuali interazioni del sistema. Innanzitutto consideriamo come sistema il gas contenuto nel cilindro-pistone. Scriviamo il bilancio energetico:

$$(U_2 - U_1) = Q^* - L^*$$

Poiché il cilindro è adiabatico si ha:

$$(U_2 - U_1) = -L^*$$

Quindi:

$$L^* = -(U_2 - U_1) = (U_1 - U_2)$$

L'aria però si comporta come un gas perfetto diatomico. Un gas ideale può essere:

1) **monatomico** Per i gas monatomici si ha:

$$\begin{cases} C_v = 3/2 R \\ C_p = 5/2 R \end{cases}$$

Per i gas biatomici si ha:

$$\begin{cases} C_v = 5/2 R \\ C_p = 7/2 R \end{cases}$$

Quindi tornando all'esempio si ha:  $(U_2 - U_1) = C_v (T_2 - T_1)$



$$L^* = m C_v (T_1 - T_2) \quad \text{Nb: } m \neq 1$$

Per sappiamo che:  $R = 8314 \text{ J/kmol} \cdot \text{K}$

$$m = \frac{m}{M} = \frac{0,010 \text{ kg}}{29 \text{ kg/kmol}}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow L^* &= \frac{m}{M} \cdot \frac{5}{2} R (T_1 - T_2) = \\ &= \frac{0,010 \text{ kg}}{29 \text{ kg/kmol}} \cdot \frac{5}{2} \cdot 8314 \frac{\text{J}}{\text{kmol} \cdot \text{K}} (4 - 100) = -716 \text{ J} \end{aligned}$$

Osservando il segno del lavoro si constata che il lavoro è effettuato sul sistema.

Consideriamo ora un gas perfetto con massa molecolare  $M = 28 \text{ kg/kmol}$  contenuto in un cilindro-pistone. La pressione e il volume iniziali del gas sono rispettivamente  $P_1 = 200 \text{ kPa}$  e  $V_1 = 5 \text{ dm}^3$ . Al gas è fornita energia in modo tale che sia  $P = \text{costante}$ . Calcolare il lavoro effettuato dal gas quando il volume raddoppia, supponendo che l'espansione avvenga in modo quasi-statico. Siccome la trasformazione è quasi statica, si ha:

42

$$\vec{L}_{12} = \int_{V_1}^{V_2} P \cdot dV$$

Esendo la trasformazione 1-2 tale che  $PV = \text{costante}$  si ha:

$$PV = P_1 V_1 \Rightarrow P = \frac{P_1 V_1}{V}$$

$$\vec{L}_{12} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{P_1 V_1}{V} dV = P_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = 693 \text{ J}$$

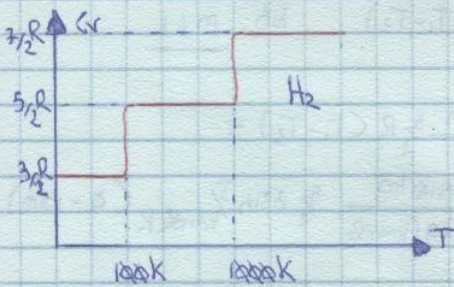
Vediamo ora un esempio dove si utilizza l'entropia di un gas ideale. Supponiamo di avere un cilindro-pistone contenente 30g di gas biatomico con massa molecolare  $M = 32 \text{ kg/kmol}$ , alla temperatura  $T_1 = 100^\circ\text{C}$ , e alla pressione di  $P_1 = 2 \text{ bar}$ . Si supponga che il gas sia compresso in modo irreversibile fino alla pressione  $P_2 = 10 \text{ bar}$  e che la temperatura del gas nel nuovo stato sia  $T_2 = 50^\circ\text{C}$ . Nella ipotesi che il gas sia ideale, vogliamo determinare la variazione di entropia ( $S_2 - S_1$ ). Usiamo una delle equazioni viste precedentemente. Abbiamo:

$$(S_2 - S_1) = c_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1}$$

Considerando la massa  $m = 30 \text{ g}$  di gas abbiamo:

$$\begin{aligned} (S_2 - S_1) &= m \left( c_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1} \right) = \\ &= \frac{m}{M} \left( c_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1} \right) = -16,5 \text{ J/K} \end{aligned}$$

Come abbiamo precedentemente visto, per i gas ideali l'energia interna è funzione della temperatura. Si noti però che anche i due calori specifici dipendono soltanto dalla temperatura. Si può anche osservare che, per intervalli infinitesimali di temperatura, il calore specifico a volume costante ( $c_v$ ), è costante. Graficamente si ha:



Questo è lo schema delle idrogeno. Analoghi discorso vale per il calore specifico a pressione costante ( $c_p$ ).

Chiamiamo **gas perfetto** un gas ideale in cui  $c_v$  sia invariante con la temperatura. Precedentemente abbiamo visto che:

$$\begin{cases} c_p = \frac{1}{T} \\ c_v = \frac{1}{P} \end{cases}$$

Queste proprietà valgono per i gas ideali monocomponenti. Vale anche un'altra proprietà:

$$\underline{c_p - c_v = R}$$



Questa ultima relazione prende il nome di **relazione di Mayer**. Quindi riassumendo la prima proprietà fornisce un mezzo per misurare la temperatura attraverso il coefficiente di espansione isobara di un gas perfetto, mentre l'ultima relazione ci assicura che:

$c_p > c_v$

Abbiamo poi anche visto che cosa è il calore specifico a volume e a pressione costante. Vediamo ora il **calore specifico molare**. Il calore specifico molare di un sistema monocomponente è il rapporto tra il calore assorbito da ogni mole su un tratto infinitesimo di trasformazione, e la variazione di temperatura del sistema. Formalmente si scrive:

$C_x = \frac{1}{N} \left( \frac{dQ}{dT} \right)_x$

Quindi  $C_x$  dipende dalla natura della trasformazione. In particolare se la trasformazione è quasi-statica si ha:

$C_x = \frac{1}{N} \left( T \frac{dS}{dT} \right)_x = T \left( \frac{dS}{dT} \right)_x$

Oltre al calore specifico molare si può usare anche il **calore specifico alla massa** così definito:

$c'_x = \frac{1}{m} \left( \frac{dQ}{dT} \right)_x$  dove  $m = n \cdot M$ .

Quindi:  $c'_x = \frac{C_x}{M}$

Si ricordi che l'unità di misura del calore specifico in generale è J/kg. Fino ad ora abbiamo parlato dei gas ideali. Per il gas ideale è una "idealizzazione" del gas reale nel senso che in natura un gas non si comporta come un gas ideale. Possiamo però affermare che i gas reali alle alte temperature tendono ad avvicinarsi al comportamento dei gas ideali. Questa caratteristica si ha anche a basse pressioni, e in particolare in estrema rarefazione. Quindi alle alte pressioni e/o alle temperature prossime a quelle di condensazione i gas reali si distaccano dal comportamento dei gas ideali. Si ricordi in merito dei processi di cambiamento dello stato di aggregazione sono i seguenti:

