



## Appunti di Fisica \_I Secondo semestre

### Termodinamica Equazione di stato

## Sommario

Variabili di stato.....	1
Le leggi dei gas.....	1
Il numero di Avogadro.....	2
E la costante B?.....	3

## Variabili di stato

Nei capitoli passati abbiamo definito le variabili che descrivono macroscopicamente lo **stato** di un sistema termodinamico.

- Il *volume* che nel caso di un gas può variare notevolmente di dimensioni, nel caso di un solido o di un liquido incompressibile resta praticamente costante.
- La *temperatura* e
- la *pressione* che abbiamo già discusso nel capitolo passato.

Lo stato macroscopico del nostro sistema è descritto dal valore di queste tre variabili, che appunto si chiamano *variabili di stato*.

In verità non è neppure detto che siano necessarie tutte quante. Se esiste una funzione  $F$  di stato che lega le tre variabili nella forma  $F(V,P,T)=0$ , allora le tre variabili non sono indipendenti e sarà possibile, note due di esse ricavarne l'altra.

## Le leggi dei gas

Già nel '600 Robert Boyle scopri', anche se approssimativamente, che i gas variavano il volume in modo inversamente proporzionale alla pressione, naturalmente mantenendo la temperatura costante. Ne dedusse, come si era solito fare allora, una legge che naturalmente doveva valere perfettamente per un gas ideale (cos'è questo gas ideale?!).

Egli stabilì la seguente legge:

- Legge di Boyle: *Se la temperatura di un gas "perfetto" viene mantenuta costante, il volume del gas varia in proporzione inversa alla pressione.*

Ovvero:  $PV = \text{Costante}$  a  $T$  costante.

Ma ritorniamo ora un attimo al capitolo sulla temperatura. In seguito agli esperimenti di Gay-Lussac Dalton e Volta ('700 - '800) si scopri' che la variazione del volume a



pressione costante, in funzione della temperatura, è  $V = V_0(1 + \alpha C)$  dove C sta per gradi Celsius.

Se si passa ad esprimere la stessa legge in gradi Kelvin

(  $C=T-T_0$  con  $T_0 = 273.15K$  e  $\alpha=1/T_0$  ) segue:

$$1) \quad V = V_0(1 + \alpha C) = V_0 \left(1 + \frac{T - T_0}{T_0}\right) = V_0 \frac{T}{T_0} \quad \text{da cui semplicemente}$$

$$\frac{V}{V_0} = \frac{T}{T_0}$$

Quindi V è proporzionale a T a pressione costante. D'altra parte si può dimostrare equivalentemente che P è proporzionale a T a volume costante.

$$\frac{P}{P_0} = \frac{T}{T_0}$$

Dunque mettiamo insieme la legge di Boyle con quella di Gay\_Lussac .

**É possibile esprimere un legame tra  $P_0V_0$  calcolato a  $T_0$  e  $PV$  a qualsiasi temperatura T?**

Per iniziare immaginiamo di passare a *temperatura costante* dallo stato  $(V_0, P_0, T_0)$  allo stato  $(P, V_0', T_0)$  riducendo il volume del contenitore fino a raggiungere la pressione P, per Boyle vale

$$2a) \quad P_0V_0 = PV_0'$$

da cui potremmo ricavare P visto che sappiamo misurare di quanto è stato ridotto il volume.

$$2b) \quad P = P_0V_0 / V_0'$$

Non è finito qui, supponiamo poi di passare da  $V_0'$  a V mantenendo la pressione costante. Ora varia la temperatura, che da  $T_0$  passa a T, ma dalla relazione (1) di Gay\_Lussac segue che  $V_0'/T_0 = V/T$ . Ricavi  $V_0' = V T_0/T$  e lo sostituisci nella 2b) e ottieni

$$P = \frac{V_0 P_0}{V T_0} T \quad \text{ovvero} \quad PV = \frac{V_0 P_0}{T_0} T$$

la famosa legge di stato (*come dire due+due fa quattro*) che lega le tre variabili V,P,T;

$$2b) \quad PV = BT \quad \text{dove } B = \frac{V_0 P_0}{T_0}$$

Infatti fissando la temperatura la 2) non è altro che la legge di Boyle, mentre per V o P costante si ritrova quanto dice la legge di Gay-Lussac.



La 2b) è una perfetta sintesi di anni di lavoro sperimentale.

È chiamata *legge di stato* poiché essa indica una relazione che vale tra le tre variabili di stato e mostra che i *gradi di libertà* di un sistema termodinamico non sono tre, ma sono solo due. Infatti a causa della relazione 2b) non siamo in grado di scegliere in modo arbitrario e contemporaneamente il valore delle tre variabili.

Fissata infatti la temperatura ed il volume si conosce la pressione, fissata la temperatura e la pressione si conosce il volume in cui il sistema è confinato. Infine nota la pressione ed il volume possiamo calcolare la temperatura.

Ma la costante B ?

## Il numero di Avogadro

Per capire B dobbiamo prima capire un'altra legge, quella di Avogadro che riuscì a stabilire il numero di molecole contenute in un certo volume di gas e come al solito ne fece una legge ( la quarta legge dei gas! nell'anno 1811)

*Volumi uguali di gas diversi, alla stessa temperatura e pressione, contengono lo stesso numero di molecole.*

La dedusse chimicamente Avogadro, studiando le reazioni in cui entravano i vari gas, allora a sua disposizione. Come per esempio la formazione dell'acqua in cui l'idrogeno e l'ossigeno entrano in parti precise  $2H_2 + O_2 = 2H_2O$  ed altre....

Si noti che questa legge, a differenza delle altre leggi classiche, entra nel merito dei *costituenti elementari* della materia.

Ora se tu conosci il peso M di un certo volume di materia e m è la massa di una sua molecola, il rapporto  $N = M/m$  è il numero delle particelle elementari del tuo gas o blocco di materia. Visto poi che una molecola è costituita di A nucleoni (protoni e neutroni) di peso noto  $1.6604 \cdot 10^{-27}$  kg, segue che la massa di una molecola può esprimersi in funzione di A, detto anche *numero atomico* e quindi il numero di molecole in M è dato da

$$N = M / A \cdot 1.6604 \cdot 10^{-27} = 6.0221 \cdot 10^{26} M/A$$

se si scelgono tanti Kg di materia quanto vale il numero A del composto in esame, il rapporto M/A è uguale ad 1 e si scopre che il numero di molecole è

$$N_a = 6.0221 \cdot 10^{26}$$

detto il *numero di Avogadro*.

La quantità in kg di materia che rende il rapporto M/A unitario si chiama *chilomole* (kmol) e

$N_a$  ha le dimensioni  $[kmol^{-1}]$ , ed è un numero di molecole per chilomole.

Quindi 1 kg di atomi di idrogeno ( $A=1$ ) contiene  $6.0221 \cdot 10^{26}$  atomi o di protoni, visto che l'atomo dell'idrogeno ha un solo un protone. Due kg ( $H_2$ ) di idrogeno o una kmole di idrogeno, contengono lo stesso numero  $N_a$  di molecole, ma un doppio numero di atomi.

Storicamente, si definì la *mole* come il rapporto tra la massa espressa in grammi e il numero A, e naturalmente contiene un numero inferiore di molecole pari a  $6.0221 \cdot 10^{23}$ .

**Nota**

Il peso della materia dipende essenzialmente dai nucleoni poiché gli elettroni, estremamente più leggeri ( $m_e = 1/2000 m_p$ ), contano poco. Da qui un chilogrammo di materia, qualsiasi sia la sua composizione chimica, contiene  $6.0221 \cdot 10^{26}$  nucleoni. La percentuale dei protoni o dei neutroni in un dato campione dipende invece dal tipo degli atomi presenti.

**E la costante B?**

Ritorno alla 2). Secondo il principio di Avogadro due gas diversi, alla stessa pressione e volume contengono lo stesso numero di molecole. Se si raddoppia il volume a parità di pressione il numero di molecole raddoppia. Allora se poniamo  $B = Nk$ , con  $N$  uguale al numero delle molecole e  $k$ , una costante universale che si chiama *costante di Boltzmann*, in onore a Boltzmann; la relazione 2) diventa:

$$3) \quad VP = NkT$$

con  $k = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ JT}^{-1}$

D'altra parte il numero di molecole può essere espresso anche in termini del numero di Avogadro e del numero di kmoli, cioè  $N = n N_a$ :

$$4) \quad VP = nRT$$

con  $n$  il numero di moli del nostro gas e la nuova costante  $R = N_a k$  che nel sistema SI vale

$$R = 6.0221 \cdot 10^{26} \times 1.380710^{-23} = 8314 \text{ [ J Kmol}^{-1} \text{ T}^{-1} \text{ ]} = 8.314 \text{ [ J mol}^{-1} \text{ T}^{-1} \text{ ]}$$

La 4) fissa una equazione di stato per i sistemi gassosi. In effetti i gas che obbediscono alla relazione 4), sono chiamati *gas perfetti o ideali* e la 3) stessa è indicata come *l'equazione di stato di un gas ideale*.  $R$  è detta *costante dei gas ideali*.

Il motivo di questa precisazione dipende, come ho già accennato, dal fatto che la relazione è una estrapolazione ideale degli esperimenti e descrive quindi caratteristiche generali a cui i gas reali obbediscono bene solo in un intervallo ristretto dei parametri termodinamici. Appunto in un intervallo di temperature e pressioni in cui si comportano meglio come gas e sono lontani dai punti di cambiamento di fase: per esempio l'acqua stessa passa da solido a liquido e a vapore gassoso ad alta temperatura. Altri gas a temperature relativamente basse si trasformano, cioè liquefanno perdendo la caratteristica di un gas.

E' evidente che un sistema gassoso *se compresso, si comporta come una molla*, se liquido praticamente è incompressibile e non sembra essere altrettanto elastico. Se poi diventa solido perde anche le caratteristiche tipiche di un fluido liquido e quindi la sua pressione non si propaga come in un fluido.