

Teoria dei gas perfetti

Il concetto di Entropia

Non è semplice fornire una sola, sintetica definizione di entropia, poiché l'entropia non è una grandezza direttamente misurabile, e come tale i nostri sensi non sono in grado di coglierla. Non siamo cioè in grado di riconoscere attorno a noi l'entropia posseduta dagli oggetti che ci circondano, né tantomeno siamo in grado di attribuirle uno specifico valore. Ciò nonostante l'entropia rappresenta una delle grandezze fisiche fondamentali per cogliere e meglio capire i fenomeni che avvengono in natura.

Storicamente il concetto di "entropia" fu introdotto nel 1865 dal fisico tedesco Rudolph Gottlieb (meglio noto con il nome di Clausius) per fornire un'adeguata misura dell'utilizzo del calore come fonte di lavoro e per trovare una valida risposta alla degradazione dell'energia e all'irreversibilità delle trasformazioni.

Tornando all'ambito prettamente "fisico", l'entropia rappresenta il *rapporto tra il calore ricevuto da un corpo e la temperatura del corpo stesso*, al momento dell'acquisizione. Dal momento che il concetto di entropia è applicabile solo a trasformazioni di tipo reversibile, sarà meglio spiegare brevemente prima che differenza vi sia tra una trasformazione *reversibile* ed una *irreversibile*.

Facendo ad esempio riferimento ai gas, sappiamo che per quanto riguarda i fluidi più comunemente usati in fisica, ovvero i gas ideali, esistono tre parametri caratteristici: la pressione, il volume, la temperatura, e sappiamo anche che questi tre parametri sono correlati fra loro dalla legge generale dei gas

$$PV=nRT$$

che approfondiremo in seguito. Ciò che ci interessa ora è che una qualunque variazione dei valori delle grandezze P, V, T di un gas è chiamata **trasformazione termodinamica di stato**. Se tale trasformazione avviene attraverso una successione numerosa quanto si vuole di stati in corrispondenza dei quali è possibile individuare un identico valore della pressione, del volume e della temperatura per tutto il sistema, allora la trasformazione si dice **reversibile**. Nel caso in cui, invece, il passaggio avvenga attraverso una successione di stati di non equilibrio allora la trasformazione si dice **irreversibile**.

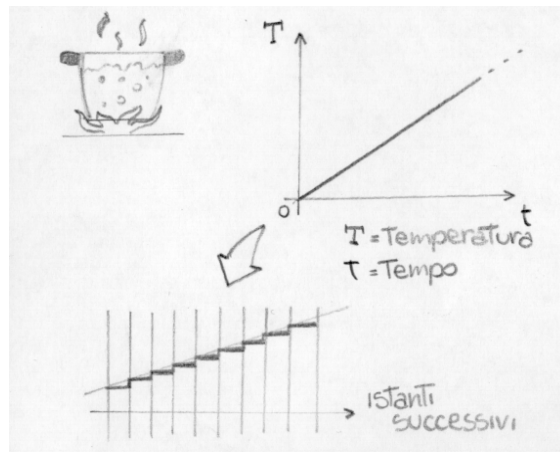
La relazione

$$\Delta S = \frac{Q}{T}$$

rappresenta l'entropia di un sistema la cui temperatura assoluta è T e a cui viene somministrata una quantità di calore Q.

Questa variazione di *entropia è misurabile solo* ed esclusivamente *se il sistema* a cui è stato somministrato Q *subisce trasformazioni reversibili*.

Alla luce di queste considerazioni è ora possibile enunciare il **1° Teorema dell'Entropia**: *la variazione di entropia misurata su qualsiasi trasformazione reversibile è una funzione di stato*.



Consideriamo ora un sistema chiuso che abbia un grafico come quello mostrato in figura, nella parte superiore. Un sistema insomma che abbia una temperatura che cresca esponenzialmente, all'aumentare del tempo. Per meglio immaginare tale situazione, si associ il sistema, ad esempio, ad una pentola piena d'acqua, posta a bollire sopra il fuoco.

Secondo la formula enunciata in precedenza ($\Delta S = Q/T$) si nota subito che deve essere $T \neq 0$ altrimenti il rapporto Q/T risulterebbe essere uguale ad infinito, e con esso l'entropia stessa risulterebbe quindi infinita. Non solo, ma nell'esempio fatto in precedenza si intuisce facilmente che la temperatura del sistema tende ad aumentare all'aumentare del calore somministrato al corpo. Come calcolare quindi la variazione di entropia ΔS ?

Si può in questo caso ragionare per assurdo, suddividendo in brevissimi intervalli l'asse del tempo e lavorando perciò a temperature pressochè costanti. La variazione totale di entropia sarebbe perciò data dalla somma dei vari Q/T per così dire "parziali". Per concludere possiamo quindi affermare che l'entropia assoluta o totale del sistema è data da

$$\Delta S = \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i}$$

che corrisponde all'integrale

$$\Delta S = \oint \frac{\Delta Q}{T}$$

Il cerchietto sopra il segno di integrale indica semplicemente che esso è calcolato in riferimento ad un ciclo. ΔQ invece indica la quantità infinitesima di calore scambiata dal sistema la cui temperatura assoluta è sempre T .

Esiste poi un secondo teorema relativo all'entropia, detto per l'appunto **2° Teorema dell'Entropia** o anche **Principio dell'aumento di Entropia**. Molto semplicemente questo teorema si riduce alla seguente constatazione: *l'entropia dell'Universo non può fare altro che crescere.*

Questo teorema può apparentemente sembrare strano, dal momento che in fisica solitamente esistono "principi di conservazione" e non, come in questo caso, "principi di creazione". Specifichiamo innanzitutto che questo principio vale solo in relazione a sistemi isolati. Se in un sistema isolato avvenisse una trasformazione reversibile, allora in questo caso l'entropia risulterebbe sempre costante ($\Delta S = k$ oppure $\Delta S = 0$). Ma se, in caso contrario, all'interno del nostro sistema isolato di

partenza avvenisse una trasformazione irreversibile, allora si registrerebbe un'aumento di energia (quindi $\Delta S > 0$).

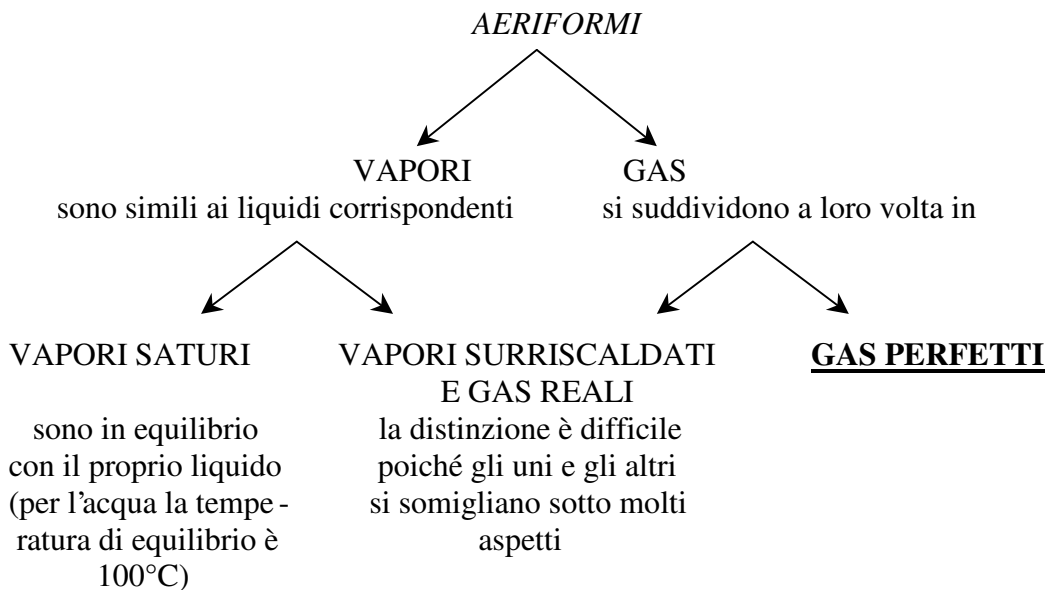
Con quale unità di misura si calcola l'entropia? Dalla sua formula generale si ricava intuitivamente che essa viene misurata in $\text{Joule}/\text{Kelvin}$ (in simboli: J/K). Ma esiste anche un'entropia specifica (che varia da sostanza a sostanza) che si calcola in riferimento all'unità di massa di tale sostanza, quindi: J/KgK .

I gas ideali o “perfetti”

In natura esistono varie sostanze che è possibile suddividere in due principali grandi “famiglie”: i *solidi* e i *fluidi*. Esse si differenziano per svariate caratteristiche, ad esempio per la capacità di deformarsi o per la loro indeformabilità. E proprio questo tipo di differenziazione ci interessa per meglio comprendere come siano ulteriormente suddivise le categorie dei solidi e dei fluidi.



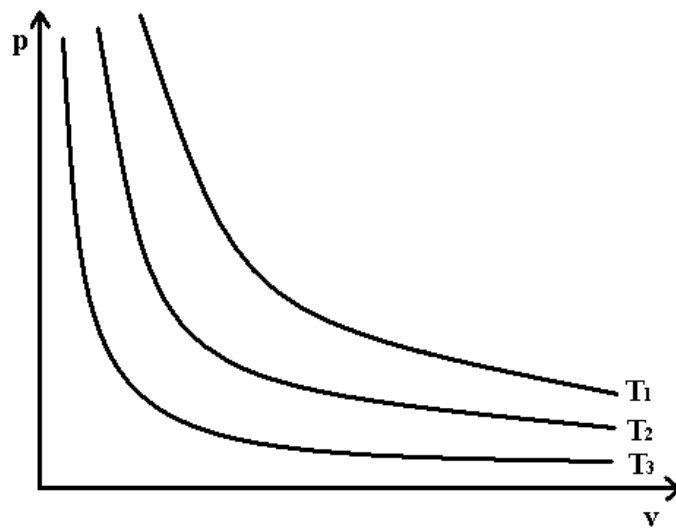
Inoltre gli aeriformi si suddividono ulteriormente in *vapori* e *gas*.



La tendenza dei gas ad espandersi ha non poche conseguenze sul piano fisico. Caratteristica tipica dei gas perfetti è quella di assumere una pressione dipendente dal volume del recipiente in cui si trovano. Questo “lavoro” di espansione influisce su di un sistema, e per calcolarlo si usa la funzione $H = U + p \cdot V$ che rappresenta l’*entalpia* (H) di un sistema, in cui U è l’energia interna al sistema stesso.

I gas perfetti sono una sorta di modello a cui rifarsi per studiare il comportamento di ogni altro tipo di gas. Per dirla meglio i gas ideali sono il modello di comportamento a cui tendono i gas reali in condizioni di grande rarefazione, ovvero ad alte temperature e a basse pressioni.

E’ per questo motivo che i gas ideali, se facciamo riferimento ad un grafico pressione-volume si collocano in basso a destra, ovvero nella zona di maggiore rarefazione, così come accade nella figura sottostante.



Questo diagramma, composto di iperbole equilatera, rappresenta la *Legge di Boyle* dalla quale si ricava la legge dei gas perfetti. Tale legge è forse meglio nota con il nome di **equazione di stato dei gas perfetti** e lega tramite una sola formula le principali grandezze fisiche di un sistema (solitamente sono la *pressione*, espressa in Pascal, il *volume* espresso in m^3 e la *temperatura* espressa in Kelvin)

$$p \cdot V = m \cdot R \cdot T$$

dove **p** (pressione in Pa), **V** (volume specifico in m^3/kg), **T** (temperatura assoluta in K) rappresentano appunto le variabili di stato dei gas, **m** rappresenta la massa in kg della quantità di gas che è stato preso in esame nel sistema, **R** è una costante che dipende dal gas che prendo in considerazione.

La legge di Boyle come detto è contenuta come caso particolare nell’equazione dei gas perfetti, infatti, se è costante la T il prodotto pV risulta costante di conseguenza (così come vuole la legge di Boyle).

La costante del gas R si esprime solitamente in $\frac{J}{kg \cdot K}$, così come si può facilmente ricavare dalla formula generale. Infatti $p \cdot V$ si calcola in Joule, m in chilogrammi e T in Kelvin. Ma R si può anche calcolare grazie alla *costante universale dei gas perfetti*. Introducendo il numero di Avogadro ($N_A = 6,02 \times 10^{23}$, numero di molecole contenuti in una mole) e il concetto di mole (1 mole di sostanza = $6,02 \times 10^{23}$ molecole di quella sostanza) è possibile ricavare un'ulteriore formula del tutto equivalente però alla legge di stato dei gas perfetti. La costante universale dei gas perfetti è

$$R_0 = 8314 \frac{J}{kmol \cdot K}$$

e con essa si può appunto scrivere

$$p \cdot V = n \cdot R_0 \cdot T$$

dove n è il numero di chilomoli del gas (kmol). Ora la costante R_0 non dipende più, come R , dal gas che considero.

A questo punto sarà utile parlare di *massa molare* (il cui simbolo è μ). Tale termine indica la massa di una mole di una certa sostanza; essa si misura in g/mol ma più comunemente tale unità di misura viene convertita in $kg/kmol$.

Per meglio comprendere questi concetti sarà utile fare un rapido esempio.

L'idrogeno è composto da 2 molecole, ha pertanto una massa molare pari a $2 kg/kmol$. L'ossigeno invece è composto in totale da 16 molecole ed ha così $16 kg/kmol$. È facile dedurre perciò che la massa molare dell'acqua, ovvero di H_2O è pari a $\mu_{H_2} \cdot \mu_O$:

$$2 kg/kmol \times 16 kg/kmol = 32 kg/kmol$$

Il numero di moli è uguale al rapporto tra la massa del gas e la massa molare del gas

$$n = \frac{m}{\mu}$$

perciò si potrà riscrivere l'equazione di stato dei gas perfetti come

$$p \cdot V = \frac{m}{\mu} \cdot R_0 \cdot T$$

da cui si ricava che

$$R = \frac{R_0}{\mu}$$

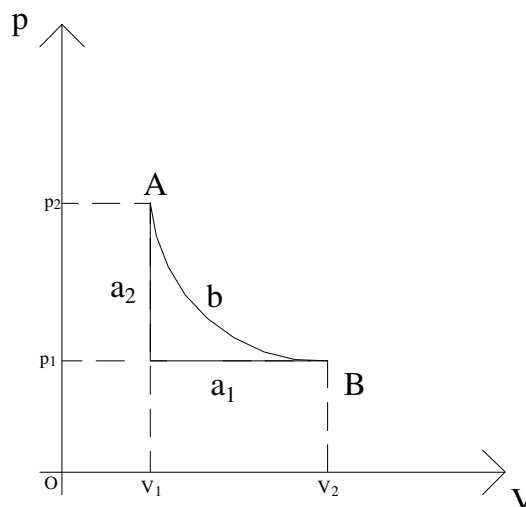
Per quanto riguarda l'ossigeno, ad esempio, sarà $\frac{8314}{32} = 260 \text{ J/kg} \cdot \text{K}$

I valori della massa molare e della costante specifica R di alcune tra le più comuni sostanze sono riportati nella tabella seguente.

Sostanza	Formula	μ (kg/kmol)	R (J/kg K)
Acetilene	C ₂ H ₂	26,039	319,43
Acqua	H ₂ O	18,016	461,70
Ammoniaca	NH ₃	17,032	488,38
Anidride carbonica	CO ₂	44,012	188,99
Anidride solforosa	SO ₂	64,066	129,83
Argon	Ar	39,950	208,21
Aria		28,968	287,13
Azoto	N ₂	28,014	296,91
Elio	He	4,0028	2078,0
Etano	C ₂ H ₆	30,071	276,60
Etilene	C ₂ H ₄	28,055	296,48
Freon	12CCl ₂ F ₂	120,914	68,77
Idrogeno	H ₂	2,0158	4126,4
Metano	CH ₄	16,044	518,46
Neon	Ne	20,184	412,10
n-Butano	C ₄ H ₁₀	58,124	143,04
Ossido di azoto	NO	30,007	277,19
Ossido di carbonio	CO	28,012	296,93
Ossigeno	O ₂	31,891	260,83
Propano	C ₃ H ₈	44,097	188,55

Bilancio dell'energia per un gas perfetto

Si prenda in considerazione il grafico pV



Esso rappresenta tre possibili trasformazioni di un gas perfetto nel passaggio dallo stato A, in cui il gas ha pressione p_2 e volume v_1 a una temperatura T_1 , allo stato B, in cui il gas assume una pressione p_1 , un volume v_2 a una temperatura T_2 .

Osserviamo innanzitutto che la trasformazione a_1 rappresenta una *trasformazione a pressione costante* (quindi una *trasformazione isobara*), mentre la trasformazione a_2 rappresenta una *trasformazione a volume costante* (quindi una *trasformazione isocora*).

Lavorando in un sistema chiuso ed essendo l'energia totale data dalla somma di tutte le energie che interessano il sistema, ed essendo solo l'energia interna a variare e a condizionare la variazione dell'energia totale, si può riscrivere il primo principio della termodinamica nel seguente modo

$$(U_B - U_A) = Q - L$$

e inoltre sappiamo che per i gas perfetti l'energia interna è $U = M \cdot c_v \cdot T$, per cui sarà

$$U_B - U_A = M \cdot c_v \cdot (T_2 - T_1)$$

allo stesso modo possiamo riscrivere Q come

$$Q = M \cdot c_p \cdot (T_2 - T_1)$$

Pertanto la prima equazione sarà equivalente a

$$M \cdot c_v \cdot (T_2 - T_1) = M \cdot c_p \cdot (T_2 - T_1) - L$$

Il lavoro L compiuto nella trasformazione a_1 è dato dall'area del rettangolo che ha per lati $V_B - V_A$ e p_2 , e risulterà perciò

$$L = (V_B - V_A) \cdot p_1 = V_B \cdot p_1 - V_A \cdot p_1$$

ma sappiamo che

1. $V_B \cdot p_1 = M \cdot R \cdot T_2$
2. $V_A \cdot p_1 = M \cdot R \cdot T_1$

perciò il lavoro si potrà anche esprimere come

$$L = M \cdot R \cdot (T_2 - T_1)$$

ma allora in conclusione possiamo riscrivere l'equazione iniziale che diventa

$$M \cdot c_v \cdot (T_2 - T_1) = M \cdot c_p \cdot (T_2 - T_1) - M \cdot R \cdot (T_2 - T_1)$$

e semplificando ad ambo i membri risulterà

$$c_v = c_p - R$$

Per concludere possiamo affermare che l'energia interna in A è uguale all'energia interna in B, infatti qualunque "cammino" intraprendiamo da A a B la differenza di energia interna $U_B - U_A$ sarà uguale, ciò dimostra, come già è noto, che il primo principio della termodinamica è una funzione di stato dipendente non dal cammino percorso ma solo dai due stati, iniziale e finale, della trasformazione.