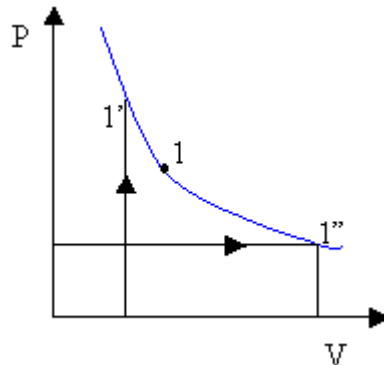


ESERCIZI SUI GAS PERFETTI:

Calcoliamo l'energia interna del sistema dato dalla figura 1.



Per calcolare l'energia interna del punto 1 posso scegliere la via che voglio. Non necessariamente devo seguire la linea più breve che da 0 va a 1 e fare il calcolo lungo questa linea. Infatti l'energia interna è una funzione di stato. Quindi posso seguire una linea a V costante fino al punto 1', per poi scendere alla temperatura $T_1 =$ costante. Anche lungo questa seconda isoterma la energia interna U è U = costante. Posso calcolare l'energia interna nel punto 1'. Sappiamo che $U_0 = 0$; $P_0 = 1$ BAR; $T_0 = 273$ K.

$$U_1 = U_0 + Mc_v(T_1 - T_0).$$

In generale togliendo il termine U_0 l'energia interna allungata è la parte di gas perfetto per la capacità termica a volume costante per la sua temperatura centigrada in quanto prendo T_0 pari allo zero centigrado.

Ma U_0 è uguale a zero, quindi ricaviamo la formula $U = Mc_v t$. Considero t la temperatura espressa in gradi centigradi.

A questo punto andiamo a calcolare l'entalpia H :

essa per definizione è $H = U + pV$.

Nel punto 0 al valore di energia interna io devo aggiungere l'area del rettangolo sotteso dal segmento 01'' per avere l'entalpia. Quando vado nel punto 1, il cammino che conviene seguire questa volta è una linea a P costante fino al punto che chiameremo 1''. Da qui si potrà poi tornare indietro lungo la linea a temperatura costante. Poiché U dipende solo dalla temperatura e anche $pV = MRT$ dipende dalla temperatura, anche H è in funzione solo della temperatura. Quindi tutti i Q lungo l'isoterma hanno U e H costante.

Devo calcolare una variazione di entalpia tra 0 e 1''. Allora osservo che andando lungo questa trasformazione ho una quantità di calore

$$Q_{0-1''} = Mc_p(T_1 - T_0)$$

La variazione di energia interna è la stessa che avevo prima e cioè

$$\Delta U = Mc_v(T_1 - T_0)$$

Segue dal primo principio che

$Q - \Delta U = L = p_0(V_{1''} - V_0)$ che corrisponde all'area tratteggiata nella figura. Ma questo valore vale anche

$$Q - \Delta U = L = p_0(V_{1''} - V_0) = MR(T_1 - T_0).$$

$$\Delta H = H_1 - H_0 = U_1 - U_0 + (p_1 V_1 - p_0 V_0) \text{ da cui } \Delta H = H_1 - H_0 = Mc_v(T_1 - T_0) + MR(T_1 - T_0).$$

Alla fine di questi calcoli posso esprimere che in generale H è

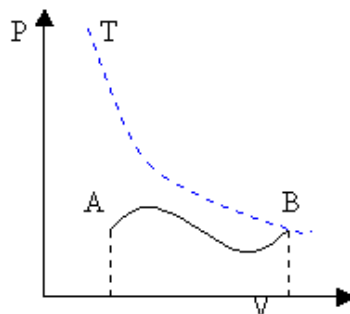
$H = Mc_p t$. Notiamo come questa espressione sia molto simile a quella ricavata prima per l'energia interna: l'entalpia si calcola col c_p mentre l'energia interna usa il c_v . la variazione di entalpia si calcola sempre con questa formula. Non importa se $T_1 - T_0$ è rimasto costante o la trasformazione sia stata fatta a volume costante. Ciò avviene perché energia interna ed entalpia sono funzioni di stato e dipendono solo dalla temperatura. Non importa neppure il cammino scelto. Quindi potrebbe venirci chiesta la variazione di energia interna anche senza avere il cammino avendo solo lo stato di partenza.

A questo punto andiamo a calcolare la variazione di entropia.

Mentre l'energia interna e l'entropia dipendono solo dalla temperatura, l'entropia di un gas perfetto dipende da due variabili. Può essere espressa in funzione di V e T , oppure in funzione di p e T , o ancora come funzione di p e V . non esiste sul piano una semplificazione dei luoghi a entropia costante. Mentre i luoghi a entalpia costante e ad energia interna costante sono le isoterme, molto facili da disegnare, le linee isoentropiche non sono facili da rappresentare.

Come si fa a calcolare la variazione di entropia?

Si prende una generica trasformazione, la si divide in pezzettini e si calcola la variazione infinitesima di entropia dS che si sviluppa lungo il pezzettino infinitesimo della trasformazione che stiamo analizzando.



Mediante il primo principio della termodinamica si intuisce che $dS = dQ/T$.

Lungo questo pezzettino infinitesimo si scambierà una quantità di calore infinitesima che chiameremo dQ e il sistema avrà un valore di temperatura locale che esprimiamo con T perché in questo istante sto passando per un'isoterma che ha questa particolare temperatura. dQ può essere espresso mediante il primo principio della termodinamica, con l'energia interna o con l'entalpia. Vediamo questi due modi di scrivere dQ :

con l'energia interna

$$dU = dQ - dL \text{ da cui si ricava che } dQ = dU + dL.$$

Quando utilizzo l'entalpia devo osservare che

$$dH = dU + d(pV),$$

cioè $dH = dU + Vdp + pdV$, gli ultimi due termini dell'equazione derivano dallo sviluppo del differenziale. se ricavo dQ ottengo

$$dH - Vdp - pdV = dQ - pdV,$$

$$\text{da cui } dH = dQ + Vdp.$$

da questa ultima formula ricavo un altro modo di esprimere dQ , cioè come $dQ = dH - Vdp$.

Riassumendo:

Posso ricavare da queste espressioni due modi diversi di esprimere dQ

$$dQ = dU - dL.$$

$$dQ = dH - Vdp.$$

Sapendo che $dS = dQ/T$ ricaviamo le seguenti formule sostituendo dQ con i valori appena trovati (ho le due alternative):

$$dS = dQ/T = dU + pdV / T = Mc_v dT / T + MR dV / V$$

$$= dH + Vd p / T = Mc_p dT / T - MR dp / p$$

Per arrivare a tali risultati sfrutto i risultati appena ottenuti e l'equazione $pV = MRT$. Questa è la quantità di entropia che si sta trasportando lungo una piccolissima variazione. Se integro lungo tutta la trasformazione da A a B avrò ancora le due alternative

$$S_B - S_A = \int Mc_v dT / T + MR dV / V$$

$$= \int Mc_p dT / T - MR dp / p$$

da cui:

$$S_B - S_A = Mc_v \ln T_B / T_A + MR \ln V_B / V_A$$

$$S_B - S_A = Mc_p \ln T_B / T_A - MR \ln P_B / P_A$$

In questo modo si calcola la variazione di entropia di un gas perfetto. Entrambi i modi sono validi: se conosco il volume dello stato fisico finale allora userò la prima equazione, se conosco la pressione dello stato fisico finale allora userò il secondo. Se conosco sia la pressione sia il volume posso scegliere la equazione che mi aggrada di più.

Esiste un terzo modo per calcolare l'entropia: lo ottengo unendo le due appena ottenute e sfruttando l'equazione di stato $P_A V_A = MRT_A$ e $P_B V_B = MRT_B$.

$$S_B - S_A = Mc_v \ln P_B V_B / P_A V_A + MR \ln V_B / V_A =$$

$$= Mc_v \ln P_B / P_A + Mc_v \ln V_B / V_A + MR \ln V_B / V_A =$$

$$= Mc_v \ln P_B / P_A + Mc_p \ln V_B / V_A.$$

Questa è l'espressione che mi dà la variazione di entropia conoscendo la variazione di volume e la variazione di pressione.

Questa ultima espressione mette in luce qual è il luogo dei punti sul diagramma PV dove l'entropia è costante, cioè il luogo delle isoentropiche.

CURVE ISOENTROPICHE:

Sono curve formate dal luogo dei punti in cui vi è la stessa entropia. E' il luogo delle trasformazioni adiabatiche reversibili. Un sistema chiuso, isolato, ha entropia che non varia e compie una trasformazione reversibile. Questo è il risultato del teorema dell'aumento dell'entropia. Quindi il luogo dei punti isoentropici rappresenta il luogo dei punti delle trasformazioni adiabatiche reversibili. Per ricavare ciò, in tali trasformazioni, fisso un punto A mentre lasciamo il punto B variare nella curva (luogo della isoentropica, cioè $S = \text{costante}$). Nel variare nella curva di B esso mantiene $S_B = S_A$:

$$c_v \ln p_B / p_A + c_p \ln V_B / V_A = 0$$

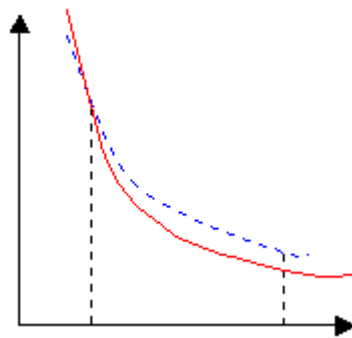
$$c_v \ln p_B / p_A = -c_p \ln V_A / V_B$$

$$\ln (p_B / p_A)^{c_v} = \ln (V_A / V_B)^{c_p}$$

$$\begin{aligned} (p_B / p_A)^{c_v} &= (V_A / V_B)^{c_p} \\ (p_B^{c_v} V_B^{c_p})^{1/c_v} &= (p_A^{c_v} V_A^{c_p})^{1/c_v} \\ p_B V_B^{c_p/c_v} &= p_A V_A^{c_p/c_v} \end{aligned}$$

$pV^\gamma = \text{cost.}$ dove $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$ ed è un numero sempre maggiore di 1 perché $c_p > c_v$ essendo R la differenza tra c_p e c_v .

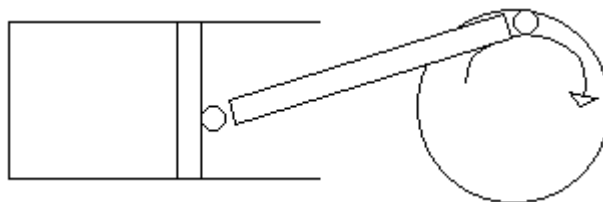
γ è il famoso esponente dell'adiabatica. La curva adiabatica è una curva caratterizzata dalla legge $pV^\gamma = \text{cost.}$ Questa legge è molto usata per far avvenire la conversione di calore in lavoro nelle turbine, macchine termiche... quindi per produrre lavoro scaldiamo un gas e lo facciamo espandere in una macchina a stantuffo o in una turbina ...in questi casi la espansione è senza scambio di calore e reversibile. Graficamente questa curva sembra un'iperbole equilatera ma è più ripida. La adiabatica ha un grafico più ripido del grafico di Tcost.



In questo grafico PV notiamo come la adiabatica in rosso è più ripida della isoterma.

ESERCIZI:

Per capire meglio i concetti ora spiegati è necessario risolvere alcuni esercizi che mostrano come si applica la teoria alla realtà. Questi ci aiuteranno a capire come un gas che si espande adiabaticamente si raffredda. In questi esercizi vedremo che la trasformazione di espansione adiabatica reversibile produce lavoro, contemporaneamente la sua energia interna crolla. Questa trasformazione non riceve calore dall'esterno e ci fornisce lavoro unicamente a spese dell'energia interna. Questa è una trasformazione isoentropica.

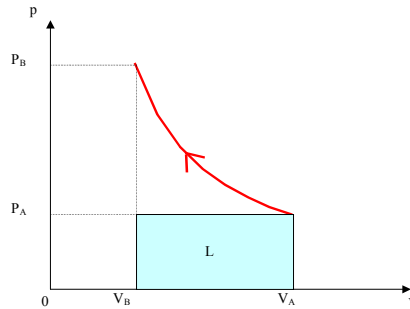


ESERCIZIO1:

All'interno di un cilindro vi è un pistone collegato con un braccio rotante che mette in rotazione l'elemento circolare. All'interno del cilindro vi è una massa 1kg di aria alla pressione iniziale $p = 45 \text{ BAR}$ e ad una temperatura iniziale di 450°C . Dopo l'espansione del gas arriviamo ad una pressione di 1 BAR . Il gas non si può espandere ulteriormente perché in generale il gas non si può espandere quando è

arrivato ad una pressione pari alla pressione atmosferica. Questo sistema compie una trasformazione adiabatica reversibile. Trovare il lavoro erogato.

Vi sono più modi per risolvere il sistema: posso usare la definizione e calcolare il l'area sottesa dal grafico stando attenti a considerare la quota di lavoro che non è utile ma è il lavoro fatto dallo schiacciamento dell'aria ambiente:



Nel grafico soprastante la parte colorata è proprio questa porzione di lavoro che è fatto dallo schiacciamento dell'ambiente.

oppure sfrutto il fatto di sapere che il sistema compie una trasformazione adiabatica reversibile, quindi che l'entropia del punto 1 è uguale a quella del punto 2 : $p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma$ rispettivamente. Uso il secondo modo.

Ricavo V_1 da $p_1 V_1 = MRT$ (equazione di stato dei gas perfetti) (1),

$$V_1 = MRT / p_1$$

Ricavo $T_2 = -30^\circ\text{C}$ dalla relazione (1) e cioè

$$p_1 (MRT_1 / p_1)^\gamma = p_2 (MRT_2 / p_2)^\gamma$$

$$p_1^{1-\gamma} T_1^\gamma = p_2^{1-\gamma} T_2^\gamma$$

$$T_2 = T_1 (p_1 / p_2)^{1-\gamma/\gamma} = 723 (45)^{-0.286} = -30^\circ\text{C} = 243\text{K}$$

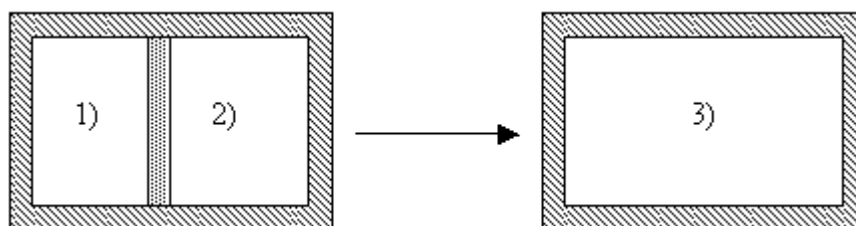
Ma a noi era richiesto il lavoro : questa è una trasformazione adiabatica e il calore scambiato è uguale a zero. Quindi dal primo principio:

$$\Delta U = dQ - dL \quad \text{ma } Q \text{ è nullo quindi } L = Mc_V (T_1 - T_2) = 1\text{kg } 717 (450 + 30) = 344160 \text{ J}$$

Questo valore rappresenta l'area compresa il lavoro perso sull'ambiente. Dovrei togliere la quota di lavoro perso, in questo caso circa il 10%, per avere il lavoro netto.

ESERCIZIO 2:

Ho un sistema formato da uno scatolone adiabatico come in figura:



Esso è formato da uno scatolone completamente isolato sia termicamente che meccanicamente dal lavoro e diviso in due parti che ha all'interno due tipi di gas divisi da un elemento divisorio rigido anch'esso isolato termicamente e meccanicamente. Quindi nel sistema $Q = \dot{\emptyset}$ e $L = \dot{\emptyset}$. Quando si toglie l'elemento divisorio i due gas si miscelano, quindi possiamo studiare il comportamento del nuovo sistema con proprietà uniformi. La massa si è conservata: il sistema contiene lo stesso fluido che prima era separato nelle due parti.

In questo particolare esercizio le due parti dello scatolone contengono aria con le seguenti caratteristiche:

$$\begin{aligned}V_1 &= 1\text{m}^3 \\T_1 &= 100^\circ\text{C} \\p_1 &= 1\text{ BAR}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}V_2 &= 2\text{m}^3 \\T_2 &= 200^\circ\text{C} \\P_2 &= 10\text{ BAR}\end{aligned}$$

E' richiesta la determinazione della situazione finale dopo il rimescolamento cioè le proprietà fisiche del fluido finale in 3):

Sono richiesti V_3 , T_3 , P_3 .

Uso il primo principio della termodinamica.

$\Delta U = \dot{\emptyset}$ perché non c'è scambio di lavoro e non c'è scambio di calore.

$$\begin{aligned}U_3 &= U_1 + U_2 \\M_3 &= M_1 + M_2\end{aligned}$$

Queste due ultime equazioni derivano dalla legge di conservazione della energia e dalla conservazione delle masse. Posso trovare le masse applicando l'equazione di stato dei gas perfetti.

$$\begin{aligned}P_1V_1 &= M_1RT_1 \\P_2V_2 &= M_2RT_2\end{aligned}$$

$$M_1 = P_1V_1 / RT_1 = (100000 \times 1) / (287 \times 373) = 0.934 \text{ kg}$$

$$M_2 = P_2V_2 / RT_2 = (1000000 \times 2) / (287 \times 473) = 14.746 \text{ kg}$$

Dobbiamo ricordarci che la pressione va convertita in Pascal e non lasciata in BAR come è stata data nei dati. Analogamente le temperature vanno messe in Kelvin.

Ora posso sfruttare la conservazione della massa per ricavare M_3 .

$$M_3 = M_1 + M_2 = 15.68 \text{ kg}$$

Uso l'equazione per il bilancio dell'energia

$$M_3c_vT_3 = M_1c_vT_1 + M_2c_vT_2$$

Posso eliminare c_v perché presente in ambo i membri dell'equazione precedente.

Ricavo quindi T_3

$$T_3 = (M_1T_1 + M_2T_2) / (M_1 + M_2) = [(0.934 \text{ kg} \times 100) + (14.746 \text{ kg} \times 200)] / 15.68 = 194^\circ\text{C}$$

Per ricavare l'altra incognita P_3 non rimane che sfruttare l'informazione ricavata dal bilancio della massa, cioè quant'è la massa finale e impiegarla dentro la equazione di stato dei gas perfetti scritta per lo stato finale 3).

$$P_3V_3 = M_3RT_3$$

$$P_3 = M_3RT_3 / V_3 = [15.68 \times 287 \times (194 + 273)] / 3 = 699832 \text{ Pa} = \text{ca } 7 \text{ BAR.}$$

Dove ovviamente $V_3 = V_1 + V_2$.

ESERCIZIO 3:

E' un altro esercizio sullo scatolone adiabatico:

Si parte dal sistema come in figura a) per poi togliere l'elemento separatore e ottenere un secondo sistema come quello in figura b). Ho nella parte a sinistra ossigeno mentre a destra azoto.

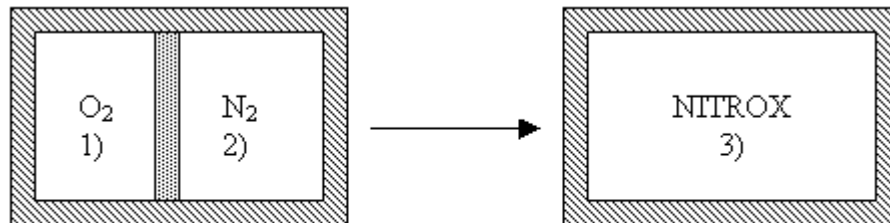


Figura a)

Figura b)

Nel secondo sistema si ha un particolare composto che prende il nome di NITROX in cui vi è una particolare miscela di ossigeno e di azoto. In esso la percentuale di ossigeno non è quella canonica dell'aria. Normalmente è una miscela aggiuntiva di ossigeno. Ma ciò non è vero necessariamente, potremmo avere anche miscele più povere di ossigeno. La miscela rimane respirabile se non facciamo variare troppo la percentuale di ossigeno e azoto rispetto alle percentuali degli stessi gas nell'aria canonica. È una specie di aria sintetica ma non è aria.

Questi ultimi sono i principali composti dell'aria:

COMPOSIZIONE MEDIA DELL'ARIA SECCA IN CONDIZIONI NORMALI			
GAS	VOLUME (%)	GAS	VOLUME (%)
N ₂	78.08	He	0.0005
O ₂	20.95	CH ₄	0.0002
Ar	0.93	Kr	0.0001
CO ₂	0.033	Xe, H ₂ , N ₂ O	tracce
Ne	0.0018		

Possiamo riassumere la composizione dell'aria in percentuali molari come composta dal 21% di O₂ e dal 79% di N₂. Se considero le percentuali in massa l'aria è costituita dal 23,3 % di O₂ e dal 76,7% di N₂.

Del sistema dato della figura a) sappiamo che

$$P_1 = 1 \text{ BAR}$$

$$V_1 = 1 \text{ m}^3$$

$$T_1 = 100^\circ \text{ C}$$

$$P_2 = 2 \text{ BAR}$$

$$V_2 = 2 \text{ m}^3$$

$$T_2 = 200^\circ \text{C}$$

I dati richiesti sono le proprietà dello stato fisico finale (del sistema 3) cioè P_3 , V_3 , T_3 , le percentuali molari e le percentuali in massa dei due componenti del gas.

Risoluzione:

Applicando l'equazione di stato dei gas perfetti trovo le masse come nell'esercizio precedente:

$$P_1 V_1 = M_1 R_1 T_1$$

$$P_2 V_2 = M_2 R_2 T_2$$

Da notare che questa volta abbiamo R_1 e R_2 e non solo R come prima perché ho due gas diversi.

Sapendo che $R_1 = R_0/\mu_1$ e $R_2 = R_0/\mu_2$ ottengo

$$M_1 = P_1 V_1 / [(R_0/\mu_1) \times T_1] = [1000000 \times 1] / [(8314/32) \times 373] = 1.03 \text{ kg}$$

$$M_2 = P_2 V_2 / [(R_0/\mu_2) \times T_2] = [2000000 \times 2] / [(8314/28) \times 473] = 2.85 \text{ kg}$$

$$M_3 = 3.88 \text{ kg}$$

Percentuali in massa:

$$\% \text{O}_2 \text{ in massa: } M_1 / M_3 = 1.03 / 3.88 = 26.54 \%$$

$$\% \text{N}_2 \text{ in massa: } M_2 / M_3 = 2.85 / 3.88 = 73.46 \%$$

Dai risultati ottenuti capiamo che il nitrox del sistema nella figura b) è arricchito di ossigeno.

Per risolvere l'altra parte dell'esercizio, cioè la percentuale molare del gas occorre prima trovare il numero di moli. Per farlo devo applicare la seguente formula:

$$n^\circ \text{ di moli} = M / \text{massa molare.}$$

Cioè:

$$n_1 = M_1 / \mu_1 = 1.03 / 32 = 0,032$$

$$n_2 = M_2 / \mu_2 = 2.85 / 28 = 0,101$$

$$\% \text{O}_2 \text{ molare: } (1.03 / 32) / [(1.03 / 32) + (2.85 / 28)] = 24\%$$

$$\% \text{N}_2 \text{ molare: } (2.85 / 28) / [(1.03 / 32) + (2.85 / 28)] = 76\%$$

Ora terminiamo l'esercizio trovando T_3 e P_3 .

$$U_3 = U_1 + U_2$$

$$M_3 c_{v3} T_3 = M_1 c_{v1} T_1 + M_2 c_{v2} T_2$$

Ora in questa equazione i c_v non sono uguali come quando nel sistema vi è lo stesso gas, ad esempio nell'esercizio 2 abbiamo potuto eliminare c_v ad ambo i membri. In questo caso non è possibile.

Il c_{v3} medio sarà la media pesata dei c_v di partenza. Quindi, poiché conosco le masse posso calcolare il c_{v3} della miscela.

$$c_{v3} = (M_1 c_{v1} + M_2 c_{v2}) / (M_1 + M_2) = [(1.03 \times 634) + (2.85 \times 724)] / 3.88 = 700 \text{ J / kgK.}$$

da questa espressione posso ricavare la temperatura:

$$T_3 = (M_1 c_{v1} T_1 + M_2 c_{v2} T_2) / M_3 c_{v3} = [(1.03 \times 634 \times 100) + (2.85 \times 724 \times 200)] / 3.88 \times 700 = 176^\circ \text{C}$$

Anche in questo caso la pressione si trova dall'equazione di stato dei gas perfetti scritta nella situazione finale:

$$P_3 V_3 = M_3 R_3 T_3$$

Anche in questo caso troviamo la costante R della miscela, che sarà la media pesata delle costanti R dei due gas costituenti il sistema.

$$R_3 = (M_1 R_1 + M_2 R_2) / (M_1 + M_2) = [1.03 \times (8314/32) + 2.85 \times (8314/28)] / 3.88 = 287 \text{ J / kgK}$$

Ora posso utilizzare la equazione di stato per ricavare P_3 :

$$P_3 = M_3 R_3 T_3 / V_3 = [3.88 \times 287 \times (176 + 273)] / 3 = 166600 \text{ Pa} = \text{ca } 1.67 \text{ BAR.}$$

Bisogna notare che $100000 \text{ Pa} = 1 \text{ BAR}$

N.B: In questi esercizi abbiamo usato talvolta i Kelvin e talvolta i gradi centigradi: dobbiamo essere in grado di capire dove questi si possono usare. I Kelvin servono quando ho moltiplicazioni o divisioni come nell'equazioni di stato dove la temperatura è una quantità assoluta. Viceversa, posso usare i Centigradi come si è fatto ad esempio nell'esercizio 3 dove si sono fatte le medie pesate. Queste equazioni rappresentano l'energia interna che è nota a meno di una costante arbitraria, quindi, quando si scrive l'energia interna, essa può essere riferita allo 0 Kelvin o allo 0 Centigrado, purché si usi lo stesso riferimento.

Fine della lezione in classe.

GLOSSARIO:

serve per approfondire alcuni concetti:

MASSA MOLARE: una mole di un composto contiene un numero di Avogadro di unità formula del composto. La massa di una mole di un composto è la massa molare; la massa molare è quindi uguale al peso molecolare (uma) espressi in grammi. In pratica, se la formula di un composto è nota la massa molare può essere calcolata sommando le masse molari di tutti gli atomi rappresentati nella formula. La massa molare di un composto corrisponde ad una mole di composto contiene un numero di Avogadro di unità formula. Quando si lavora con le molecole biatomiche degli elementi (H_2 , O_2 , N_2 , F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2), occorre fare attenzione a distinguere tra una mole di atomi e una mole di molecole. Ad esempio: una mole di molecole di ossigeno (O_2) ha una massa di 32,00 g e corrisponde a due moli di atomi di ossigeno (O). Nella risoluzione di problemi spesso si devono convertire le moli in grammi o i grammi in moli. I fattori di conversione sono:

- a) Da grammi a moli: $1 \text{ mole} / 1 \text{ massa molare}$
- b) Da moli a grammi: $1 \text{ massa molare} / 1 \text{ mole}$

Spesso è utile conoscere la composizione di un composto in termini di masse dei suoi elementi. È possibile ottenere questa informazione dalla formula del composto, confrontando la massa di ciascun elemento presente in una mole del composto con la massa totale di una mole del composto. La percentuale in massa esprime la massa percentuale di ogni elemento presente in un composto riferita alla massa molare del composto: per determinare la composizione percentuale di un composto si divide la massa totale di ogni elemento presente in una mole di composto per la massa molare del composto e si moltiplica per 100.

MOLECOLA E MOLE: Per i composti di tipo molecolare una mole è un numero di molecole uguale al numero di Avogadro (6.022×10^{23}). Una mole di qualsiasi sostanza molecolare contiene esattamente questo numero di molecole. Il termine mole può essere riferito a qualsiasi specie chimica (atomi, molecole, ioni, elettroni...) e rappresenta una quantità in grammi uguale alla massa molare. In termini generali, poiché $1 \text{ massa molare} = 1 \text{ mole} = 6.022 \times 10^{23} \text{ unità formula}$.

Nell'esercizio 3: per trovare il numero di moli abbiamo usato la relazione :

$$n = M / \text{massa molare}$$

dove n è il numero di moli e M la massa.

APPROFONDIMENTO SULLA DIPENDENZA DELL'ENERGIA INTERNA ALLA TEMPERATURA:

Consideriamo un recipiente termicamente isolato a pareti rigide e diviso in due da un setto. Supponiamo che uno scompartimento sia pieno di gas e l'altro sia vuoto. Togliendo il setto, il gas compie quella che si chiama una espansione libera, in cui non si compie lavoro e non c'è trasmissione di calore. Risulta allora dal primo principio che poiché Q e W sono nulli in un'espansione libera l'energia interna non cambia. Se la temperatura del gas vari o no durante una espansione libera e, in caso positivo, di quanto vari, è un problema a cui per circa cento anni è andata l'attenzione dei fisici. A partire da Joule nel 1843, sono stati compiuti molti tentativi per misurare o il coefficiente di Joule, o altre quantità a essa collegate, che misurano in qualche modo l'effetto di un'espansione o, come spesso si dice, l'effetto Joule.

In generale, l'energia di un gas è una funzione di due delle coordinate P , V e T .

Considerando U come funzione di T e V , si ha

$$dU = (dU/dT)_V dT + (dU/dV)_T dV$$

Se durante una espansione libera ($dU = 0$) la temperatura non cambia ($dT = 0$), allora $(dU/dV)_T = 0$

cioè, in altri termini, U non dipende da V . Considerando U come funzione di T e P , si ha

$$dU = (dU/dT)_P dT + (dU/dP)_T dP.$$

Se, durante un'espansione libera ($dU = 0$), la temperatura non cambia ($dT = 0$), allora $(dU/dP)_T = 0$

cioè, in altri termini, U non dipende da P . Risulta dunque che, se in un'espansione libera la temperatura non cambia, U non dipende né da V né da P , e quindi U è funzione solo di T .

Per studiare l'effetto Joule sono stati sviluppati due metodi. Nel metodo originale di Joule, due recipienti connessi attraverso un tubo molto corto munito di una valvola erano immersi in un bagno d'acqua. Un recipiente conteneva aria ad alta pressione, mentre nell'altro c'era il vuoto. La temperatura dell'acqua veniva misurata prima e dopo l'espansione, allo scopo di determinare, dalla variazione di temperatura dell'acqua, la variazione di temperatura del gas. Essendo la capacità termica dei recipienti e dell'acqua circa mille volte maggiore di quella dell'aria, Joule non riuscì a rivelare alcuna variazione di temperatura dell'acqua, sebbene, alla luce delle attuali conoscenze, si possa dire che la temperatura dell'acqua doveva essere variata di diversi gradi. Il secondo metodo per studiare il coefficiente di Joule si fonda su una misura della temperatura del gas immediatamente dopo l'espansione libera, prima che il gas possa scambiare calore con l'ambiente circostante, usando il gas come termometro di se stesso. Negli esperimenti di Hirn del 1865, un recipiente era diviso

in due scompartimenti eguali da un sottile setto, che poteva essere rotto per mezzo di una sferetta metallica. All'inizio dell'esperimento, in ambedue gli scompartimenti si trovava aria a pressione atmosferica. L'aria di uno scompartimento veniva poi pompata nell'altro e si lasciava passare abbastanza tempo perché la temperatura del gas compresso potesse raggiungere nuovamente il valore iniziale. Si rompeva allora il setto e si misurava subito dopo la pressione per mezzo di un manometro costituito da un tubo a U contenente un liquido leggero; in questo modo si trovò che il valore della pressione era eguale a quello che si aveva quando il gas occupava l'intero recipiente. Si concluse quindi che la temperatura non subiva alcuna variazione. Questo esperimento fu ripetuto, con un dispositivo analogo, da Cazin nel 1870. Questo metodo dà dei risultati incerti a causa delle oscillazioni del liquido nel tubo manometrico. Se si lascia passare abbastanza tempo perché le oscillazioni del liquido si smorzino completamente, allora, in questo tempo, c'è una trasmissione di calore fra il gas e le pareti del recipiente, che può falsare il risultato. Ulteriori difficoltà nascono dalla conduzione del calore attraverso le valvole metalliche di connessione, conduzione dovuta alla differenza di temperatura che si genera in virtù del rapido flusso del gas. Negli esperimenti di Keyes e Sears del 1924, invece di usare il gas come termometro, fu impiegato, per la misura della temperatura subito dopo l'espansione, un termometro a resistenza di platino. Così furono misurate variazioni di temperatura dell'ordine di grandezza corretto, ma furono eseguite solo poche rozze misure. Una misura diretta della variazione di temperatura che si accompagna a una espansione libera è talmente difficile che ci sembra necessario dare un'idea di una misura precisa del coefficiente di Joule. I metodi moderni con cui si affronta il problema dell'energia interna di un gas implicano la misura della grandezza $(dU/dP)_T$, facendo compiere al gas un'espansione isoterma in cui viene tra smesso del calore e compiuto del lavoro. La più esauriente serie di misure di questo tipo fu eseguita da Rossini e Frandsen nel 1932 al National Bureau of Standards impiegando un metodo sviluppato da Washburn. Un recipiente B, contenente n moli di gas a pressione P , comunica con l'atmosfera per mezzo di un lungo tubo avvolto a elica attorno al recipiente stesso. Tutto il sistema è immerso in un bagno d'acqua, la cui temperatura può essere mantenuta costante ed esattamente eguale al valore di quella dell'atmosfera circostante. L'esperimento si svolge come segue: aprendo leggermente la valvola, il gas fluisce lentamente attraverso la lunga serpentina ed esce nell'aria. Durante questo processo, la temperatura del gas, del recipiente, del tubo e dell'acqua è mantenuta costante per mezzo di una bobina di riscaldamento elettrico immersa nell'acqua. L'energia elettrica fornita all'acqua rappresenta quindi il calore Q assorbito dal gas durante l'espansione. Il lavoro compiuto dal gas vale

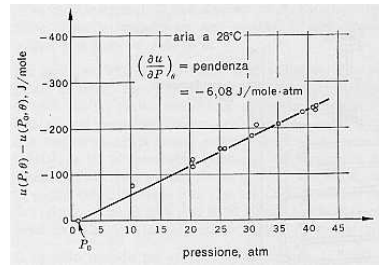
$$W = P_T(nV_T - V_B),$$

ove P_0 è la pressione atmosferica, v_0 è il volume molare a temperatura e pressione atmosferiche, e V_B è il volume del recipiente.

Se $u(P, T)$ è l'energia molare alla pressione P e alla temperatura T , e $u(P_T, T)$ è l'energia molare a pressione atmosferica e alla stessa temperatura, allora, dal primo principio segue

$$u(P, T) - u(P_T, T) = (W - Q) / n$$

ammesso che siano state eseguite le opportune correzioni per tenere conto delle variazioni di energia dovute alle contrazioni delle pareti del recipiente. In tal modo furono misurate le variazioni di energia per diversi valori della pressione iniziale, ottenendone i grafici in funzione della pressione, come mostra la figura.



Poiché $u(P, T)$ è costante, la pendenza della curva a un dato valore di P rappresenta $(dU/dP)_T$. Nell'intervallo di pressioni compreso fra 1 e 40 atm si vede che $(dU/dP)_T$ è indipendente dalla pressione, e dipende solo dalla temperatura. Dunque

$$(dU/dP)_T = f(T).$$

Gli esperimenti di Rossini e Frandsen, eseguiti con aria, ossigeno e miscele di ossigeno e biossido di carbonio, portarono a concludere che l'energia interna di un gas è funzione sia della temperatura che della pressione. Essi non trovarono nessun intervallo di pressioni o temperature nel quale $(dU/dP)_T$ fosse eguale a zero. Il metodo di Washburn soffre però delle stesse limitazioni intrinseche al metodo originale di Joule in quanto la capacità termica del gas è molto minore di quella del calorimetro e del bagno d'acqua. Per mantenere la temperatura del gas costante entro limiti ragionevoli (relativamente alla precisione della misura), la temperatura dell'acqua deve essere mantenuta costante entro un millesimo di grado. La precisione raggiunta negli esperimenti di Rossini e Frandsen fu del 2,5%.

Un'altra misura del valore medio di $(dU/dP)_T$ per l'aria in un intervallo di pressioni di oltre 50 atm fu eseguita da Baker nel 1938 con un metodo leggermente diverso in grado di raggiungere una precisione dello 0,1%. Nell'esperimento di Baker, l'aria veniva fatta espandere da un sottile recipiente sferico di metallo nello spazio compreso fra di esso e un altro sottile recipiente sferico a esso concentrico. La temperatura della sfera esterna fu misurata a brevi intervalli di tempo a partire dall'istante subito successivo all'espansione fino a quando la temperatura non fosse tornata al suo valore di partenza; durante questo tempo, veniva fornito al gas del calore, a una velocità che era una funzione nota della differenza di temperatura fra la sfera esterna e l'ambiente circostante, mantenuto a temperatura costante. Rendendo le pareti dei due recipienti sferici molto sottili, il rapporto fra la capacità termica dei recipienti e quella del gas fu reso molto minore di quello di tutti i lavori precedenti. Il calore fornito al gas fu calcolato con grande precisione, e molte correzioni furono apportate con estrema cura. Le poche misure eseguite fino a oggi con questo dispositivo hanno confermato i risultati di Rossini e Frandsen.

CONCETTO DI GAS PERFETTO:

è un ipotetico gas che segue le leggi di Boyle-Mariotte e di Volta-Gay-Lussac. Un gas si dice gas perfetto se soddisfa all'equazione $pV = nRT$ dove n è il numero delle moli presenti, R è la costante dei gas perfetti pari a 8,314 joule/mole K, T è la temperatura assoluta che è legata alla temperatura t della scala centigrada dalla relazione $T = t + 273,16$.

Per trasformazioni isoterme l'equazione precedente si riduce alla legge di Boyle-Mariotte che stabilisce la proporzionalità inversa tra pressione e volume per un gas perfetto. L'equazione di stato dei gas perfetti si può ricavare per via teorica, mediante la teoria cinetica dei gas, nelle ipotesi che il volume proprio delle molecole e le loro

mutue interazioni siano trascurabili. Queste due condizioni si verificano senz'altro per un gas in uno stato molto lontano dal suo punto di liquefazione. Quindi tutti i gas a temperature sufficientemente elevate e a pressioni sufficientemente piccole si comportano come gas perfetti.

Per maggiori approfondimenti guardare le dispense delle settimane scorse sulla lezione sui gas perfetti.

Se un gas possa essere considerato come ideale o no, dipende dall'errore ammissibile nel calcolo. Un gas reale, a pressione inferiore a circa due atmosfere, può essere considerato come ideale senza introdurre un errore superiore a qualche percento. Anche nel caso di un vapore saturo, in equilibrio col suo liquido, si può usare l'equazione di stato dei gas ideali, commettendo solo un piccolo errore se la pressione di vapore è bassa.

Per una trasformazione quasi statica infinitesima compiuta da un sistema idrostatico, il primo principio si scrive

$$dQ = dU + PdV,$$

E la capacità termica a volume costante è data da

$$c_v = (dU/dT)_v$$

e

$$c_p = c_v + nR.$$

Determinazione sperimentale delle capacità termiche

Le capacità termiche dei gas si misurano con un metodo elettrico. Il gas di cui si deve misurare C_v è contenuto in un recipiente di acciaio a pareti sottili attorno al quale è avvolto un filo per il riscaldamento. Facendo passare una corrente elettrica nel filo, si fornisce al gas una certa quantità di calore, e il calore specifico a volume costante si può ottenere misurando l'aumento di temperatura del gas stesso. Lo stesso metodo serve a misurare C_p , con la differenza che, invece di costringere il gas in un volume costante, lo si fa passare a pressione costante attraverso un calorimetro, dove gli viene fornita elettricamente una certa quantità di calore (nota) per unità di tempo. Dalla conoscenza della temperatura iniziale (di ingresso) e finale (di uscita) del calore fornito per unità di tempo e del gas che passa per unità di tempo, si può calcolare C_p . I risultati di tali misure sui gas a bassa pressione (approssimativamente gas ideali) possono esprimersi in modo molto semplice riferendosi alle capacità termiche molari.

Tutti i gas:

- (a) C_v è funzione solo di T.
- (b) C_p è funzione solo di T ed è $> C_v$.
- (c) $C_p - C_v = \text{cost.} = R$.
- (d) $\gamma = c_p/c_v = \text{funzione solo di T, } \gamma > 1$.

Gas monoatomici, come He, Ne, Ar, e la maggior parte dei vapori metallici, come quelli di Na, Cd e Hg:

- (a) C_v è costante su un ampio intervallo di temperature ed è molto prossimo a $3/2 R$.
- (b) C_p è costante su un ampio intervallo di temperature ed è molto prossimo a $5/2 R$.

(c) γ è costante su un ampio intervallo di temperature ed è molto prossimo a $5/3$.

Cosiddetti gas biatomici permanenti, cioè H_2 , D_2 , O_2 , N_2 , NO e CO :

(a) C_v è costante e circa eguale a $5/2 R$ a temperature ordinarie, e aumenta con la temperatura.

(b) C_p è costante e circa eguale a $7/2 R$ a temperature ordinarie, e aumenta con la temperatura.

(c) γ è costante e circa eguale a $7/5$ a temperature ordinarie, e diminuisce al crescere della temperatura.

Gas poliatomici e gas chimicamente attivi, come CO_2 , NH_3 , CH_4 , Cl_2 e Br_2 : c_p , c_v , e γ variano con la temperatura; tali variazioni differiscono da gas a gas. Questi risultati sperimentali indicano che la costante universale dei gas R ($8,31 \text{ J/moleK}$) è un'unità naturale per le capacità termiche molari dei gas. È un'interessante conseguenza della teoria che questo sia vero anche per i solidi.

TRASFORMAZIONI ADIABATICHE:

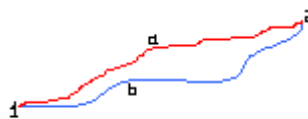
Quando un gas ideale compie una trasformazione adiabatica quasi statica, la pressione, il volume e la temperatura variano in un modo che è descritto da una relazione fra P e V , T e V ovvero P e T .

Abbiamo visto che, per i gas mono-atomici, γ è costante, mentre per quelli bi- e poliatomici può variare con la temperatura. Tuttavia, per produrre un'apprezzabile variazione di γ , è necessaria una variazione di temperatura estremamente grande. Ad esempio, nel caso del monossido di carbonio, un aumento di temperatura da 0 a $2000 \text{ }^\circ\text{C}$ fa diminuire γ da $1,4$ a $1,3$. La maggior parte delle trasformazioni adiabatiche con cui avremo a che fare non implicheranno però variazioni di temperatura così grandi. Per questo siamo autorizzati, trattando una trasformazione adiabatica accompagnata da una variazione di temperatura limitata, a trascurare la piccola variazione che γ di conseguenza subisce. Considerando dunque γ costante e integrando, otteniamo

$$PV^\gamma = \text{cost.}$$

Questa equazione vale per tutti gli stati di equilibrio che un gas ideale attraversa durante una trasformazione adiabatica. Sottolineiamo il fatto che una espansione libera è una trasformazione adiabatica, ma non quasi statica. Sarebbe quindi del tutto sbagliato tentare di applicare l'equazione agli stati attraversati da un gas ideale durante un'espansione libera.

TRASFORMAZIONE REVERSIBILE:



Ciclo reversibile

Una trasformazione reversibile è una trasformazione che si svolge in modo tale che, alla fine, sia il sistema sia ciò che lo circonda localmente possano essere riportati nei rispettivi stati iniziali, senza produrre alcun cambiamento nel resto dell'universo. Una trasformazione che non soddisfa queste condizioni si dice irreversibile. Come

diretta conseguenza del secondo principio della termodinamica le trasformazioni che hanno luogo in natura sono irreversibili. Infatti nelle trasformazioni in natura non sono soddisfatte le condizioni per l'equilibrio meccanico, termico o chimico, cioè per l'equilibrio termodinamico. Inoltre in esse sono presenti effetti dissipativi quali viscosità, attriti, ...

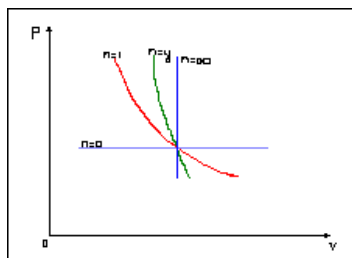
Se ne conclude che una trasformazione è reversibile quando si svolge quasi staticamente e quando non è accompagnata da effetti dissipativi. È ovvio che una trasformazione reversibile è pura astrazione. In laboratorio è possibile tuttavia approssimare le condizioni perché si verifichi. Ad esempio, se si ha del gas contenuto in un cilindro ben lubrificato e lo si fa espandere molto lentamente il gas segue una trasformazione approssimativamente reversibile.

Riepilogando, diremo che il sistema è sottoposto ad una trasformazione reversibile quando, in ogni istante, è possibile invertirne il senso e riportare il sistema e il contorno nelle condizioni iniziali ripassando esattamente per gli stessi stati fisici già occupati durante la trasformazione diretta; diremo che la trasformazione è internamente invertibile quando quanto appena detto è realizzabile solo per il sistema.

$$pV^\gamma = \text{cost.}$$

l'equazione risulta verificata in molte trasformazioni di interesse tecnico sia reversibili che irreversibili, a patto di porre all'esponente, anziché $\gamma = c_p / c_v$, una grandezza n il cui valore varia in funzione della natura del fluido e della trasformazione. Si definiscono come politropiche quelle trasformazioni internamente invertibili per le quali è verificata la equazione:

$$PV^n = \text{costante.}$$



- $n = 0$ per trasformazioni a pressione costante
- $n = 1$ per trasformazioni a temperatura costante
- $n = \gamma$ per trasformazioni adiabatiche reversibili
- $n = \infty$ per trasformazioni a volume costante