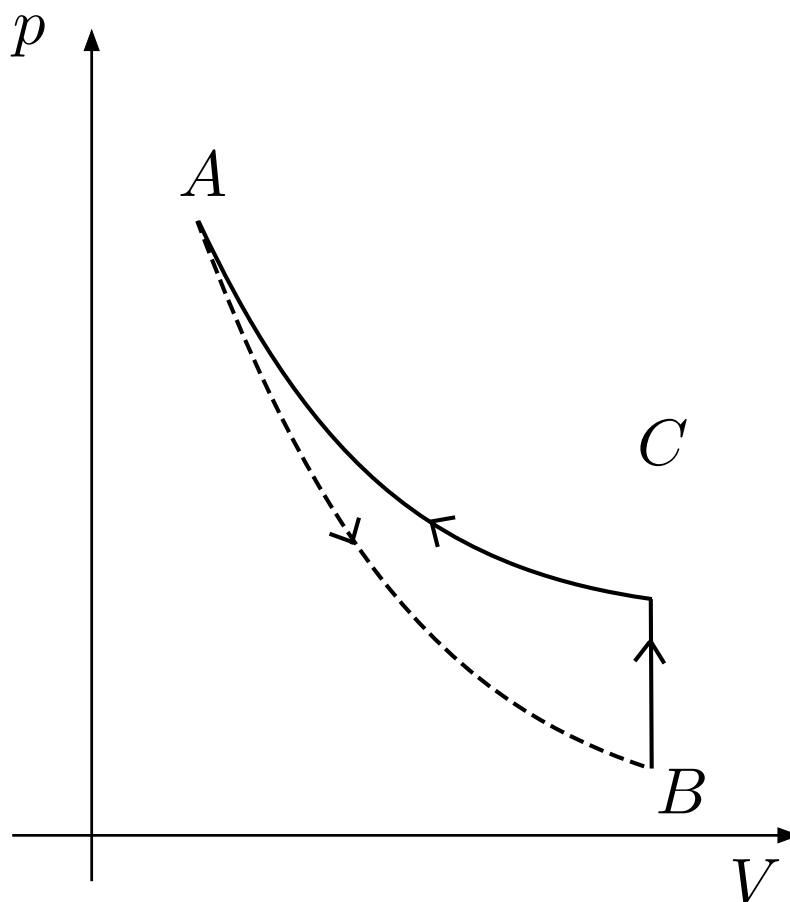


Esercizio (tratto dal Problema 14.20 del Mazzoldi 2)

0.2 moli di gas biatomico sono chiuse dentro un contenitore di volume V_A alla pressione $p_A = 1.013$ bar e alla temperatura ambiente $T_A = 293.2$ K. Il volume viene rapidamente portato al valore $V_B = 3V_A$ adiabaticamente. Raggiunto l'equilibrio termico il gas si riporta, mantenendo il suo volume costante, alla temperatura ambiente T_A , assorbendo dall'ambiente il calore $Q = 355.9$ J. Infine il gas ritorna allo stato iniziale con una trasformazione isoterma reversibile a temperatura ambiente. Calcolare:

1. la variazione di entropia del gas nella prima trasformazione;
2. il lavoro complessivo scambiato dal gas;
3. la variazione di entropia dell'universo al termine del ciclo compiuto dal gas.



SOLUZIONE**Dati iniziali:**

$$\begin{aligned}
p_A &= 1.013 \text{ bar} = 1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa} \\
T_A &= 293.2 \text{ K} \\
n &= 0.2 \\
V_B &= 3V_A \\
Q_{B \rightarrow C} &= 355.9 \text{ J}
\end{aligned}$$

Per iniziare calcoliamo anzitutto le variabili termodinamiche degli stati, per quanto è possibile

- **Stato A**

Di questo stato sappiamo tutto tranne il volume, che si ricava però facilmente dall'equazione di stato

$$\begin{aligned}
p_A V_A &= nRT_A \\
\Downarrow \\
V_A &= \frac{nRT_A}{p_A}
\end{aligned} \tag{1}$$

- **Stato B**

Conosciamo V_B dal testo:

$$V_B = 3V_A \tag{2}$$

Per calcolare la temperatura dello stato B applichiamo il primo principio al tratto $B \rightarrow C$

$$\Delta U_{B \rightarrow C} = Q_{B \rightarrow C} - W_{B \rightarrow C} \tag{3}$$

dove

$$- W_{B \rightarrow C} = 0$$

Infatti, dato che $B \rightarrow C$ è isocora, e il volume non cambia

$$W_{B \rightarrow C} = \int_{V_B}^{V_C} p \underbrace{dV}_{=0} = 0$$

– la variazione di energia interna vale

$$\begin{aligned}
\Delta U_{B \rightarrow C} &= U(C) - U(B) = \\
&\quad [\text{per un gas perfetto l'energia interna dipende solo dalla temperatura e vale } U = nc_V T] \\
&= nc_V (T_C - T_B) = \\
&\quad [\text{uso il fatto che } T_C = T_A \text{ perché } C \rightarrow A \text{ è isoterma}] \\
&= nc_V (T_A - T_B)
\end{aligned} \tag{4}$$

Pertanto dalla (3) abbiamo

$$\begin{aligned}
 \Delta U_{B \rightarrow C} &= Q_{B \rightarrow C} \\
 \Downarrow \\
 nc_V(T_A - T_B) &= Q_{B \rightarrow C} \\
 \Downarrow \\
 T_A - T_B &= \frac{Q_{B \rightarrow C}}{nc_V} \\
 \Downarrow \\
 T_B &= T_A - \frac{Q_{B \rightarrow C}}{nc_V} \\
 &\quad [c_V = \frac{5}{2}R \text{ perché il gas è biatomico}] \\
 \Downarrow \\
 T_B &= T_A - \frac{Q_{B \rightarrow C}}{n \frac{5}{2}R}
 \end{aligned} \tag{5}$$

Sostituendo i valori si ottiene

$$\begin{aligned}
 T_B &= 293.2 \text{ K} - \frac{355.9 \text{ J}}{0.2 \text{ mol} \cdot \frac{5}{2} \cdot 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}} \\
 &= 293.2 \text{ K} - 85.6 \text{ K} = \\
 &= 207.6 \text{ K}
 \end{aligned} \tag{6}$$

Per calcolare la pressione applichiamo l'equazione di stato

$$\begin{aligned}
 p_B V_B &= nRT_B \\
 \Downarrow \\
 p_B &= \frac{nRT_B}{V_B} = \frac{nRT_B}{3V_A}
 \end{aligned} \tag{7}$$

• Stato C

Dello stato C sappiamo che

$$\begin{aligned}
 V_C &= V_B = 3V_A \\
 T_C &= T_A
 \end{aligned} \tag{8}$$

Inoltre, dal fatto che $C \rightarrow A$ è isoterma, abbiamo che

$$\begin{aligned}
 p_A V_A &= p_C V_C \\
 \Downarrow \\
 p_C &= p_A \frac{V_A}{V_C} = \frac{p_A}{3}
 \end{aligned} \tag{9}$$

1. Per calcolare la variazione di entropia del gas nella trasformazione $A \rightarrow B$ applichiamo la formula di variazione di entropia per un gas perfetto

$$\begin{aligned}
 \Delta S_{\text{gas}, A \rightarrow B} = S_{\text{gas}}(B) - S_{\text{gas}}(A) &= n c_V \ln \frac{T_B}{T_A} + n R \ln \frac{V_B}{V_A} = \\
 &= n \frac{5}{2} R \ln \frac{T_B}{T_A} + n R \ln \frac{V_B}{V_A} = \\
 &= n R \left(\frac{5}{2} \ln \frac{T_B}{T_A} + \ln \frac{V_B}{V_A} \right) = \\
 &= 0.2 \text{ mol} \cdot 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \left(\frac{5}{2} \ln \frac{207.6 \text{ K}}{293.2 \text{ K}} + \ln 3 \right) = \\
 &= 0.39 \frac{\text{J}}{\text{K}}
 \end{aligned} \tag{10}$$

2. Il lavoro complessivo scambiato dal gas vale

$$W = W_{A \rightarrow B} + W_{B \rightarrow C} + W_{C \rightarrow A} \tag{11}$$

dove

- **A \rightarrow B:** Applico il primo principio

$$\Delta U_{A \rightarrow B} = Q_{A \rightarrow B} - W_{A \rightarrow B} \tag{12}$$

dove

- $Q_{A \rightarrow B} = 0$ perché la trasformazione $A \rightarrow B$ è adiabatica;
- $\Delta U_{A \rightarrow B} = U(B) - U(A) = n c_V (T_B - T_A)$

Pertanto dalla (12) otteniamo

$$\begin{aligned}
 W_{A \rightarrow B} &= -\Delta U_{A \rightarrow B} = \\
 &= -n c_V (T_B - T_A) = \\
 &= n c_V (T_A - T_B) = \\
 &\quad [\text{per un gas biatomico } c_V = \frac{5}{2} R] \\
 &= n \frac{5}{2} R (T_A - T_B)
 \end{aligned} \tag{13}$$

- **B \rightarrow C:** è isocora, e dunque

$$W_{B \rightarrow C} = 0 \text{ J} \tag{14}$$

- **C \rightarrow A:** è isoterma, e dunque

$$\begin{aligned}
 W_{C \rightarrow A} &= \int_{V_C}^{V_A} p dV = \\
 &\quad [\text{uso l'equazione di stato}] \\
 &= \int_{V_C}^{V_A} \frac{n R T}{V} dV = \\
 &\quad [\text{uso il fatto che nell'isoterma la temp. rimane costante } T \equiv T_C = T_A] \\
 &= n R T_A \int_{V_C}^{V_A} \frac{dV}{V} = \\
 &= n R T_A \ln \frac{V_A}{V_C} = \\
 &= n R T_A \ln \frac{1}{3} = \\
 &= -n R T_A \ln 3
 \end{aligned} \tag{15}$$

Combinando ora (13), (14) e (15) otteniamo

$$\begin{aligned}
 W &= W_{A \rightarrow B} + W_{B \rightarrow C} + W_{C \rightarrow A} = \\
 &= n \frac{5}{2} R (T_A - T_B) + 0 \text{ J} - n R T_A \ln 3 = \\
 &= n R \left(\frac{5}{2} (T_A - T_B) - T_A \ln 3 \right) = \\
 &= 0.2 \text{ mol} \cdot 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \left(\frac{5}{2} (293.2 - 207.6) \text{ K} - 293.2 \text{ K} \ln 3 \right) = \\
 &= -179.8 \text{ J} \quad (\text{essendo negativo si tratta di lavoro subito dal gas}) \quad (16)
 \end{aligned}$$

3. Nella trasformazione ciclica compiuta dal gas la variazione di entropia dell'universo vale

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{amb}} + \Delta S_{\text{gas}} \quad (17)$$

Siccome il gas compie un ciclo (ritorna allo stesso stato termodinamico iniziale) e siccome l'entropia è una funzione di stato, vale

$$\Delta S_{\text{gas}} = 0 \quad (\text{perché il gas compie un ciclo}) \quad (18)$$

Pertanto abbiamo

$$\begin{aligned}
 \Delta S_{\text{univ}} &= \Delta S_{\text{amb}} = \\
 &= \Delta S_{\text{amb}, A \rightarrow B} + \Delta S_{\text{amb}, B \rightarrow C} + \Delta S_{\text{amb}, C \rightarrow A} \quad (19)
 \end{aligned}$$

dove

- $\Delta S_{\text{amb}, A \rightarrow B} = 0$ perché nella trasformazione $A \rightarrow B$ l'ambiente è termicamente separato dal gas, dato che $A \rightarrow B$ è adiabatica. L'ambiente non subisce trasformazioni in questa fase (la sua compressione di volume dovuta all'espansione del gas è trascurabile essendo l'ambiente molto più grande del gas);
- Nel tratto $B \rightarrow C$ il gas, a contatto con l'ambiente (che ha temperatura ambiente costante e pari a T_A), si riporta alla temperatura ambiente iniziale. L'ambiente agisce pertanto come un enorme termostato che cede calore al gas. In tal caso la variazione di entropia per l'ambiente vale allora

$$\Delta S_{\text{amb}, B \rightarrow C} = -\frac{Q_{B \rightarrow C}}{T_A} \quad (20)$$

dove il segno '-' è dovuto al fatto che l'ambiente cede calore al gas;

- Nel tratto $C \rightarrow A$ il gas compie una trasformazione reversibile. Per l'universo (che è per definizione un sistema termicamente isolato) tale trasformazione è dunque una adiabatica reversibile. E dunque

$$\begin{aligned}
 \Delta S_{\text{univ}, C \rightarrow A} &= 0 \\
 \Downarrow \\
 \Delta S_{\text{amb}, C \rightarrow A} + \Delta S_{\text{gas}, C \rightarrow A} &= 0 \\
 \Downarrow \\
 \Delta S_{\text{amb}, C \rightarrow A} &= -\Delta S_{\text{gas}, C \rightarrow A} \quad (21)
 \end{aligned}$$

Per calcolare $\Delta S_{\text{gas}, C \rightarrow A}$ applico la formula della variazione di entropia per un gas perfetto

$$\begin{aligned}
 \Delta S_{\text{gas}, C \rightarrow A} &= S_{\text{gas}, A} - S_{\text{gas}, C} \\
 &= n c_V \cdot \underbrace{\ln \frac{T_A}{T_C}}_{=0 \text{ perché } T_C = T_A} + n R \ln \frac{V_A}{V_C} = \\
 &= n R \ln \frac{1}{3} = \\
 &= -n R \ln 3
 \end{aligned} \tag{22}$$

Pertanto abbiamo

$$\Delta S_{\text{amb}, C \rightarrow A} = -\Delta S_{\text{gas}, C \rightarrow A} = n R \ln 3 \tag{23}$$

Pertanto la variazione di entropia dell'universo nel ciclo compiuto dal gas vale

$$\begin{aligned}
 \Delta S_{\text{univ}} &= \Delta S_{\text{amb}} = \\
 &= \Delta S_{\text{amb}, A \rightarrow B} + \Delta S_{\text{amb}, B \rightarrow C} + \Delta S_{\text{amb}, C \rightarrow A} \\
 &= 0 \text{ J/K} - \frac{Q_{B \rightarrow C}}{T_A} + n R \ln 3 = \\
 &= -\frac{355.9 \text{ J}}{293.2 \text{ K}} + 0.2 \text{ mol} \cdot 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \ln 3 = \\
 &= -1.213 \frac{\text{J}}{\text{K}} + 1.826 \frac{\text{J}}{\text{K}} = \\
 &= 0.61 \text{ J/K}
 \end{aligned} \tag{24}$$

Dal fatto che l'entropia dell'universo sia aumentata deduciamo che il ciclo del gas è irreversibile. Qualitativamente questo non stupisce in quanto l'assorbimento del calore che riporta spontaneamente il gas freddo a temperatura ambiente è un processo tipicamente irreversibile. Il secondo principio ci permette anche di quantificare tale grado di irreversibilità tramite la variazione di entropia dell'universo.