

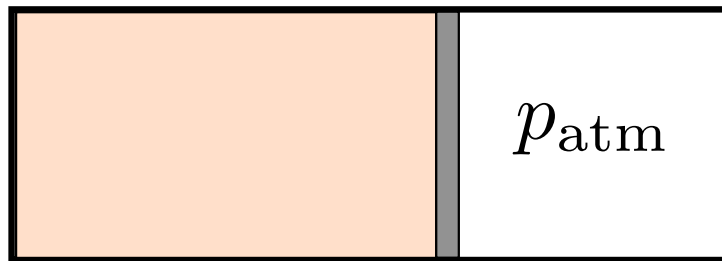
Esercizio (tratto dal Problema 13.4 del Mazzoldi 2)

Un gas ideale compie un'espansione adiabatica contro la pressione atmosferica, dallo stato A di coordinate V_A , T_A , p_A (tutte note, con $p_A > p_{\text{atm}}$) allo stato B di coordinate $V_B, T_B, p_B = p_{\text{atm}}$. Si suppone noto anche il rapporto γ . Calcolare:

1. V_B ;
2. T_B ;
3. $W_{A \rightarrow B}$
4. il calore specifico a volume costante c_V

Se invece il gas compie un'espansione isoterma contro la pressione atmosferica, dallo stato A di coordinate V_A, T_A, p_A note (con $p_A > p_{\text{atm}}$) allo stato B di coordinate V_B (incognita), $T_B = T_A$ e $p_B = p_{\text{atm}}$, calcolare

5. V_B ;
6. $W_{A \rightarrow B}$



SOLUZIONE

1. In un gas perfetto il coefficiente γ è dato dal rapporto tra il calore specifico a pressione costante e quello a volume costante

$$\gamma = \frac{c_p}{c_V} \quad (1)$$

Inoltre, sappiamo che vale la relazione di Mayer

$$c_p = c_V + R \quad (2)$$

Dividendo (2) per c_V e utilizzando la (1) otteniamo che

$$\gamma = 1 + \frac{R}{c_V}$$

da cui ricaviamo che

$$c_V = \frac{R}{\gamma - 1} \quad (3)$$

2. Analizziamo l'espansione del gas.

- Osserviamo che l'espansione libera adiabatica *non* è una trasformazione reversibile. Inizialmente il gas è tenuto ad una pressione maggiore di quella esterna e, quando viene lasciato libero di espandere, lo fa liberamente e in maniera incontrollata, passando attraverso stati di non equilibrio, in cui la pressione e la temperatura possono non essere ben definiti o comunque non essere uniformi in tutto il gas. Infatti:
 - (a) Si consideri ad esempio un volumetto di gas adiacente alla superficie di separazione gas/atmosfera. In condizioni di equilibrio (in cui il gas è *mantenuto* al volume V_A), tutte le forze che agiscono sulle pareti del volumetto si compensano per dare una risultante nulla, dato che il volumetto è, in condizioni di equilibrio, in quiete. In tali condizioni la forza per unità di superficie è la stessa indipendentemente dalla direzione delle pareti, e ciò consente di definire la pressione nel punto attorno cui è centrato il volumetto, e di mostrare che è una quantità non direzionale. Quando invece il gas viene lasciato libero di espandersi, la forza che agisce sulla parete destra del volumetto (pari a $-p_{atm}dS$) non è più uguale e contraria alla forza che si esercita sulla parete sinistra del volumetto (pari a $+p_A dS$). E infatti il volumetto si sposta, iniziando l'espansione. Pertanto, strettamente parlando, il ragionamento stesso che porta a definire la pressione non è applicabile in queste circostanze.
 - (b) Se anche la pressione fosse definibile punto per punto, durante l'espansione non sarebbe uniforme in tutto il gas, come invece accade per lo stato iniziale di equilibrio. Quando inizia l'espansione, ad esempio, le parti di gas più vicine al fondo del recipiente (a sinistra) manterranno inizialmente una pressione circa uguale a quella p_A iniziale, mentre in quelle più vicine alla superficie di separazione gas/atmosfera la pressione tenderà a diminuire più sensibilmente.
- Alla fine dell'espansione il gas si riequilibra, in maniera che tutte le sue parti si riassettino alla stessa pressione (pari a p_{atm}). Lo stato finale B è dunque nuovamente uno stato di equilibrio.

- Pur essendo gli stati iniziale e finale stati di equilibrio, non possiamo dunque asserire che gli stati *intermedi* sono stati di equilibrio, e dunque la trasformazione *non* è un'adiabatica reversibile caratterizzata dall'equazione

$$pV^\gamma = \text{cost} \quad (4)$$

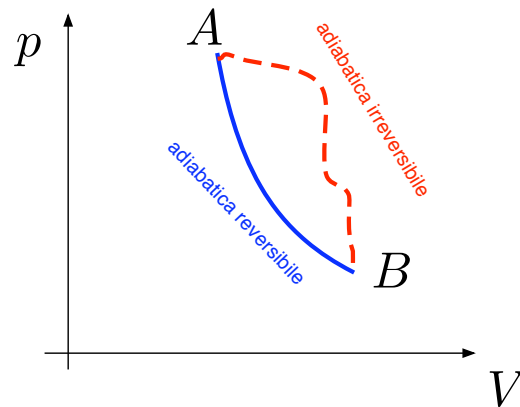


Figure 1: L'espansione adiabatica libera (curva tratteggiata) è una trasformazione irreversibile. Mentre lo stato iniziale A e lo stato finale B sono stati di equilibrio, gli stati intermedi non sono stati di equilibrio. Tale trasformazione irreversibile *non* è descritta da un'equazione $pV^\gamma = \text{cost}$.

- Per calcolare il lavoro $W_{A \rightarrow B}$, *non* possiamo dunque usare la formula

$$W_{A \rightarrow B} = \int_{V_A}^{V_B} p dV \quad (5)$$

con $pV^\gamma = \text{cost}$ perché questa formula presuppone che tutti gli stati intermedi siano stati di equilibrio termodinamico.

- Il primo principio della termodinamica vale sia per trasformazioni reversibili che irreversibili. Da esso ricaviamo che per una trasformazione adiabatica $A \rightarrow B$

$$W_{A \rightarrow B} = -\Delta U = -(U(B) - U(A)) = U(A) - U(B) \quad (6)$$

Siccome gli stati iniziale e finale sono di equilibrio, per questi stati le variabili termodinamiche, l'energia interna e l'equazione di stato sono ben definite, e vale che

$$\begin{aligned} W_{A \rightarrow B} &= U(A) - U(B) = nc_V(T_A - T_B) = \\ &\quad [\text{usiamo (3)}] \\ &= \frac{nR}{\gamma - 1}(T_A - T_B) \\ &\quad [\text{Sfruttando l'equazione di stato } pV = nRT \text{ del gas perfetto}] \\ &= \frac{p_A V_A - p_B V_B}{\gamma - 1} = \\ &\quad [\text{usiamo } p_B = p_{\text{atm}}] \\ &= \frac{p_A V_A - p_{\text{atm}} V_B}{\gamma - 1} \end{aligned} \quad (7)$$

Questa costituisce una prima relazione, che però non ci permette ancora di determinare $W_{A \rightarrow B}$ in quanto il volume finale V_B è incognito.

- Conosciamo la pressione che l'atmosfera esterna (che è come un enorme gas all'equilibrio) esercita sul gas stesso, sempre costante e pari a p_{atm} . Conosciamo dunque il lavoro $W'_{A \rightarrow B}$ che l'atmosfera esercita sul gas, pari a

$$W'_{A \rightarrow B} = \underbrace{-p_{atm}}_{\text{'forza'}} \underbrace{(V_B - V_A)}_{\text{'spostamento'}} \quad (8)$$

dove il segno '-' indica che tale forza si oppone all'espansione del gas.

- Siccome vale sempre il principio di azione e reazione, la pressione (= forza divisa per la superficie di separazione gas/atmosfera) che l'atmosfera esterna esercita sul gas è uguale e contraria alla pressione che il gas esercita sull'atmosfera alla superficie di separazione gas/atmosfera (si noti che essa non coincide con la pressione all'interno di tutto il recipiente che, come osservato, può non essere uniforme negli stati intermedi di non equilibrio). Pertanto possiamo scrivere che

$$W_{A \rightarrow B} = -W'_{A \rightarrow B} = p_{atm}(V_B - V_A) \quad (9)$$

- Combinando le relazioni (7) e (9) ricaviamo un'equazione per V_B

$$\begin{aligned} \frac{p_A V_A - p_{atm} V_B}{\gamma - 1} &= p_{atm}(V_B - V_A) \\ \Downarrow \\ V_A \left(\frac{p_A}{\gamma - 1} + p_{atm} \right) &= V_B p_{atm} \left(\frac{1}{\gamma - 1} + 1 \right) \\ \Downarrow \\ V_A \left(\frac{p_A + p_{atm}(\gamma - 1)}{(\gamma - 1)} \right) &= V_B p_{atm} \frac{\gamma}{\gamma - 1} \\ \Downarrow \text{ [divido per } p_{atm} \text{ e moltiplico per } \gamma - 1] \\ V_A \left(\frac{p_A}{p_{atm}} + (\gamma - 1) \right) &= V_B \gamma \end{aligned} \quad (10)$$

da cui otteniamo

$$\boxed{V_B = V_A \frac{1}{\gamma} \left(\frac{p_A}{p_{atm}} + \gamma - 1 \right)} \quad (11)$$

3. Per calcolare la temperatura finale T_B utilizziamo l'equazione di stato $pV = nRT$

$$\text{stato B} \quad p_B V_B = nRT_B \quad \Rightarrow \quad T_B = \frac{p_B V_B}{nR} = \frac{p_{atm} V_B}{nR} \quad (12)$$

$$\text{stato A} \quad p_A V_A = nRT_A \quad \Rightarrow \quad nR = \frac{p_A V_A}{T_A} \quad (13)$$

Sostituendo (13) in (12) otteniamo

$$T_B = T_A \frac{p_{atm}}{p_A} \frac{V_B}{V_A} \quad (14)$$

Sostituendo (11) in (14), otteniamo

$$T_B = T_A \frac{p_{atm}}{p_A} \frac{1}{\gamma} \left(\frac{p_A}{p_{atm}} + \gamma - 1 \right)$$

da cui

$$T_B = T_A \frac{1}{\gamma} \left(1 + (\gamma - 1) \frac{p_{atm}}{p_A} \right) \quad (15)$$

4. Ora che V_B è noto possiamo calcolare esplicitamente anche il lavoro tramite la (9). Sostituendo (11) in (9) si ottiene:

$$\begin{aligned} W_{A \rightarrow B} &= p_{atm} \left(V_A \frac{1}{\gamma} \left(\frac{p_A}{p_{atm}} + \gamma - 1 \right) - V_A \right) = \\ &= p_{atm} V_A \left(\frac{1}{\gamma} \left(\frac{p_A}{p_{atm}} + \gamma - 1 \right) - 1 \right) = \\ &= p_{atm} V_A \frac{1}{\gamma} \left(\frac{p_A}{p_{atm}} - 1 \right) \end{aligned} \quad (16)$$

ossia

$$W_{A \rightarrow B} = \frac{V_A}{\gamma} (p_A - p_{atm}) \quad (17)$$

5. Passiamo ora a considerare il caso dell'espansione isoterma.

- Per calcolare la temperatura finale T_B utilizziamo l'equazione di stato $pV = nRT$

$$\text{stato A} \quad p_A V_A = nRT_A \quad (18)$$

$$\text{stato B} \quad p_B V_B = nRT_B = nRT_A \quad (19)$$

Confrontando (18) e (19) abbiamo

$$p_A V_A = p_B V_B \quad (20)$$

e ricordando che $p_B = p_{atm}$ otteniamo

$$V_B = V_A \frac{p_A}{p_{atm}} \quad (21)$$

- Anche in questo caso, per calcolare il lavoro $W_{A \rightarrow B}$, *non* possiamo dunque usare la formula

$$W_{A \rightarrow B} = \int_{V_A}^{V_B} p dV = nRT_A \int_{V_A}^{V_B} \frac{1}{V} dV = \dots \quad (22)$$

con $pV = \text{cost}$ perché questa formula presuppone che tutti gli stati intermedi siano stati di equilibrio termodinamico.

-
- Come nel caso precedente possiamo calcolare il lavoro in maniera indiretta, ossia sfruttando il fatto che la pressione esterna rimane costante e che il lavoro che l'atmosfera esterna esercita sul gas è uguale e contrario a quello che il gas esercita sull'atmosfera. Pertanto possiamo scrivere che

$$W_{A \rightarrow B} = -W'_{A \rightarrow B} = p_{atm}(V_B - V_A) \quad (23)$$

- Sostituendo (21) in (23) otteniamo

$$W_{A \rightarrow B} = -W'_{A \rightarrow B} = (p_A - p_{atm})V_A \quad (24)$$

Si noti la differenza rispetto al caso (17) dell'espansione libera adiabatica. Dato che $\gamma > 1$, il gas compie più lavoro espandendosi in maniera isoterma che non in maniera adiabatica.