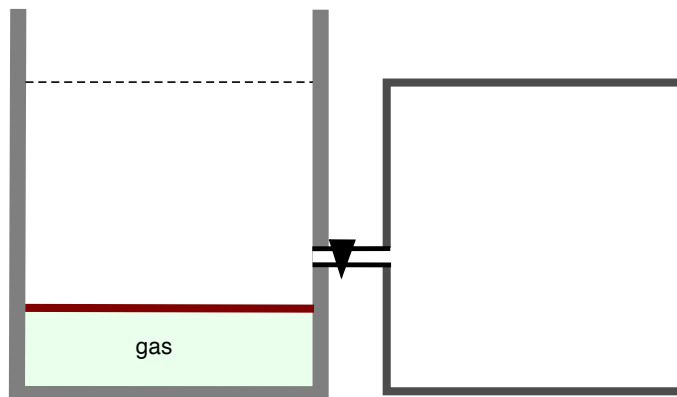


Esercizio (tratto dal Problema 12.7 del Mazzoldi-Nigro-Voci)

Cinque moli di gas ideale biatomico sono contenute, alla temperatura $T_1 = 250^\circ\text{C}$, nel volume V_1 di un cilindro collegato ad un altro cilindro da un rubinetto chiuso. Il gas compie nel primo cilindro un'espansione adiabatica reversibile occupando il volume $V'_1 = 4V_1$. Si apre poi il rubinetto ed il gas fluisce nel secondo cilindro, di volume $V_2 = V'_1$, inizialmente vuoto. Il sistema è termicamente isolato e con pareti rigide. Calcolare ΔU e ΔS in ciascuna trasformazione



SOLUZIONE

Dati Noti:

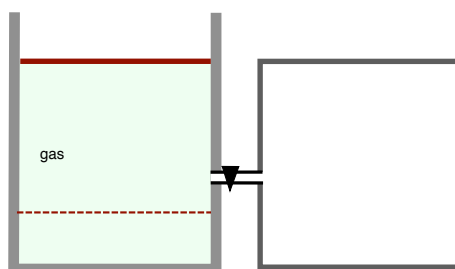
$$n = 5 \text{ mol}$$

$$T_1 = (273.15 + 250) \text{ K} = 523.15 \text{ K}$$

$$V_1' = 4V_1$$

$$V_f = 2V_1'$$

1. Iniziamo dalla prima trasformazione compiuta dal gas, che riguarda solo il primo cilindro in quanto il rubinetto è chiuso.



- Per calcolare la variazione di energia interna posso procedere in due modi

PRIMO MODO

- La trasformazione adiabatica reversibile (che dunque è quasi-statica) può essere scritta nella forma

$$TV^{\gamma-1} = \text{cost} \quad (1)$$

↓

$$T_1' V_1'^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1} \quad (2)$$

Questa forma ci permette di ricavare la temperatura finale

$$T_1' = T_1 \frac{V_1^{\gamma-1}}{V_1'^{\gamma-1}} \quad (3)$$

dove

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v} = \frac{\frac{7}{2}R}{\frac{5}{2}R} = \frac{7}{5} \quad (\text{gas biatomico}) \quad (4)$$

In particolare, ricordando che $V_1' = 4V_1$, otteniamo

$$T_1' = T_1 \left(\frac{1}{4} \right)^{2/5} \quad (5)$$

- Siccome l'energia interna U di un gas ideale dipende *solo* dalla temperatura, la variazione di energia interna è data da

$$\begin{aligned} \Delta U &= n c_v \Delta T \\ &\downarrow \\ \Delta U &= n \frac{5}{2} R (T_1' - T_1) \\ &\downarrow \text{ [uso la (5)]} \\ \Delta U &= n \frac{5}{2} R T_1 \left(\left(\frac{1}{4} \right)^{2/5} - 1 \right) \end{aligned} \quad (6)$$

– Sostituendo i valori

$$\begin{aligned}\Delta U &= 5 \text{ mol} \frac{5}{2} \cdot 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \cdot 523.15 \text{ K} \left(\left(\frac{1}{4} \right)^{2/5} - 1 \right) \\ &= -23142 \text{ J} = \\ &= -23.14 \text{ kJ}\end{aligned}\quad (7)$$

SECONDO MODO

– La trasformazione adiabatica reversibile (1) può anche essere equivalentemente descritta come

$$\begin{aligned}pV^\gamma &= \text{cost} = p_1 V_1^\gamma \\ \Downarrow \\ p &= \frac{p_1 V_1^\gamma}{V^\gamma}\end{aligned}\quad (8)$$

dove p_1 e V_1 sono rispettivamente la pressione ed il volume iniziali.

– La variazione di energia interna è data, per il primo principio, da

$$\begin{aligned}\underbrace{\Delta U}_{=U_f-U_i} &= \underbrace{Q}_{=0} - W \\ &= - \int_{V_1}^{V_1'} p dV \\ &\quad [\text{uso la (1)}] \\ &= - \int_{V_1}^{V_1'} \frac{p_1 V_1^\gamma}{V^\gamma} dV = \\ &= -p_1 V_1^\gamma \int_{V_1}^{V_1'} \frac{dV}{V^\gamma} = \\ &= -p_1 V_1^\gamma \left[\frac{V^{1-\gamma}}{1-\gamma} \right]_{V_1}^{V_1'} = \\ &= -\frac{p_1 V_1^\gamma}{1-\gamma} \left(V_1'^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma} \right) = \\ &= -\frac{p_1 V_1}{1-\gamma} \left(\frac{V_1'^{1-\gamma}}{V_1^{1-\gamma}} - 1 \right) = \\ &= -\frac{p_1 V_1}{\gamma-1} \left(1 - \frac{V_1^{\gamma-1}}{V_1'^{\gamma-1}} \right)\end{aligned}\quad (9)$$

Ricordando l'equazione di stato

$$p_1 V_1 = nRT_1 \quad (10)$$

otteniamo

$$\Delta U = -\frac{nRT_1}{\gamma-1} \left(1 - \left(\frac{V_1}{V_1'} \right)^{\gamma-1} \right) \quad (11)$$

Dal testo sappiamo che $V_1' = 4V_1$ e che $\gamma = 7/5$ (gas biatomico), e dunque otteniamo

$$\Delta U = -\frac{nRT_1}{\frac{2}{5}} \left(1 - \frac{1}{4^{2/5}} \right) \quad (12)$$

– Sostituendo i valori

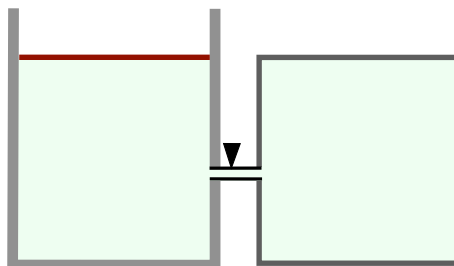
$$\begin{aligned}\Delta U &= -\frac{5 \text{ mol} \cdot 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 523.15 \text{ K}}{\frac{2}{5}} \left(1 - \frac{1}{4^{2/5}}\right) \\ &= -23142 \text{ J} = \\ &= -23.14 \text{ kJ}\end{aligned}\quad (13)$$

che coincide col risultato (7) trovato col primo modo.

- La variazione di entropia in questa trasformazione è nulla, in quanto la trasformazione è *adiabatica* e *reversibile*

$$\Delta S = 0 \quad (14)$$

2. Consideriamo ora la seconda fase, in cui viene aperto il rubinetto e il gas si espande anche nel secondo cilindro.



- Questa espansione del gas è *adiabatica* (i cilindri sono termicamente isolati) e dunque il calore scambiato Q è nullo. D'altra parte è un'espansione libera, in cui il gas non compie alcun lavoro sull'ambiente (il secondo cilindro era vuoto), e dunque anche il lavoro W è nullo. Dunque dal primo principio abbiamo

$$\Delta U = \underbrace{Q}_{=0} - \underbrace{W}_{=0} = 0 \quad (15)$$

- Dato che l'energia interna di un gas ideale dipende *solo* dalla temperatura, la temperatura finale del gas è uguale a quella prima dell'espansione

$$\begin{aligned}\Delta U &= 0 \\ &\Downarrow \\ nc_V \Delta T &= 0\end{aligned}\quad (16)$$

da cui

$$T_f = T_1 \quad (17)$$

- Calcoliamo ora la variazione di entropia. Si noti che l'espansione libera è *irreversibile*. Pertanto, pur essendo *adiabatica*, la variazione di entropia è non nulla. la variazione di entropia per un gas perfetto è infatti data da

$$\Delta S = nc_V \ln \frac{T_f}{T_1} + nR \ln \frac{V_f}{V_1} \quad (18)$$

Usando la (17) e ricordando che $V_f = 2V'_1$ otteniamo

$$\begin{aligned}\Delta S &= \underbrace{n \frac{5}{2} R \ln \frac{T_f}{T'_1}}_{=0} + nR \ln 2 = \\ &= nR \ln 2\end{aligned}\tag{19}$$

Sostituendo i valori

$$\begin{aligned}\Delta S &= 5 \text{ mol} \cdot 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \ln 2 \\ &= 28.8 \text{ J/K}\end{aligned}\tag{20}$$