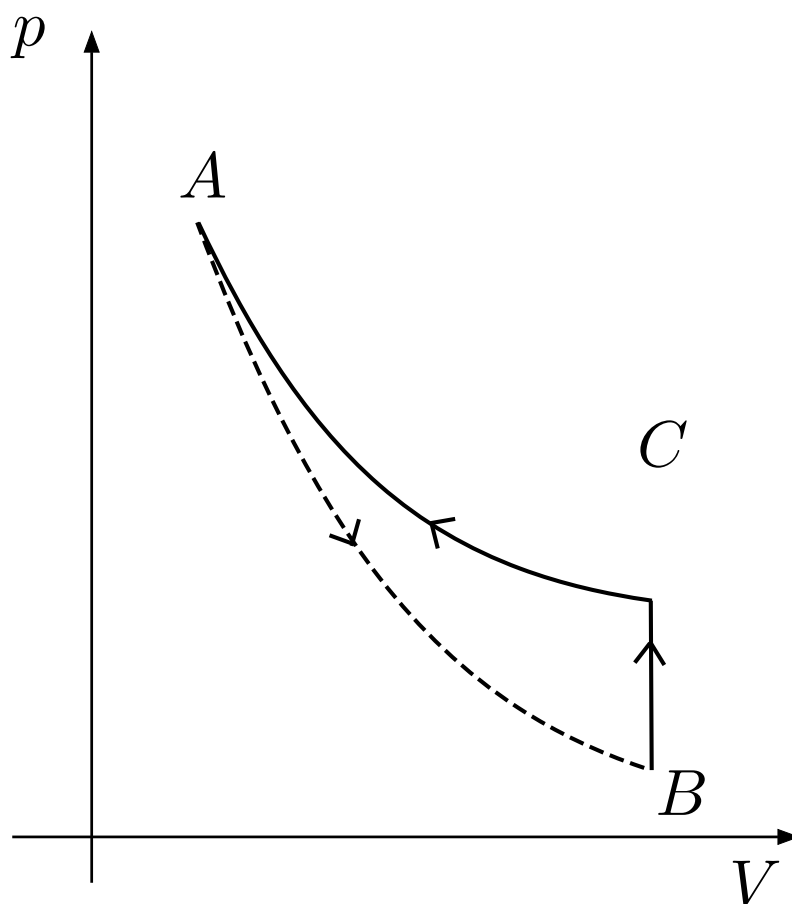


**Esercizio** (tratto dal Problema 14.20 del Mazzoldi 2)

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 noti:**

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

Per iniziare calcoliamo 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

$$\begin{aligned}
 p_A V_A &= nRT_A \\
 \Downarrow \\
 V_A &= \frac{nRT_A}{p_A} \quad (1)
 \end{aligned}$$

- **Stato B**

Conosciamo  $V_B$  dal testo:

$$V_B = 3V_A \quad (2)$$

Per calcolare la temperatura dello stato B osserviamo che, essendo il tratto  $B \rightarrow C$  un'isocora, il calore scambiato vale

$$\begin{aligned}
 Q^{B \rightarrow C} &= n c_V (T_C - T_B) \\
 [T_C = T_A \text{ perché } C \rightarrow A \text{ è isoterma}] \\
 \Downarrow \\
 Q^{B \rightarrow C} &= n c_V (T_A - T_B) \\
 \Downarrow \\
 \frac{Q^{B \rightarrow C}}{n c_V} &= T_A - T_B \quad (3)
 \end{aligned}$$

Ricordando che nel gas biatomico  $c_V = \frac{5}{2}R$ , otteniamo

$$T_B = T_A - \frac{Q^{B \rightarrow C}}{n \frac{5}{2}R} \quad (4)$$

Sostituendo i valori si ottiene

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

Per calcolare la pressione applichiamo l'equazione di stato

$$\begin{aligned}
 p_B V_B &= nRT_B \\
 \Downarrow \\
 p_B &= \frac{nRT_B}{V_B} = \frac{nRT_B}{3V_A} \quad (6)
 \end{aligned}$$

- **Stato C**

Dello stato C sappiamo che

$$\begin{aligned}V_C &= V_B = 3V_A \\T_C &= T_A\end{aligned}\quad (7)$$

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

$$\begin{aligned}p_A V_A &= p_C V_C \\ \Downarrow \\ p_C &= p_A \frac{V_A}{V_C} = \frac{p_A}{3}\end{aligned}\quad (8)$$

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

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{gas}}^{A \rightarrow B} = S_{\text{gas}}(B) - S_{\text{gas}}(A) &= n c_V \ln \frac{T_B}{T_A} + n R \ln \frac{V_B}{V_A} = \\ &= n \frac{5}{2} R \ln \frac{T_B}{T_A} + n R \ln \frac{V_B}{V_A} = \\ &= n R \left( \frac{5}{2} \ln \frac{T_B}{T_A} + \ln \frac{V_B}{V_A} \right) = \\ &= 0.2 \text{ mol} \cdot 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \left( \frac{5}{2} \ln \frac{207.6 \text{ K}}{293.2 \text{ K}} + \ln 3 \right) = \\ &= 0.39 \frac{\text{J}}{\text{K}}\end{aligned}\quad (9)$$

2. Il lavoro complessivo scambiato dal gas vale

$$W = W^{A \rightarrow B} + W^{B \rightarrow C} + W^{C \rightarrow A} \quad (10)$$

dove

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

$$\Delta U^{A \rightarrow B} = Q^{A \rightarrow B} - W^{A \rightarrow B} \quad (11)$$

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 (11) otteniamo

$$\begin{aligned}W^{A \rightarrow B} &= -\Delta U^{A \rightarrow B} = \\ &= -n c_V (T_B - T_A) = \\ &= n c_V (T_A - T_B) = \\ &\quad [\text{per un gas biatomico } c_V = \frac{5}{2} R] \\ &= n \frac{5}{2} R (T_A - T_B)\end{aligned}\quad (12)$$

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

$$W^{B \rightarrow C} = 0 \text{ J} \quad (13)$$

- **C → A:** è isoterma, e dunque

$$\begin{aligned}
 W^{C \rightarrow A} &= \int_{V_C}^{V_A} p dV = \\
 &\quad [\text{uso l'equazione di stato}] \\
 &= \int_{V_C}^{V_A} \frac{nRT}{V} dV = \\
 &\quad [\text{uso il fatto che nell'isoterma la temp. rimane costante } T \equiv T_C = T_A] \\
 &= nRT_A \int_{V_C}^{V_A} \frac{dV}{V} = \\
 &= nRT_A \ln \frac{V_A}{V_C} = \\
 &= nRT_A \ln \frac{1}{3} = \\
 &= -nRT_A \ln 3
 \end{aligned} \tag{14}$$

Combinando ora (12), (13) e (14) otteniamo

$$\begin{aligned}
 W &= W^{A \rightarrow B} + W^{B \rightarrow C} + W^{C \rightarrow A} = \\
 &= n \frac{5}{2} R (T_A - T_B) + 0 \text{ J} - nRT_A \ln 3 = \\
 &= nR \left( \frac{5}{2} (T_A - T_B) - T_A \ln 3 \right) = \\
 &= 0.2 \text{ mol} \cdot 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \left( \frac{5}{2} (293.2 - 207.6) \text{ K} - 293.2 \text{ K} \ln 3 \right) = \\
 &= -179.8 \text{ J} \quad (\text{essendo negativo si tratta di lavoro subito dal gas})
 \end{aligned} \tag{15}$$

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

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{amb}} + \Delta S_{\text{gas}} \tag{16}$$

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

$$\Delta S_{\text{gas}} = 0 \quad (\text{perché il gas compie un ciclo}) \tag{17}$$

Pertanto abbiamo

$$\begin{aligned}
 \Delta S_{\text{univ}} &= \Delta S_{\text{amb}} = \\
 &= \Delta S_{\text{amb}}^{A \rightarrow B} + \Delta S_{\text{amb}}^{B \rightarrow C} + \Delta S_{\text{amb}}^{C \rightarrow A}
 \end{aligned} \tag{18}$$

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

$$\Delta S_{\text{amb}}^{B \rightarrow C} = \frac{Q_{\text{amb}}^{B \rightarrow C}}{T_A} \quad (19)$$

Il calore scambiato dall'ambiente col gas è uguale ed opposto a quello che il gas scambia con l'ambiente (l'ambiente cede calore che il gas dunque assorbe). Pertanto  $Q_{\text{amb}}^{B \rightarrow C} = -Q^{B \rightarrow C}$  e si ha

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

- 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

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

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

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{gas}}^{C \rightarrow A} &= S_{\text{gas}}(A) - S_{\text{gas}}(C) \\ &= n c_V \cdot \ln \frac{T_A}{T_C} + nR \ln \frac{V_A}{V_C} = \\ &\quad = 0 \text{ perché } T_C = T_A \\ &= nR \ln \frac{1}{3} = \\ &= -nR \ln 3 \end{aligned} \quad (22)$$

Pertanto abbiamo

$$\Delta S_{\text{amb}}^{C \rightarrow A} = -\Delta S_{\text{gas}}^{C \rightarrow A} = nR \ln 3 \quad (23)$$

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

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{univ}} &= \Delta S_{\text{amb}} = \\ &= \Delta S_{\text{amb}}^{A \rightarrow B} + \Delta S_{\text{amb}}^{B \rightarrow C} + \Delta S_{\text{amb}}^{C \rightarrow A} \\ &= 0 \text{ J/K} - \frac{Q^{B \rightarrow C}}{T_A} + nR \ln 3 = \\ &= -\frac{355.9 \text{ J}}{293.2 \text{ K}} + 0.2 \text{ mol} \cdot 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \ln 3 = \\ &= -1.213 \frac{\text{J}}{\text{K}} + 1.826 \frac{\text{J}}{\text{K}} = \\ &= 0.61 \text{ J/K} \end{aligned} \quad (24)$$

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.