**Termodinamica A. Lascialfari**

**II prova in itinere - 05/06/2019**

*Svolgere 3 dei 4 esercizi assegnati*

**Esercizio 1 (Clapeyron)**

È dato in figura il diagramma di fase *p*-*T* per l’acqua. Si discuta la pendenza della curva che separa la fase solida dalla fase liquida. Quale tra l’entalpia molare della fase liquida e della fase solida è maggiore?

Sapendo che alla pressione di 1 atm l’acqua bolle a *T* = 373,15 K, stimare la temperatura Tt a cui si ha il punto triplo, che si verifica alla pressione *p*t = 612 Pa. Per semplicità si consideri costante la variazione di entalpia di vaporizzazione, pari a Δ*h*v = 43 kJ/mol.

[facoltativo: a 2000 m di altitudine, si osserva l’acqua bollire a 94°C. Quanto vale la pressione atmosferica?]

**Esercizio 2 (Teoria Cinetica)**

|  |  |
| --- | --- |
| **molecola** | ***μ* [kg/mol]** |
| *H2* | *0.002* |
| *He* | *0.004* |
| *O2* | *0.032* |
| *Ne* | *0.020* |
| *N2* | *0.028* |

La Luna è praticamente priva di atmosfera, essendo la pressione circa 3·10−10 Pa. Anche senza tenere conto del vento solare, questo fatto può essere spiegato con l’agitazione termica delle molecole. Se ne dia una giustificazione da un confronto con la velocità di fuga vf sapendo che la temperatura massima raggiunta sulla superficie lunare è *T*max = 400 K (si ricorda che la varianza è ⟨v²⟩ - ⟨v⟩²). Nella tabella accanto sono date le masse molecolari dei gas più comuni; considerare ad esempio l’elio.

(*G* = 6,67·10-11 Nm²/kg²; massa e raggio lunari: *m*L= 7,34·1022 kg, *r*L = 1,74·106 m, da cui si ottiene il valore vf = 2,37 km/s)

**Esercizio 3** **(Cicli)**

Tre moli di gas perfetto compiono un ciclo reversibile composto da tre rami: una isoterma dallo stato iniziale A a uno stato B con *V*B < *V*A, una isocora da B a C con *p*C > *p*B, e infine una adiabatica da C ad A, con *T*C = e²·*T*A (dove *e* è il numero di Nepero). Calcolare la massima variazione di entropia Δ*S* e il rendimento del ciclo, confrontandolo con il rendimento di una macchina di Carnot che operi con due sorgenti alle temperature *T*A e *T*C.

**Esercizio 4** **(Potenziali termodinamici)**

Una mole di Argon compie un’espansione irreversibile da uno stato (*V*0, *T*0) a uno stato (*V*1, *T*1), con *T*0 = *T*1 = 200 K, *V*0 = 1 L e *V*1 = 2 *V*0. Supponendo che il suo comportamento sia approssimabile dalla legge di Van der Waals con *a* = 0,136 m6·Pa/mol² e *b* = 3,20·10-5 m³/mol, calcolare la variazione di entropia, di energia libera di Helmholtz e il lavoro compiuto dal gas.

1) Scriviamo l’equazione di Clausius-Clapeyron, nella forma

 =

La curva che separa le fasi è quasi verticale, il che suggerisce che i volumi molari abbiano valori simili. La pendenza è negativa, quindi i corrispondenti volumi molari sono vL < vs. Infatti ρL = 1000 kg/m³ mentre ρS = 917 kg/m³. A qualunque pressione fissata, nel diagramma la fase liquida si trova a destra di quella solida, da cui si deduce anche che *h*L > *h*S, Nella formula ovviamente Δ*h >0* se lo stato finale è quello liquido (si pensi a una trasformazione isobara reversibile, in cui cediamo calore al ghiaccio)*.*

*Osservazione: fissando invece T, è possibile passare dallo stato solido allo stato liquido seguendo una trasformazione con Δp >0, infatti il ghiaccio tende a fondere sottoposto ad un aumento di pressione, e possiamo pattinare su di esso.*

Per raggiungere il punto critico ci spostiamo lungo la curva che separa la fase liquida da quella gassosa. Poiché vL ≪ vv possiamo approssimare la relazione con

dunque

 ⇒

dove *T*0 = 373,15 K, *p*(*T*0) = 1 atm e *p*t = 612 Pa, da cui si ricava T ≃ 0°C (sarebbe 0,01 0°C, ma il modello è limitato, potremmo anche tralascaire i decimali nei dati). Analogamente si ottiene che

2) Imponendo otteniamo la velocità di fuga che ovviamente non dipende dalla massa della molecola, qui indicata con m0

Considerando l’elio con *µ* = 4 g/mol (il procedimento è analogo per le altre specie chimiche) calcoliamo la velocità media e la velocità quadratica media, rispettivamente:

da cui si evince che la distribuzione dei moduli della velocità ha valor medio 1.5 km/s e una larghezza dell’ordine di Questo e la forma della distribuzione di Maxwell fa sì che una frazione non trascurabile delle molecole abbia una velocità confrontabile con la velocità di fuga. Nel caso dell’azoto i valori risultano *µ* = 28 g/mol, ⟨v⟩ = 550 m/s, ⟨v²⟩ = 600 m/s.

3) Considerando che *V*B = *V*C e *T*B = *T*A , per le tre trasformazioni abbiamo rispettivamente:

La massima variazione di entropia è 2*nc*V, perché un ramo è costituito da un’adiabatica, e deve essere Δ*S*AB = - Δ*S*BC affinché Δ*S*ciclo = 0. Per fissare le idee, considerando un gas biatomico, si ottiene Δ*S*BC = 15*R*. Dai segni si evince che il sistema cede calore all’ambiente lungo AB e assorbe calore lungo BC. In particolare:

*Q*AB = *n* *R* *T*A ln(*V*B/*V*A) < 0 perché *V*B < *V*A

*Q*BC = *n* cV (*T*C – *T*B) > 0 perché *T*C > *T*B

*Q*CA = 0

Il rendimento è *η* = 1 *- |Q*AB| / *Q*BC , e non dipende dal tipo di gas che compie il ciclo:

Si noti che nel nostro caso non abbiamo solo due sorgenti: l’isocora reversibile ne richiede infinite, intermedie tra *T*A e *T*C. Ci aspettiamo perciò un rendimento diverso rispetto a una macchina di Carnot che operi con *due* sorgenti: η = 1 – *T*A/*T*C , maggiore rispetto a quello della macchina considerata.

4) d*F* = d*U* – *T* d*S* – *S* d*T* = -δ*L* – *S* d*T*

Possiamo considerare una isoterma reversibile che congiunga gli stati (*V*0, *T*0) e (*V*1, *T*1) in cui d*F* = - δ*L* ~~–~~ *~~S~~* ~~d~~*~~T~~*, perciò calcolare Δ*F* e *Lrev* (reversibile, perché abbiamo considerato che δQ=TdS nel d*F*) è la stessa cosa, a meno di un segno.

Da ricaviamo

quindi

usando *n* = 1, *a* = 0,136 m6Pa/mol² e *b* = 3,20·10-5 m³/mol. Naturalmente si avrà, nel caso irreversibile, *L*irr ≤ *L*rev = - Δ*F*. A rigore, non possiamo calcolare esattamente *L*irr, ma possiamo comunque stabilire un limite superiore. Infine

perché isoterma. Da Δ*F* = Δ*U – T* Δ*S* (abbiamo fissato la *T*) si può calcolare