

SOLUZIONE ESERCIZIO ASSEGNATO IN CLASSE IN DATA 27/11/2012

l'espressione $S_{(T,V)}$ usata sopra deve essere eseguita lungo una qualunque trasformazione reversibile (come impone la definizione di entropia) che parta dallo stesso stato iniziale e termini nello stesso stato finale.

II) Se il gas segue l'equazione di Van der Waals, la sua energia interna dipende anche dal volume e dalla pressione, oltre che dalla temperatura. Per una generica trasformazione infinitesima quasi statica, scegliendo T e V come variabili indipendenti, si ha

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV,$$

e ricordando che

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = nc_V,$$

e ricavando l'altra derivata parziale $(\partial U/\partial V)_T$ dall'equazione dell'energia interna, si ottiene:

$$dU = nc_V dT + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \right] dV = nc_V dT + n^2 a \frac{dV}{V^2},$$

avendo sfruttato l'espressione di p dedotta dall'equazione di Van der Waals:

$$p = \frac{nRT}{V-nb} - \frac{n^2 a}{V^2} \quad \left(p + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V-nb) = nRT$$

Integrando il differenziale dU fra lo stato iniziale e quello finale dell'espansione libera, ma lungo una trasformazione diversa che sia quasi statica, e ricordando che $\Delta U = 0$, si trova:

$$0 = nc_V \Delta T - n^2 a \left[\frac{1}{V} \right]_{V_0}^{3V_0};$$

cosicché la variazione di temperatura ΔT risulta

$$\Delta T = - \frac{2na}{3V_0 c_V} = -1,52 \text{ K.}$$

Per determinare la variazione di entropia ΔS , si può scegliere di nuovo T e V come variabili indipendenti, e ricavare il differenziale dS dalla prima equazione del TdS :

6 Termodinamica

$$ds = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU + pdV}{T} = nC_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V-nb}$$

$$dS = nc_V \frac{dT}{T} + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV = nc_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V-nb},$$

avendo sfruttato ancora l'espressione di p dedotta dall'equazione di Van der Waals. Integrando fra lo stato iniziale e quello finale dell'espansione libera, ma lungo una trasformazione diversa che sia reversibile (come impone la definizione di entropia), si trova:

$$\begin{aligned} \Delta S &= nc_V \ln \left(\frac{T_0 + \Delta T}{T_0} \right) + nR \ln \left(\frac{3V_0 - nb}{V_0 - nb} \right) = \\ &= nc_V \ln \left(1 - \frac{2na}{3T_0 V_0 c_V} \right) + nR \ln \left(\frac{3V_0 - nb}{V_0 - nb} \right), \end{aligned}$$

dove $T_0 = 273,15 \text{ K}$ è la temperatura termodinamica assoluta dello stato iniziale. Numericamente risulta $\Delta S = 81,8 \text{ J/K}$.

Esercizio 6.31.

Nove moli di un gas perfetto, il cui rapporto $\gamma = C_p/C_V = 8/5$ è costante, eseguono il ciclo $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 1$ (fig. 6.11) costituito dall'espansione libera (cioè senza lavoro) adiabatica $1 \rightarrow 2$, dalla compressione adiabatica reversibile $2 \rightarrow 3$ e dalla compressione isobara reversibile $3 \rightarrow 1$. I valori minimo e massimo della temperatura termodinamica assoluta T del gas durante il ciclo sono rispettivamente 190 K e 630 K . Calcolare i massimi valori raggiunti durante il ciclo dalle variazioni dell'energia interna U , dell'entalpia H e dell'entropia S . Rappresentare inoltre questo ciclo su un diagramma T - S .

Nell'espansione libera adiabatica $1 \rightarrow 2$ (fig. 6.11) non cambia l'energia

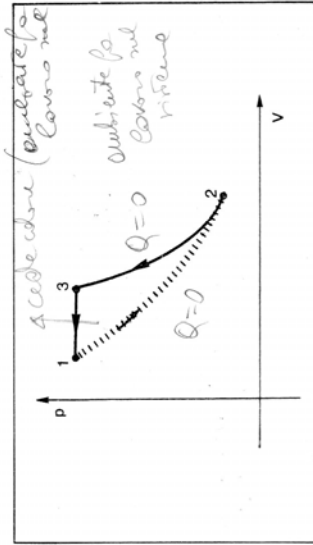


Figura 6.11

interna (non c'è nè lavoro nè scambio di calore), e quindi neppure la temperatura (dato che il gas è perfetto), e neanche l'entalpia, cioè

$$U_1 = U_2, \quad T_1 = T_2, \quad I_1 = I_2.$$

Nella compressione adiabatica reversibile 2 → 3 l'ambiente fa lavoro sul sistema (senza scambio di calore), perciò l'energia interna aumenta fino al valore U_3 , e di conseguenza aumenta anche la temperatura, fino al valore T_3 , e l'entalpia, fino al valore I_3 .

Nella compressione isobara reversibile 3 → 1, via via che il volume diminuisce (a pressione costante) anche la temperatura diminuisce (come si deduce dall'equazione di stato dei gas perfetti) fino al valore T_1 , e di conseguenza diminuiscono anche l'energia interna e l'entalpia fino ai valori U_1 e I_1 rispettivamente.

E' chiaro che la temperatura minima è $T_1 = T_2 = 190$ K e quella massima è $T_3 = 630$ K. E' chiaro inoltre che le variazioni massime richieste dell'energia interna e dell'entalpia sono $U_3 - U_1$ e $I_3 - I_1$. Per i gas perfetti si ha:

$$dU = n c_V dT, \quad dI = n c_p dT,$$

dove $n = 9$ mol e i calori molari c_p e c_V si ricavano dalla conoscenza del loro rapporto γ e della loro differenza R :

$$c_V = \frac{R}{\gamma - 1}, \quad c_p = \frac{\gamma R}{\gamma - 1},$$

e risultano costanti. Integrando dU e dI , si ottiene perciò:

$$U_3 - U_1 = \frac{nR}{\gamma - 1} (T_3 - T_1) = 5,49 \cdot 10^4 \text{ J},$$

$$I_3 - I_1 = \frac{\gamma nR}{\gamma - 1} (T_3 - T_1) = 8,78 \cdot 10^4 \text{ J}.$$

Consideriamo adesso l'entropia S . Nell'espansione libera 1 → 2 S aumenta (si veda l'esercizio precedente), infatti la trasformazione è adiabatica ma non reversibile, poi S rimane costante nella compressione adiabatica reversibile 2 → 3, che per questo è detta anche *isentroptica*, e infine nella compressione isobara reversibile 3 → 1 l'entropia diminuisce (infatti il gas deve cedere calore all'ambiente circostante: si ricordi che l'energia interna diminuisce nonostante che l'ambiente faccia lavoro sul sistema). E' chiaro quindi che la variazione massima dell'entropia è $S_3 - S_1$. Usando l'espressione nota dell'entropia di un gas perfetto in funzione della temperatura e della pressione,

o anche sfruttando la definizione di entropia e integrando lungo l'isobara, che è reversibile, si trova:

$$S_3 - S_1 = \int_{T_1}^{T_3} \frac{dQ_{rev}}{T} = n c_p \int_{T_1}^{T_3} \frac{dT}{T} = \frac{\gamma nR}{\gamma - 1} \ln \left(\frac{T_3}{T_1} \right) = 239 \text{ J/K}.$$

Per rappresentare il ciclo su un diagramma TS (fig. 6.12), si assegni un valore arbitrario a S_1 (l'entropia è definita a meno di una costante additiva arbitraria), si ricordi che la trasformazione 2 → 3 è isentroptica ($S_2 = S_3$), e si disegni la linea corrispondente all'isobara 3 → 1 secondo l'equazione che si deduce dall'espressione $S_{(T,p)}$ (con p costante), o anche integrando dS lungo l'isobara reversibile:

$$S - S_1 = n c_p \int_{T_1}^T \frac{dT}{T} = \frac{\gamma nR}{\gamma - 1} \ln \left(\frac{T}{T_1} \right),$$

cioè

$$T = T_1 e^{\frac{\gamma - 1}{\gamma nR} (S - S_1)}.$$

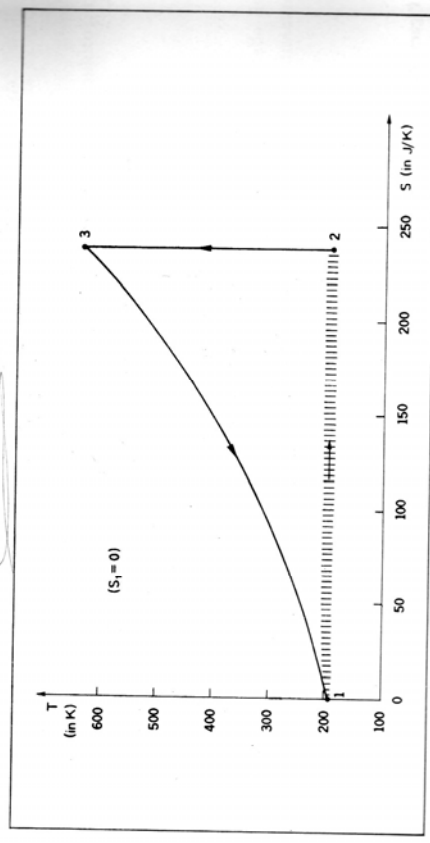


Figura 6.12