

8 | Gas ideali

8.1 Relazioni utili

L'equazione più rilevante di tutte è ovviamente *l'equazione di stato del gas ideale*

$$PV = nRT \quad (8.1)$$

le condizioni di idealità di un gas sono tanto più rispettate quanto più il gas è rarefatto cioè tanto meno le particelle sono mutuamente interagenti. Correzioni a questa legge possono includere effetti di volume finito delle particelle e portano all'*equazione di Van der Waals*.¹

L'espansione di un gas produce un lavoro dato dall'espressione

$$W = \int_{V_i}^{V_f} P dV \quad (8.2)$$

dove P può essere ricavata in funzione del volume dall'equazione di stato del gas ideale nel momento in cui la trasformazione è reversibile, altrimenti può essere nota la pressione esterna e il lavoro compiuto in maniera non reversibile dal gas contro la pressione esterna è dato da

$$W = P_{ext}(V_f - V_i) \quad (8.3)$$

Il flusso di calore in una trasformazione è tale da rispettare ovviamente il primo principio $Q = \Delta U + W$ o in forma infinitesima $dQ = dU + PdV$. Dal primo principio si vede perfettamente che considerata una trasformazione qualsiasi che porta il gas da uno stato a temperatura T a uno a temperatura $T + dT$, dato che l'energia interna dipende solo dalla temperatura, avremo che il calore dipende dalla particolare trasformazione. Si può in particolare caratterizzare lo scambio di calore lungo due trasformazioni che rivestono un

¹vedi eq.ne 11.30 Mazzoldi.

ruolo centrale, la trasformazione *isocora* per la quale $PdV = 0 \rightarrow dQ_v = dU$ o *isobara* per cui $dQ_p = dU + PdV$ da cui si definiscono i *calori specifici molari* a volume costante e pressione costante

$$c_v = \frac{1}{n} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_v \quad c_p = \frac{1}{n} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p \quad (8.4)$$

tali per cui $dQ_v = nc_v dT$ e $dQ_p = nc_p dT$. Si noti inoltre che per un'espansione $dQ_p = dU + PdV = dQ_v + PdV < dQ_v$ da cui segue che $c_p > c_v$. Utilizzando la legge dei gas perfetti si ottiene che

$$dQ_p = nc_p dT = dU + PdV = nc_v dT + P \left(\frac{dV}{dT} \right)_p dT = \quad (8.5)$$

$$= nc_v dT + P \left(\frac{1}{P} \frac{dnRT}{dT} \right)_p dT = n(c_v + R)dT \quad (8.6)$$

da cui segue

$$c_p - c_v = R \quad (8.7)$$

detta relazione di Mayer. Si definisce inoltre il parametro $\gamma = c_p/c_v > 1$.

Imponendo che in una trasformazione lo scambio di calore sia nullo cioè che la trasformazione sia *adiabatica* si ottiene la condizione differenziale

$$dQ = nc_v dT + \frac{nRT}{V} dV = 0 \quad (8.8)$$

da cui, utilizzando la relazione di Mayer 8.7

$$\frac{c_p - c_v}{c_v} \frac{dV}{V} = -\frac{dT}{T} \Rightarrow (\gamma - 1) \frac{dV}{V} = -\frac{dT}{T} \quad (8.9)$$

che integrata lungo la trasformazione suddetta fra due stati iniziali e finali (P_i, V_i, T_i) , (P_f, V_f, T_f) dà

$$\ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)^{\gamma-1} = \ln\left(\frac{T_i}{T_f}\right) \quad (8.10)$$

essendo il logaritmo una funzione iniettiva devono essere uguali gli argomenti

$$T_f V_f^{\gamma-1} = T_i V_i^{\gamma-1}. \quad (8.11)$$

In pratica un sistema che effettua una trasformazione adiabatica da uno stato iniziale verifica la 8.11 per ogni stato finale, prendendo quindi uno stato finale (P, V, T) generico si può dire che la 8.11 si riduce a $PV^{\gamma-1} = const$, dove la costante è quindi fissata dalle condizioni iniziali. Il gas è sempre un gas

perfetto dunque la precedente relazione può essere riscritta in funzione delle altre variabili termodinamiche sfruttando la relazione di stato 8.1, si ha allora la possibilità di scegliere per ogni problema la formulazione più adatta

$$TV^{\gamma-1} = \text{const}, \quad PV^{\gamma} = \text{const}, \quad TP^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \text{const} \quad . \quad (8.12)$$

È interessante confrontare la seconda delle 8.12 con la legge di un'isoterma $PV = \text{cost}$. Dato che è sempre $\gamma > 1$ abbiamo che in un'espansione adiabatica la pressione del gas diminuisce più in fretta rispetto ad un'espansione isoterma. Ma ricordiamo che in un'espansione isoterma il sistema *assorbe calore* ed è proprio questo pieno di energia che permette al gas di mantenere la temperatura costante e una pressione (che pensiamo generata dalle collisioni dovute ai moti termici delle particelle) maggiore rispetto ad un'adiabatica dove la pressione e la temperatura diminuiscono repentinamente (fig. 8.1).

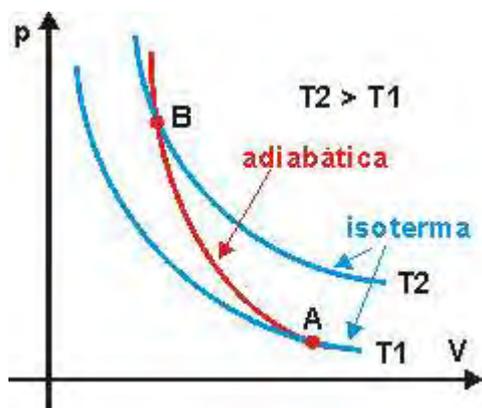


Figura 8.1

Esercizio 11.14 Riusciamo a collegare la differenza fra le temperature al rendimento tramite la relazione

$$\eta = \frac{W}{Q_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2} \quad (8.13)$$

dove la seconda equazione segue dal fatto che il ciclo è compiuto da una macchina di Carnot. Conoscendo Q_2 , W , T_1 la precedente relazione fornisce $T_2 = 370K$. Conoscendo lo stato iniziale e il calore ceduto $Q_1 = W - Q_2 = -7003J$ vogliamo calcolare il volume nel punto B della trasformazione (vedi fig. sul libro) sapendo che

$$Q_1 = \int_{V_A}^{V_B} PdV = \int_{V_A}^{V_B} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) \quad (8.14)$$

L'unica incognita che manca per calcolare V_B è n che però riusciamo a dedurre dallo stato iniziale

$$n = \frac{P_A V_A}{RT_1} = 4.2 \text{ mol.} \quad (8.15)$$

Risolvendo la 8.14 per V_B si ottiene $V_B \simeq 0.055 \text{ m}^3$. Abbiamo calcolato V_B per risalire a V_C tramite l'equazione di stato per la trasformazione adiabatica, dove nel nostro caso conviene prendere quella che lega volume a temperatura, cioè

$$T_1 V_B^{\gamma-1} = T_2 V_C^{\gamma-1} \rightarrow V_C = 0.035 \text{ m}^3 \quad (8.16)$$

dove per un gas ideale monoatomico $\gamma = 5/3$.

Conoscendo quindi volume massimo e minimo e la geometria cilindrica della camera di espansione del gas ricaviamo la corsa del pistone $h = \frac{V_A - V_C}{S} \simeq 0.65 \text{ m}$. Per cui in un ciclo dove il pistone compie un percorso di $2h$ vale $W_{attr} = 2Fh = 653 \text{ J}$ che si sottrae al lavoro utile W compiuto idealmente dalla macchina

$$\frac{\eta'}{\eta} = \frac{W'}{W} = \frac{W - 2Fh}{W} = 0.66 \quad (8.17)$$

cioè una diminuzione netta del 33%.

A differenza del calore l'entropia è una funzione di stato e quindi *non dipende* dalla particolare trasformazione ma solo dallo stato iniziale e finale. Cosa significa questo in pratica? Pensiamo a un gas che compie una trasformazione fra due stati A e B, sia essa reversibile o meno, allora essendo l'entropia una funzione di stato possiamo calcolarla attraverso qualsiasi trasformazione che connette questi due stati e ottenere lo stesso risultato. In particolare possiamo calcolarla lungo una trasformazione reversibile *anche se la trasformazione effettiva non lo è!*

Prendiamo quindi una trasformazione composta da una trasformazione isocora (1) che porta il gas dallo stato $A = (P_A, V_A, T_A)$ allo stato $C = (P_B, V_A, T_C)$ e successivamente una trasformazione isobara (2) per cui $(P_B, V_A, T_C) \rightarrow (P_B, V_B, T_B)$ e calcoliamo la variazione totale di entropia come somma dei due contributi. Si trova dunque

$$\Delta S = \Delta S_{A \rightarrow C} + \Delta S_{C \rightarrow B} = \quad (8.18)$$

$$\int_{A \rightarrow C} \frac{nc_v dT}{T} + \int_{C \rightarrow B} \frac{nc_p dT}{T} \quad (8.19)$$

$$= nc_v \ln \left(\frac{P_B}{P_A} \right) + nc_p \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right) \quad (8.20)$$

²ovviamente quello che cambia è che nel caso reversibile l'entropia totale *sistema+Universo* resta costante nel caso irreversibile aumenta

dove si è usato il fatto che $T_C = \frac{P_B V_A}{nR}$. Usando l'equazione di stato dei gas perfetti la precedente relazione di può scrivere in funzione delle diverse combinazioni di parametri a seconda del problema.

Esercizio 11.4 Si potrebbe pensare di correlare stato iniziale e finale scrivendo

$$W = \int_{V_0}^{V_0/10} P dV = \int_{V_0}^{V_0/10} \frac{P_0 V_0^\gamma}{V^\gamma} dV \quad (8.21)$$

ma questo è un vicolo cieco perché coinvolge la variabile P_0 che non è data. La strada percorribile è utilizzare la relazione

$$TV^{\gamma-1} = T_0 V_0^{\gamma-1} \quad (8.22)$$

che fornisce immediatamente il rapporto fra le temperature

$$\frac{T}{T_0} = 4.64 \quad (8.23)$$

. Tuttavia essendo la trasformazione adiabatica sappiamo che vale

$$\Delta U = -W = c_v(T - T_0) = 27.7 kJ \quad (8.24)$$

e possiamo ricavare T_0 scrivendo

$$27.7 kJ = c_v T_0 \left(\frac{T}{T_0} - 1 \right) = c_v T_0 \cdot 3.64 \quad (8.25)$$

da cui $T_0 = 304.9 K \rightarrow T = 1415.4 K$.

Esercizio 11.15 Il rendimento è definito come

$$\eta = \frac{W}{Q_2} = 1 + \frac{Q_c}{Q_a} \quad (8.26)$$

Vi sono due strade equivalentemente percorribili cioè calcolare i lavori compiuti e i calori assorbiti o solo i calori ceduti e assorbiti. Dato che nel ciclo è presente una trasformazione adiabatica in cui non vi sono scambi di calore si predilige la seconda strada, ma non si fatica realizzare che la prima porta allo stesso risultato.

nella trasformazione isoterma il sistema cede un calore pari a

$$Q_c = -RT_B \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) = -RT_B \ln\left(\frac{T_A}{T_B}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}} = \frac{-RT_B}{\gamma-1} \ln\left(\frac{T_A}{T_B}\right) \quad (8.27)$$

dove si è sfruttato il fatto che essendo il ciclo chiuso on una trasformazione isocora V_A e V_B sono gli stessi della adiabatca dunque legati dalla relazione

$$T_A V_A^{\gamma-1} = T_B V_B^{\gamma-1} \quad (8.28)$$

Nella trasformazione isocora si assorbe il calore $Q_a = c_v(T_A - T_B)$. Dunque infine

$$\eta = 1 + \frac{Q_c}{Q_a} = 1 - \frac{RT_B \ln(T_A/T_B)}{(\gamma - 1)c_v(T_A - T_B)} = 1 - \frac{T_B}{T_A - T_B} \ln\left(\frac{T_A}{T_B}\right) = 0.307 \quad (8.29)$$

dove si è sfruttata la *relazione di Mayer* $c_p - c_v = R$. Si noti che dato che non compaiono i calori specifici nell'espressione finale del rendimento questo non dipende dalla natura monoatomica o biatomica del gas, dato infatti non specificato dal problema.