

III.4. Le trasformazioni termodinamiche

- ⌘ Il lavoro di un sistema termodinamico
- ⌘ Il primo principio della termodinamica e il calore specifico dei gas
- ⌘ Le principali trasformazioni del gas perfetto
- ⌘ Il calore specifico dei gas biatomici
- ⌘ La teoria quantistica dei calori specifici
- ⌘ Quesiti di fine capitolo
- ⌘ Olimpiadi della fisica
- ⌘ Problemi di fine capitolo

4.1 Il lavoro di un sistema termodinamico

4.1.1 IL LAVORO ELEMENTARE DI UN GAS IN EQUILIBRIO

Consideriamo un gas perfetto in equilibrio (per il quale abbia cioè senso parlare di densità, pressione, volume e temperatura del gas) contenuto all'interno di un cilindro di area A munito di un pistone mobile.

Quando il pistone si sposta di una quantità infinitesima δx , si compie un lavoro elementare $\delta \mathcal{L} = F \delta x$. Ma, tenendo conto della definizione di pressione, sappiamo che $F = p A$ e poiché $A \delta x = \delta V$ è la variazione infinitesima di volume si può scrivere:

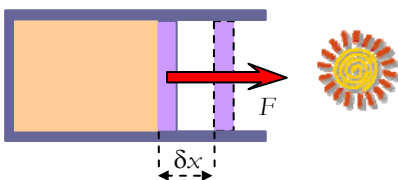
$$\delta \mathcal{L} = p \delta V \tag{III.4.1}$$

Il lavoro elementare è una grandezza con segno: nella fase di espansione il gas compie un lavoro positivo contro le forze esterne ($\delta V > 0$); durante la fase di compressione il lavoro è negativo mentre sono le forze esterne che comprimono il gas a compiere un lavoro positivo.¹

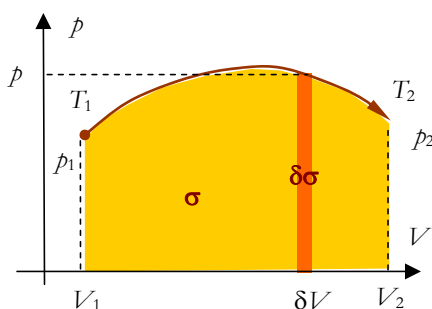
Se il gas si trova in equilibrio la pressione è la stessa in tutti i suoi punti, pertanto il riferimento al pistone è da considerare solo come una semplificazione di immagine utile alla comprensione, ma la relazione ha invece validità del tutto generale:

quando un gas perfetto in equilibrio subisce una variazione di volume elementare, durante tale variazione di volume il gas compie un lavoro elementare pari al prodotto della pressione di equilibrio per la corrispondente variazione di volume.

Si sarà notata la sottolineatura posta sulla *condizione di equilibrio*. La questione non è irrilevante. In situazioni di non equilibrio (per esempio quando un gas si espande nel vuoto) la relazione non è più valida e si può calcolare il lavoro compiuto se è nota la pressione esercitata dall'esterno sul gas. L'argomento sarà ripreso nelle applicazioni.



Il prodotto $p \delta V$ fornisce il lavoro elementare



il lavoro è l'area sottesa dal diagramma della trasformazione nel piano pV

4.1.2 IL LAVORO DURANTE UNA TRASFORMAZIONE FINITA

Il lavoro relativo ad una variazione finita di volume $V_2 - V_1$ si trova come al solito dividendo la variazione di volume (spostamento) in un numero opportuno di variazioni elementari durante i quali si possa considerare costante la pressione ed eseguendo la somma:

Pertanto il lavoro totale risulta:

$$\mathcal{L} = \sum \delta \mathcal{L} = \sum p \delta V = \sum \delta \sigma = \sigma \tag{III.4.2}$$

Il lavoro è rappresentato graficamente dall'area sottesa dal diagramma pressione volume e pertanto il lavoro non è determinato solo dagli estremi ma anche dal tipo di trasformazione con cui il gas passa dallo stato iniziale a quello finale.

Consideriamo due trasformazioni con gli stessi estremi: se la prima ha un diagramma costantemente al di sopra della seconda il lavoro è mag-

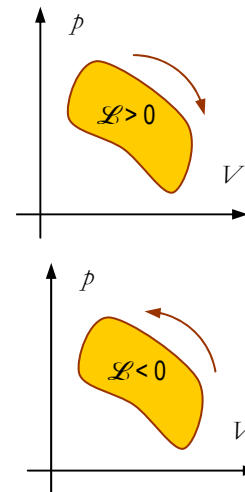
¹ Quando non ulteriormente specificato parlando di lavoro si intenderà sempre quello compiuto dal gas.

giore e questo fatto può essere giustificato sia per via grafica, sia per via strettamente fisica:

- per via grafica basta osservare che la prima area è maggiore della seconda
- per via fisica basta osservare che nel secondo caso la pressione risulta costantemente minore che non nel primo e pertanto agiscono costantemente forze inferiori con determinazione di un lavoro minore

Ne consegue che la forza esercitata dal gas non è una forza conservativa e che il *lavoro* esercitato da tale forza non può essere espresso mediante una funzione di stato come avviene con l'energia potenziale.

Se la trasformazione viene percorsa in verso contrario il corrispondente lavoro risulta negativo a causa dei contributi dei $\delta V < 0$. Infine se si considera una trasformazione ciclica il lavoro compiuto viene a corrispondere all'area racchiusa dal ciclo e risulta positivo se il ciclo viene percorso in senso orario e negativo nel caso di percorso antiorario.



il lavoro in un ciclo è pari all'area racchiusa ed è positivo in verso orario e negativo in verso antiorario; il lavoro non è una funzione di stato

4.2 Il primo principio della termodinamica ed il calore specifico dei gas

4.2.1 IL CALORE E IL LAVORO DIPENDONO DALLA TRASFORMAZIONE

Nel capitolo III.2 trattando della conservazione della energia si è già osservato che la energia di un sistema può mutare sia per effetto di scambi termici, sia per effetto del lavoro compiuto dal sistema e tale variazione in condizioni stazionarie si riduce ad un cambiamento di energia interna:

$$\Delta U = Q - \mathcal{L}$$

Le grandezze contenute nella relazione sono espresse da numeri relativi che sottintendono una *convenzione sui segni*: il lavoro di cui si parla è quello compiuto dal sistema verso l'ambiente esterno. Il calore di cui si parla è quello ricevuto dal sistema. Questa *convenzione* deriva dall'aver assunto come *modello di sistema fisico il motore termico* che riceve calore e compie lavoro.

non esiste una astratta energia termica; esiste invece l'energia interna; la sua variazione può produrre sia calore, sia lavoro; non esiste nemmeno un magazzino del calore perché una stessa variazione di energia interna può produrre qualsiasi combinazione di lavoro e calore



Ma se l'energia interna è una quantità dipendente solo dallo stato del sistema quando un sistema passa da uno stato ad un altro anche il calore scambiato dipende dalla particolare trasformazione eseguita.

Dunque, sia la quantità di calore sia il lavoro sono grandezze caratteristiche del tipo di trasformazione che il sistema subisce e non dello stato di un sistema. Così come non esiste un *magazzino del lavoro*, altrettanto non esiste un *magazzino del calore*.

La quantità di lavoro e la quantità di calore sono due caratteristiche quantitative relative al modo diverso con cui può cambiare l'energia interna di un sistema e non un qualche particolare tipo di energia. Questa è la ragione per cui il termine *energia termica* che, a volte, si incontra nei testi di divulgazione, non ha significato fisico.

Per tenere conto anche simbolicamente di questo fatto, nelle trasformazioni infinitesime si utilizzano due simboli diversi per rappresentare le grandezze elementari coinvolte; si usa la δ per il lavoro e il calore, le cui variazioni dipendono dalla trasformazione, mentre si usa la d per la energia interna, la cui variazione dipende solo dallo stato iniziale e finale. Si scrive pertanto:

$$dU = \delta Q - \delta \mathcal{L} \tag{III.4.3}$$



Il primo principio in forma differenziale
 $dU = \delta Q - \delta \mathcal{L}$

4.2.2 I CALORI SPECIFICI DI UN GAS SONO INFINITI

Come si è già visto al capitolo III.2 il calore specifico è definito come *la quantità di calore che si deve fornire ad un corpo di massa unitaria per alzarne la temperatura di 1 grado*.

Nella dare la definizione si tiene conto del fatto che, per corpi omogenei, una stessa quantità di calore produce un incremento termico inversamente proporzionale alla massa e che, fissata la massa, l'incremento termico risulta proporzionale alla quantità di calore; si ha cioè:

$$Q \sim m \Delta T$$

La costante di proporzionalità è il calore specifico:

$$c = \frac{Q}{m(T_2 - T_1)} \tag{III.4.4}$$



il calore specifico massico

Nel S.I. la unità di *calore specifico* è il J/(kg·K), ma nelle applicazioni pratiche si usano anche la cal/(g·°C) e la kcal/(kg·°C):

$$1 \text{ cal/g}\cdot^{\circ}\text{C} = 1 \text{ kcal/kg}\cdot^{\circ}\text{C} = 4.180 \times 10^3 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$$

Il *calore specifico* cambia se cambia la trasformazione perché fissati lo stato iniziale e finale sono fissate anche le temperature mentre il calore scambiato dipende dal tipo di trasformazione. Per questa ragione il simbolo di calore specifico, nel caso dei gas, viene accompagnato da un *suffisso* che richiama il tipo di trasformazione considerata.

Come si è già osservato i gas presentano notevoli caratteristiche di *regolarità termodinamica* e per questa ragione, spesso, invece di fare riferimento al calore specifico per unità di massa si utilizza quello per mole definito dalla relazione:

$$\mathcal{C} = \frac{Q}{n(T_2 - T_1)} \quad (\text{III.4.5})$$

il calore specifico molare



Il legame tra \mathcal{C} e c tiene conto del legame tra massa di gas e corrispondente numero di moli. Poiché:

$$n_m = \frac{m \times 10^3}{\mu}$$

si ha:

$$\mathcal{C} = \frac{Q \mu}{m \times 10^3 (T_2 - T_1)} = 10^{-3} \mu c \quad (\text{III.4.6})$$

la relazione che li lega $\mathcal{C} = 10^{-3} \mu c$

4.2.3 L'ENERGIA INTERNA DEL GAS PERFETTO VISTA DAL PUNTO DI VISTA MICROSCOPICO

Il gas perfetto è il sistema termodinamico più semplice e la sua energia interna può essere determinata molto facilmente perché se non si prende in esame la energia di massa, avendo escluso la presenza di interazioni a distanza tra le molecole, la energia interna si riduce alla energia cinetica dei movimenti molecolari.²

Pertanto scriveremo per l'*energia interna* del sistema:

$$U = \epsilon_{k1} + \epsilon_{k2} + \dots + \epsilon_{kN}$$

dove $\epsilon_{k1}, \epsilon_{k2}, \dots, \epsilon_{kN}$ sono le energie cinetiche delle singole molecole.

Ma, in base alla definizione di valor medio:

$$\epsilon_{k1} + \epsilon_{k2} + \dots + \epsilon_{kN} = N \overline{\epsilon_k}$$

mentre, sulla base della previsione del modello cinetico, si ha:

$$\overline{\epsilon_k} = \frac{3}{2} k_B T;$$

pertanto potremo scrivere:

$$U = N \overline{\epsilon_k} = \frac{3}{2} N k_B T = \frac{3}{2} n_m \mathcal{N} k_B T = \frac{3}{2} n_m R T \quad (\text{III.4.7})$$



la relazione tra energia interna e temperatura

² Nel capitolo sulla dinamica relativistica si è già osservato che le energie in gioco risultano molto inferiori alla energia di massa e pertanto nelle trasformazioni termodinamiche la variazione di massa connessa ai processi termodinamici è del tutto trascurabile.

L'energia interna di un gas perfetto è completamente determinata dalla sua temperatura assoluta e non dipende dalla particolare trasformazione seguita per raggiungere lo stato considerato.

Di conseguenza anche la variazione di energia interna nel passare da uno stato iniziale a temperatura T_1 ad uno stato finale a temperatura T_2 , è determinata solo dai due stati e non dal tipo di trasformazione con cui si è passati da uno all'altro. In particolare:



$$U_2 - U_1 = \frac{3}{2} n_m R (T_2 - T_1) = \frac{3}{2} N k_B (T_2 - T_1)$$

Questo risultato ci tranquillizza sulla compatibilità tra i due modi di concepire l'energia interna. In entrambi i casi si arriva ad una funzione di stato le cui variazioni sono proporzionali alle variazioni di temperatura.

Ricordiamo che le espressioni sulla energia presenti in questo capitolo potranno sempre essere trasformate dalla visione microscopica a quella macroscopica utilizzando il legame tra le due costanti k_B e R e tenendo presente che:

$$R = \mathcal{N} k_B \quad N = n_m \mathcal{N}$$

Emerge un interessante legame tra k_B ed R . La prima costante ci parla del mondo microscopico e si collega al numero di atomi N ; la seconda si collega al mondo macroscopico e si collega al numero di moli.

In particolare le due quantità $\frac{3}{2} k_B \Delta T$ e $\frac{3}{2} R \Delta T$ rappresentano rispettivamente le variazioni di energia di una molecola e di una mole connesse ad una data variazione di temperatura.

4.3 Le principali trasformazioni del gas perfetto

4.3.1 LA TRASFORMAZIONE A VOLUME COSTANTE O ISOCORA

Una trasformazione che avvenga a volume costante è detta *isocora*³. Dalla equazione di stato dei gas perfetti segue che *in una trasformazione isocora la pressione del gas è proporzionale alla temperatura assoluta* e pertanto si determina una proporzionalità diretta tra variazioni di pressione e corrispondenti variazioni di temperatura: da $pV = n_m R T$ si ha:

$$\Delta p V = n_m R \Delta T$$

Poiché $\Delta V = 0$ il gas non compie lavoro pertanto, *durante una trasformazione isocora il calore fornito ad un gas è completamente utilizzato per modificarne l'energia interna*. Applicando il I principio della termodinamica si ha:

$$Q_V = U_2 - U_1$$

Da qui in poi utilizzeremo una notazione, normalmente utilizzata in termodinamica, che consiste nell'indicare le trasformazioni che avvengono mantenendo costante un parametro con l'uso di un pedice che ha come nome l'iniziale del parametro considerato. Pertanto Q_V significherà calore in una trasformazione a volume costante, c_V calore specifico a volume costante, e così via.

Nel caso del gas perfetto possediamo una relazione che collega l'energia interna con la temperatura e possiamo pertanto determinare il calore specifico:

$$n_m c_V \Delta T = \frac{3}{2} n_m R \Delta T$$

$$c_V = \frac{3}{2} R \tag{III.4.8}$$

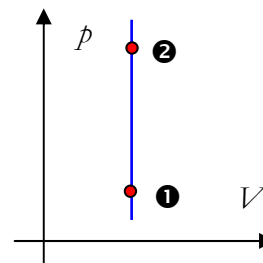
La (III.4.8) afferma che *tutti i gas dal comportamento assimilabile ad un gas perfetto hanno lo stesso calore specifico molare a volume costante e tale valore è legato in maniera molto semplice alla costante dei gas perfetti*.

Ciò significa che, indipendentemente dal peso molecolare del gas considerato, bisogna fornire la stessa quantità di energia ad un eguale numero di molecole per ottenere lo stesso aumento di temperatura. Tale previsione risulta essere in ottimo accordo con i dati sperimentali in un intervallo di temperature molto ampio e costituisce pertanto una buona corroborazione del modello di gas perfetto che abbiamo avanzato nella teoria cinetica.

La ragione per cui si è calcolato il *calore specifico molare e non quello massico* è legata alla estrema semplicità e regolarità che assumono molte relazioni della termodinamica se si lavora in moli anziché in kg.

Per altro, se si desidera calcolare il calore specifico massico basta usare la (III.4.6) dalla quale emerge che esso è inversamente proporzionale al peso molecolare: $c = 10^{-3} \times \mu \times c_V$.

La ragione di ciò è da ricercarsi nel fatto che il calore specifico, nella sua definizione, è inversamente proporzionale alla massa di sostanza e tale massa, a parità di moli è proporzionale al peso molecolare.



trasformazione isocora

- $\mathcal{L} = 0$
- $Q = \Delta U$
- $\Delta p V = n R \Delta T$
- $c_V = \frac{3}{2} R$



³ Dal greco *iso* stesso e *khora* nel senso di spazio e volume

4.3.2 C_V CONSENTE DI CALCOLARE LA VARIAZIONE DI ENERGIA INTERNA IN UNA TRASFORMAZIONE QUALSIASI

Poiché l'energia interna dipende esclusivamente dalla temperatura, tutte le volte che è nota la variazione di temperatura di un gas perfetto, qualsiasi sia la trasformazione che ha realizzato tale variazione, è anche nota la corrispondente *variazione di energia interna*.

la variazione di energia interna di un gas dipende solo dalla variazione di temperatura e dal valore di C_V



Consideriamo infatti una trasformazione qualsiasi che corrisponda alla variazione di temperatura ΔT . Poiché l'energia interna è una funzione di stato che dipende esclusivamente dalla temperatura essa può essere calcolata riferendosi ad una corrispondente trasformazione a volume costante che si riferisca allo stesso salto termico e pertanto si avrà che:

$$\Delta U = Q_V = n_m C_V \Delta T \tag{III.4.9}$$

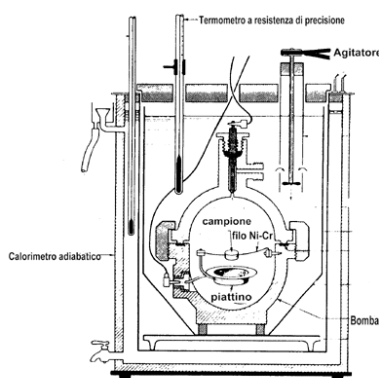
mentre il bilancio energetico della trasformazione si scriverà:

$$n_m C_V \Delta T = Q - \mathcal{L} = n_m C \Delta T - \mathcal{L}$$

o anche, separando il lavoro:

$$\mathcal{L} = n_m (C - C_V) \Delta T \tag{III.4.10}$$

dove C rappresenta il calore specifico relativo alla generica trasformazione considerata.

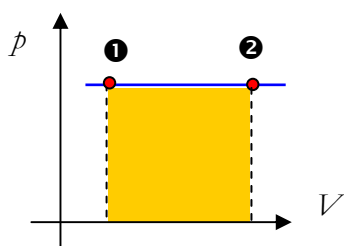


4.3.3 LA BOMBA CALORIMETRICA E LA MISURA DELLE VARIAZIONI DI ENERGIA INTERNA CONNESSE ALLE REAZIONI CHIMICHE

In tutti i testi di chimica si incontrano tabelle che riportano i bilanci energetici connessi alle diverse reazioni chimiche. Come si arriva per via sperimentale a determinare la energia interna che si libera durante una reazione?

L'idea basilare è quella di far avvenire tali reazioni in un ambiente a volume costante in maniera che la energia di reazione misurata dal calore che si sviluppa sia esattamente uguale alla variazione di energia interna (visto che il lavoro è nullo). Basta dunque far avvenire la reazione in un recipiente metallico (la cosiddetta *bomba calorimetrica*) immerso in un bagno d'acqua per poter determinare il calore di reazione dalla variazione di temperatura dell'acqua e da questo determinare per eguaglianza la variazione di energia interna che si determina nel corso della reazione chimica.

la bomba calorimetrica è il misuratore delle variazioni di energia interna



trasformazione isobara
 □ $\mathcal{L} = p \Delta V = n_m R \Delta T$
 □ $Q_p = n_m C_p \Delta T$

4.3.4 LA TRASFORMAZIONE A PRESSIONE COSTANTE O ISOBARA

Si chiama *isobara* quella trasformazione che avviene a pressione costante.

Dalla equazione di stato dei gas perfetti segue che *in una trasformazione isobara il volume del gas è proporzionale alla temperatura assoluta* e pertanto si determina una proporzionalità diretta tra variazioni di volume e corrispondenti variazioni di temperatura: da $pV = n_m R T$ si ha:

$$p \Delta V = n_m R \Delta T$$

La determinazione del lavoro, in questo caso, è molto semplice; infatti se $p = \text{costante}$:

$$\mathcal{L}_p = p \Delta V = n_m R \Delta T$$

che, sul diagramma p - V corrisponde all'area del rettangolo.

4.3.5 LA RELAZIONE DI MAYER

Sfruttando la facilità di calcolo del lavoro è possibile ricavare una interessante relazione tra i calori specifici molari a pressione e a volume costante di un gas perfetto.

In effetti, nel corso di una trasformazione isobara si ha, per definizione di calore specifico: $Q_p = n_m C_p \Delta T$

Ma, applicando il primo principio della termodinamica, e tenendo conto della (III.4.9) si ottiene:

$$Q_p - \mathcal{L}_p = \Delta U \quad \Leftrightarrow \quad n_m C_p \Delta T - n_m R \Delta T = n_m C_V \Delta T$$

da qui, semplificando, ed isolando i calori specifici molari:

$$C_p - C_V = R \quad \text{(III.4.11)}$$

Questa relazione, nota come *relazione di Mayer* è particolarmente significativa perché è indipendente da ogni modello di gas e discende esclusivamente dalla equazione del gas perfetto e dal primo principio della termodinamica.

In effetti la sostanza dei ragionamenti che hanno portato Mayer alla formulazione del primo principio è basata sul processo inverso: dalla (III.4.11) nota sperimentalmente si arriva a stabilire la equivalenza tra calore e lavoro e a determinare l'equivalente meccanico della caloria.

Dalla relazione di Mayer, se è noto C_V si può immediatamente determinare C_p . Per il gas perfetto il valore di C_V è stato determinato in precedenza e vale $\frac{3}{2}R$, pertanto si ha che:

$$C_p = C_V + R = \frac{5}{2}R$$

Come si vede nel caso di una trasformazione isobara è necessario molto più calore per determinare lo stesso aumento di temperatura e ciò è evidente perché nei due casi la energia interna cambia della stessa entità, ma nella espansione isobara si ha anche produzione di lavoro, cosa che non accade nella trasformazione isocora.

Il rapporto dei calori specifici molari a pressione costante e a volume costante è detto *rapporto dei calori specifici*, o anche *esponente adiabatico*⁽⁴⁾ e si indica con γ :

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V}$$

Se si divide per C_V la relazione di Mayer si ottiene una formulazione equivalente:

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = 1 + \frac{R}{C_V}$$

e, dato il valore di C_V , si determina il valore di γ per il gas perfetto che risulta pari a:

$$\gamma = 1 + \frac{2}{3} = \frac{5}{3} \approx 1.67$$

I risultati sperimentali in un ampio spettro di temperature entro le quali il gas abbia le caratteristiche di gas perfetto confermano questo risultato

⁴ Si parla di *esponente adiabatico* perché, come vedremo, nelle trasformazioni adiabatiche vale la relazione $p V^\gamma = \text{costante}$



la relazione di Mayer
 $C_p - C_V = R$

l'esponente adiabatico è il coefficiente utilizzato per misurare il calore specifico a volume costante

ma lo fanno solo per una particolare categoria di gas, quelli che oggi chiamiamo i gas nobili: elio, argon, neon, ...

Di questo problema ci si rese conto già nella seconda metà dell'800: mentre il modello cinetico funzionava bene nel correlare temperatura e velocità quadratica media, la sua applicazione alle *problematiche di calcolo dei calori specifici dava luogo ad alcune contraddizioni*.

Basta considerare l'ossigeno e l'idrogeno per scoprire che i valori del calore specifico tabellati non sono quelli previsti dalla teoria. Di questo ci occuperemo nei prossimi paragrafi che ci aiuteranno a capire come la fisica classica abbia tentato di risolvere il problema e come nonostante sostanziose modifiche a tale modello essa sia riuscita solo a dar conto di alcune anomalie presenti nei valori di calore specifico della maggioranza dei gas (molecole biatomiche e poliatomiche).

La spiegazione di tali anomalie, come vedremo, è possibile solo all'interno di un modello che applichi le proprietà quantistiche.

4.3.6 LA TRASFORMAZIONE ISOTERMA

Si chiama *isoterma* quella trasformazione che avviene a temperatura costante. Dalla equazione di stato dei gas perfetti segue che *in una trasformazione isoterma il volume e la pressione del gas sono inversamente proporzionali*.

Il lavoro durante una trasformazione isoterma è rappresentato graficamente dall'area racchiusa sotto il diagramma $p-V$ che è rappresentato da una iperbole equilatera. Ma tale area non è determinabile con metodi elementari.

In analisi matematica si dimostra che l'area racchiusa dal diagramma della funzione $y = \frac{1}{x}$ (iperbole equilatera) vale $\sigma = \ln \frac{x_2}{x_1}$.

Pertanto l'area del diagramma $p-V$, essendo $p = n_m R T \frac{1}{V}$ risulta essere

$$n_m R T \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Possiamo pertanto concludere che:

$$\mathcal{L}_T = n_m R T \ln \frac{V_2}{V_1} = p_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = p_1 V_1 \ln \frac{p_1}{p_2} \tag{III.4.12}$$

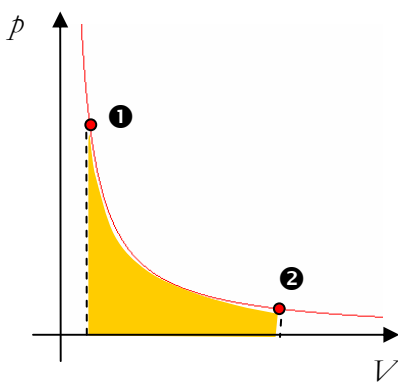
Poiché l'energia interna dipende esclusivamente dalla temperatura e questa non cambia ne consegue, in base al primo principio della termodinamica, che il calore fornito si trasforma integralmente in lavoro:

$$Q_T = \mathcal{L}_T$$

Durante la trasformazione isoterma, la temperatura del gas non cambia e dunque per questo tipo di trasformazione il concetto di calore specifico perde di significato. Se si esamina dinamicamente la questione e si tiene presente la definizione di calore specifico si può affermare che poiché $\delta T \rightarrow 0$ allora $c_T \rightarrow \infty$.

La perdita di significato del concetto di calore specifico non significa la impossibilità di calcolare il calore scambiato perché esso viene determinato indirettamente dopo che è stato determinato il lavoro.

A proposito del calcolo del lavoro si ricordi che la relazione (III.4.12) si riferisce esclusivamente al caso di trasformazioni che avvengano come successione di stati di equilibrio e che invece si può dare il caso di tra-



trasformazione isoterma

- $\Delta U = 0$
- $Q = \mathcal{L} = n_m R T \ln \frac{V_2}{V_1}$

sformazioni isoterme nelle quali il lavoro non è calcolabile come area di una curva che, *semplicemente*, non esiste. In questo caso la determinazione del lavoro compiuto si effettua attraverso il calcolo del calore scambiato.

4.3.7 LE TRASFORMAZIONI ADIABATICHE

Si chiama *trasformazione adiabatica* quella, durante la quale, non si hanno scambi di calore con l'ambiente. Poiché $Q_{\text{ad}} = 0$ ne segue dalla definizione che il calore specifico vale 0 e si scrive $c_{\text{ad}} = 0$.

Affinché una trasformazione possa essere adiabatica è necessario che il gas sia termicamente isolato, cioè racchiuso in qualche strato isolante (come per esempio un *vaso Dewar*). Un altro metodo è quello di compiere la trasformazione abbastanza rapidamente in modo che non ci sia il tempo necessario allo scambio termico tra il gas e l'ambiente e ciò è realistico perché gli scambi termici sono molto più lenti delle compressioni e dilatazioni, ma in questo caso la trasformazione non si svolge attraverso una successione di stati di equilibrio e la *trasformazione non può essere rappresentata in diagramma*.

Durante l'espansione adiabatica il gas compie lavoro a spese della propria energia interna (poiché non si ha scambio termico con l'ambiente) e, per converso, durante la compressione l'energia interna aumenta. Poiché l'energia interna è completamente determinata dalla temperatura, ne consegue che *durante una trasformazione adiabatica la temperatura aumenta in compressione e diminuisce in espansione*.

Questo principio è largamente applicato in pratica. Se si apre la valvola di una bombola contenente anidride carbonica (alla pressione di circa 40 atm) il gas si espande adiabaticamente e la sua temperatura scende bruscamente sino a 80 °C sotto lo zero; una parte del gas cristallizza in una polvere bianca simile a neve. Questa sostanza viene poi compressa a formare il cosiddetto *ghiaccio secco*.

Il funzionamento dei *motori diesel* a combustione interna si basa su di una rapida compressione adiabatica dell'aria nel cilindro del motore fino a farle raggiungere la temperatura di 500÷600 °C. Ciò provoca la autoaccensione del combustibile liquido che viene iniettato nel cilindro proprio al termine della compressione.

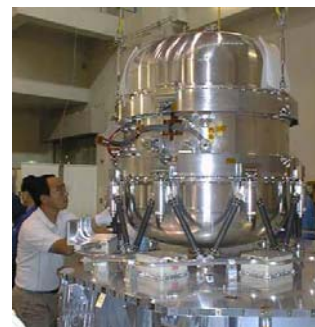
Poiché non si hanno scambi di calore, nel calcolo del lavoro bisogna porre $Q_{\text{ad}} = 0$ nella I legge della termodinamica e dunque avremo che:

$$\mathcal{L}_{\text{ad}} = \Delta U = n_m C_V \Delta T \quad (\text{III.4.13})$$

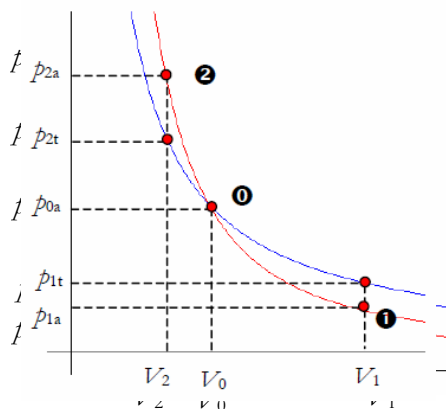
Nel caso del gas monoatomico si sostituirà C_V con il valore di $\frac{3}{2} R$ già determinato.

4.3.8 L'EQUAZIONE DI POISSON PER LA TRASFORMAZIONE ADIABATICA

Vediamo ora come cambia la pressione del gas al variare del volume durante una adiabatica e disegniamone il grafico sugli assi pV . Consideriamo uno stato caratterizzato da p_0 , V_0 e T_0 ed eseguiamo una espansione sino a volume V_1 .



per le ricerche astronomiche e per gli studi di fisica dei materiali si usano grandi vasi Dewar che realizzano un ambiente adiabatico



trasformazione adiabatica in rosso a confronto con la isoterma in blu

- trasformazione adiabatica
- $Q = 0$
 - $\mathcal{L} = \Delta U$
 - $pV^\gamma = \text{costante}$

Se il gas si espande isotericamente la sua pressione diventa $p_{1i} = p_0 \frac{V_0}{V_1}$. Invece se l'espansione è adiabatica la pressione cade molto più rapidamente perché nella trasformazione adiabatica diminuisce anche la temperatura.

Se applichiamo l'equazione di stato dei gas ($\frac{p_0 V_0}{T_0} = \frac{p_1 V_1}{T_1}$) potremo scrivere che: $p_{1a} = \frac{p_0 V_0}{V_1} \times \frac{T_1}{T_0} = p_{1i} \times \frac{T_1}{T_0}$. Ma poiché nella espansione adiabatica $T_1 < T_0$ si ha che $p_{1a} < p_{1i}$.

Per questa ragione, in figura la adiabatca decresce più rapidamente della corrispondente isoterma.

Se si segue la stessa linea di ragionamento per il caso della compressione da p_0, V_0 e T_0 a p_2, V_2 e T_2 troveremo che $p_{2a} > p_{2i}$ in accordo al fatto che si ha un aumento di temperatura e dunque l'adiabatca sta sopra l'isoterma.

Sempre dal diagramma si vede che, in fase di espansione, il lavoro adiabatico è inferiore a quello isotermico, mentre in fase di compressione accade il contrario per il lavoro delle forze esterne.

La equazione che fornisce il legame tra pressione e volume nelle trasformazioni adiabatiche è nota come *equazione di Poisson* ed è determinabile applicando considerazioni di analisi matematica alla I legge della termodinamica ed alla equazione dei gas perfetti.

Così facendo si dimostra che:

$$pV^\gamma = \text{costante} \tag{III.4.14}$$

La equazione di Poisson, tenuto conto della equazione del gas perfetto si può anche scrivere nelle forme equivalenti:

$$T V^{\gamma-1} = \text{costante}$$

oppure:

$$p^{1-\gamma} T^\gamma = \text{costante}$$



Per dimostrare la relazione di Poisson utilizziamo il I principio in forma differenziale (e teniamo conto che $\delta Q = 0$):

$$-\delta \mathcal{L} = dU \text{ o anche } -p dV = n \mathcal{C}_V dT$$

Per poter passare alla legge in forma finita bisogna far comparire due sole variabili e separarle dai due lati della eguaglianza in modo di poter integrare l'equazione. Se si tiene conto della equazione del gas perfetto si ottiene:

$$-\frac{nRTdV}{V} = n\mathcal{C}_V dT \Leftrightarrow -\frac{R}{\mathcal{C}_V} \frac{dV}{V} = \frac{dT}{T} \Leftrightarrow (1-\gamma) \int \frac{dV}{V} = \int \frac{dT}{T} \Leftrightarrow$$

$$(1-\gamma) \ln V = \ln T + \text{costante} \Leftrightarrow \ln \frac{V^{1-\gamma}}{T} = \text{costante} \Leftrightarrow$$

$$T V^{\gamma-1} = \text{costante}$$

e per l'equazione del gas perfetto secondo cui $T \propto pV$ si ha

$$pV^\gamma = \text{costante}$$

oppure

$$p^{1-\gamma} T^\gamma = \text{costante}$$

4.3.9 LE TRASFORMAZIONI POLITROPICHE (approfondimento)

Si chiamano *trasformazioni politropiche* le trasformazioni termodinamiche nel corso delle quali il calore specifico rimane costante.

Come vedremo tra breve esse presentano due caratteristiche interessanti:

- l'equazione della trasformazione presenta la forma

$$pV^\alpha = \text{costante} \tag{III.4.15}$$

dove α è una costante reale qualsiasi

- il corrispondente valore di calore specifico \mathcal{C} vale

$$\mathcal{C} = \frac{\alpha \mathcal{C}_V - \mathcal{C}_p}{\alpha - 1} = \frac{(\alpha - 1) \mathcal{C}_V - R}{\alpha - 1} \tag{III.4.16}$$

mentre, invertendo la relazione:

$$\alpha = \frac{\mathcal{C} - \mathcal{C}_p}{\mathcal{C} - \mathcal{C}_V} \tag{III.4.17}$$

Una particolare trasformazione politropica può essere data o assegnando il valore del calore specifico o l'esponente α della trasformazione.

Se è vero quanto affermato sopra sono trasformazioni politropiche la adiabatica ($\alpha = \gamma$), la isoterma ($\alpha = 1$), la isobara ($\alpha = 0$) e anche le trasformazioni con diagramma rettilineo ($\alpha = -1$).

Prima di procedere oltre cerchiamo di capire cosa significhi che il calore specifico rimane costante nel corso della trasformazione. Alla luce del I principio (poiché $Q = \mathcal{L} + \Delta U$) ciò significa che in queste trasformazioni non solo $\Delta U \propto \Delta T$ ma anche $\mathcal{L} \propto \Delta T$.

Per il I principio e per la definizione di calore specifico:

$$\frac{\delta Q}{n} = \mathcal{C} dT = p dV + \mathcal{C}_V dT$$

Per eliminare il fattore dT dobbiamo esprimere $p dV$ attraverso dT e ciò richiede di differenziare l'equazione del gas perfetto:

$$d(pV) = dp V + dV p = R dT$$

Se sostituiamo nella prima equazione $dT = \frac{1}{R} (dp V + p dV)$ avremo

$$(\mathcal{C} - \mathcal{C}_V) \frac{1}{R} (dp V + p dV) = p dV$$

$$(\mathcal{C} - \mathcal{C}_V) dp V = p dV (R - \mathcal{C} + \mathcal{C}_V)$$

Basta ora separare le variabili e tener conto che \mathcal{C} è costante mentre

$R + \mathcal{C}_V = \mathcal{C}_p$ per avere:

$$(\mathcal{C} - \mathcal{C}_V) \frac{dp}{p} = (\mathcal{C}_p - \mathcal{C}) \frac{dV}{V}$$

$$(\mathcal{C} - \mathcal{C}_V) \int \frac{dp}{p} = (\mathcal{C}_p - \mathcal{C}) \int \frac{dV}{V}$$

$$(\mathcal{C} - \mathcal{C}_V) \ln p = (\mathcal{C}_p - \mathcal{C}) \ln V + \text{costante}$$

trasformazione politropica

- $\mathcal{C} = \text{costante}$
- $pV^\alpha = \text{costante}$



$$\ln p = \frac{C_p - C}{C - C_V} \ln V + \text{costante}$$

Indicata con $\alpha = -\frac{C_p - C}{C - C_V}$ si ottiene

$$p V^\alpha = \text{costante.}$$

Trasformazione politropica e calore specifico

Esercizio: Determinare l'esponente della trasformazione politropica in corrispondenza del quale il calore specifico è, rispettivamente, positivo o negativo.

⊗

$$C = \frac{(\alpha - 1)C_V - R}{\alpha - 1}$$

$$N > 0 \Leftrightarrow \alpha > \frac{R}{C_V} + 1 = \gamma$$

$$D > 0 \Leftrightarrow \alpha > 1$$

ricordando che $\gamma > 1$

si ha $C > 0 \Leftrightarrow \alpha < 1 \vee \alpha > \gamma$

mentre si ha $C < 0$ (si fornisce calore e la temperatura diminuisce) per

$$1 < \alpha < \gamma$$

Per $\alpha = 1$ si ha l'isoterma ($C \rightarrow \infty$) e per $\alpha \rightarrow \infty$ si ha l'isocora ($C \rightarrow C_V$).

☺

4.4 Il calore specifico dei gas biatomici

4.4.1 LO STRANO COMPORTAMENTO DEI GAS BIATOMICI

I dati sperimentali indicano che i *gas biatomici* (idrogeno, ossigeno, azoto, etc) e quelli poliatomici (anidride carbonica, metano, etc.) presentano un calore specifico nettamente più grande del valore previsto dalla teoria cinetica che risulta, invece, confermato solo per i gas a molecola monoatomica. Inoltre tali calori specifici non sono costanti, ma risultano essere significativamente dipendenti dalla temperatura.

Sebbene in questa sede non si possa scendere molto in dettaglio sulla teoria dei calori specifici dei gas poliatomici cercheremo di fornire ragione del comportamento di due gas biatomici, l'*ossigeno* e l'*idrogeno* e quindi presenteremo le idee principali avanzate dalla meccanica quantistica per spiegare tale comportamento.

Il *diagramma* qui a lato ci indica l'andamento del calore specifico molare a volume costante al variare della temperatura per l'idrogeno e per l'ossigeno; dalla lettura dei diagrammi si può osservare che:

- l'idrogeno si comporta come i gas nobili per un ristretto intervallo compreso tra 30 e 80K. Quindi il suo calore specifico cresce rapidamente al crescere della temperatura sino al valore di $5/2 R$. Raggiunto questo valore il calore specifico continua ad aumentare, anche se meno rapidamente.

Dunque l'idrogeno presenta il valore di γ tipico del gas monoatomico solo a bassa temperatura e poi cambia i suoi valori di calore specifico allontanandosi dal comportamento dei gas monoatomici. Rimane invece l'accordo con la relazione di Mayer.

- l'ossigeno inizia a comportarsi come un gas perfetto intorno ai 100 K, ma il suo calore specifico che, inizialmente è di $5/2 R$, aumenta al crescere della temperatura verso il valore di $7/2 R$.

Il comportamento dell'ossigeno evidenzia un immediato distacco dal valore canonico di $\gamma \approx 1.67$ ma presenta comunque alcune regolarità, anche se diverse da quelle previste dalla teoria cinetica del gas monoatomico.

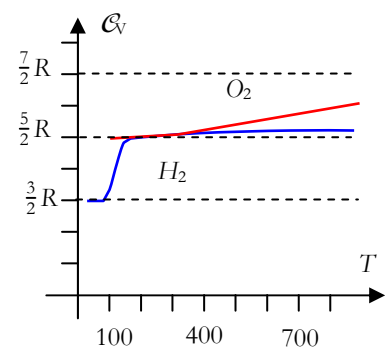
La conclusione di tutto ciò è evidente; *le ipotesi semplificative sulle caratteristiche del moto molecolare non funzionano: bisogna cambiare il modello.*

4.4.2 AL POSTO DELLE SFERE RIGIDE SI ASSUME CHE LE MOLECOLE SI COMPORINO COME GLI ATTREZZI DEL SOLLEVAMENTO PESI

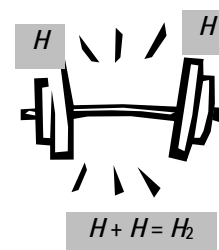
Vediamo come la fisica classica cerchi di dare conto di queste anomalie nei valori del *calore specifico* dell'idrogeno e dell'ossigeno.

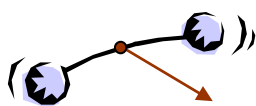
Il calore specifico a volume costante indica sempre la quantità di calore che va a modificare l'energia interna del gas perché in questa trasformazione non si compie lavoro e pertanto il fatto che l'ossigeno presenti un calore specifico a volume costante maggiore di $3/2 R$ significa che per determinare lo stesso aumento di temperatura bisogna fornire una maggiore quantità di calore e dunque il gas ha un maggior incremento di energia interna.

Ma, poiché tutti i gas, indipendentemente dalle caratteristiche della molecola, soddisfano alla equazione del gas perfetto che, nel modello, associa la temperatura alla energia cinetica del moto traslazionale delle mole-

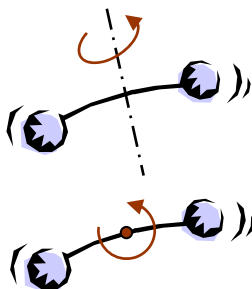


calore specifico dei gas reali
Al variare della temperatura i calori molari dei gas variano ma presentano delle singolari anomalie; ciò costringe a modificare il modello classico





energia traslazionale: 3 gradi di libertà del centro di massa



energia rotazionale: 2 gradi di libertà intorno al centro di massa

cole (equiparate a sfere rigide) ne consegue che le molecole, non monoatomiche, debbano possedere modalità di incremento della energia interna diverse dalla energia cinetica traslazionale.

I fisici dell'ottocento elaborarono allora dei modelli meccanici per le molecole in grado di dar conto della esistenza di altre forme di energia (si veda in proposito il brano di Maxwell riportato nel seguito come esempio).

Si assume che la molecola di un *gas biatomico* corrisponda ad un corpo rigido formato da due sfere a distanza fissa (come in un manubrio per il sollevamento pesi). Una tale molecola potrà avere sia un moto traslatorio sia un moto rotatorio.

Si introduce a questo punto il concetto di *numero di gradi di libertà* che viene già usato per descrivere il moto dei corpi rigidi liberi o vincolati. Il numero di gradi di libertà corrisponde al *numero di variabili necessarie a descrivere il moto di un corpo*.

Così, per il corpo puntiforme bastano 3 coordinate e si parla di 3 gradi di libertà. Per un corpo rigido tridimensionale i gradi di libertà sono 6 determinati dal fatto che se si assegnano le posizioni di 3 punti (9 coordinate) la posizione del corpo è completamente assegnata; ma i 3 punti hanno distanze fisse e pertanto le 9 coordinate sono legate da 3 equazioni e i gradi di libertà risultano 6. Nel caso del manubrio del sollevamento pesi i gradi di libertà sono 5 perché la distanza tra le due masse è fissa (6 – 1).

Il numero di gradi di libertà può essere interpretato sia come il numero di coordinate indipendenti necessarie a descrivere il moto, sia come il numero di movimenti elementari che il corpo è in grado di compiere.

4.4.3 IL PRINCIPIO DI EQUIPARTIZIONE DELLA ENERGIA

Una molecola a manubrio possiede dunque 5 gradi di libertà e 5 contributi energetici di tipo cinetico: 3 di tipo traslatorio e 2 di tipo rotatorio; (basta rifarsi alla figura per rendersene conto).

Nella teoria classica molecolare si dimostra che, statisticamente, ogni moto elementare corrispondente ad 1 grado di libertà contribuisce, in media, con lo stesso valore di energia pari a

$$\frac{1}{2} k_B T$$

e pertanto:

$$\overline{\epsilon_k} = f \frac{k_B T}{2} \tag{III.4.18}$$

dove f rappresenta il numero di gradi di libertà della molecola.

Tale enunciato è noto come *principio di equipartizione della energia*.

Sostituendo il valore $f = 5$ si ottiene:

$$\overline{\epsilon_k} = \frac{5}{2} k_B T$$

Da ciò consegue che l'energia interna di una mole di gas biatomico vale:

$$U_m = \frac{5}{2} \mathcal{N} k_B T = \frac{5}{2} R T$$

Mentre il calore specifico molare a volume costante vale allora:



principio di equipartizione dell'energia: la molecola possiede una energia media pari a $\frac{1}{2} k_B T$ per ogni grado di libertà

$$C_V = \frac{5}{2} R \quad \text{(III.4.19)}$$

Secondo questa impostazione una molecola puntiforme dovrebbe avere 3 gradi libertà e $C_V = \frac{3}{2} R$ mentre una molecola biatomica nella quale le molecole, oltre che ruotare, potessero vibrare intorno ad una posizione di equilibrio avrebbe 6 gradi di libertà, così come ne avrebbe 6 una molecola poliatomico rigida sprovvista di moti di vibrazione.

4.4.4 MAXWELL CI PRESENTA I GRADI DI LIBERTÀ E L'EQUIPARTIZIONE DELL'ENERGIA ⁵

Nella seconda metà dell'800 Clausius, Boltzmann e Maxwell, lavorando sulla meccanica statistica, aggiungono delle modifiche al modello originario di gas basato sulle sferette rigide. Ecco come lo stesso Maxwell ci presenta il nuovo modello (per questa ragione ho rimesso qui a lato lo schema a blocchi già presentato nel capitolo sulla teoria cinetica).

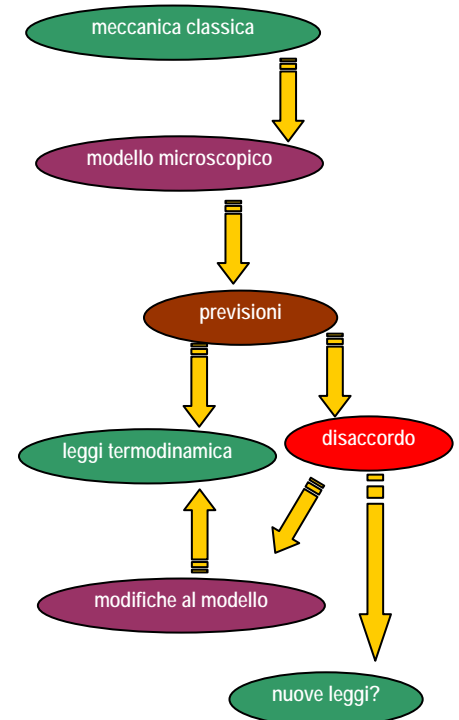
Se supponiamo che i costituenti di una molecola siano atomi, e che ogni atomo sia ciò che si chiama un punto materiale, allora ciascun atomo si può muovere in tre modi diversi e indipendenti, corrispondenti alle tre dimensioni dello spazio, così che il numero di variabili richiesto per determinare la posizione e la configurazione di tutti gli atomi della molecola è tre volte il numero di atomi.

Non è comunque essenziale, per l'indagine matematica, assumere che la molecola sia fatta di atomi. Tutto ciò che si assume è che la posizione e la configurazione della molecola possa essere espressa completamente da un certo numero di variabili. Chiamiamo questo numero n .

Tre di queste variabili sono necessarie per determinare la posizione del centro di massa della molecola, e le rimanenti $n-3$ per determinare la sua configurazione relativa al suo centro di massa. A ciascuna delle n variabili corrisponde un differente tipo di movimento. Il moto di traslazione del centro di massa ha tre componenti. I moti delle parti relativamente al centro di massa hanno $n - 3$ componenti.

L'energia cinetica della molecola può essere considerata come costituita di due parti: quella della massa della molecola, supposta concentrata nel suo centro di massa, e quella dei movimenti delle parti relativamente al centro di massa. La prima parte è detta energia di traslazione, la seconda, energia di rotazione e vibrazione. La somma di queste è l'intera energia di movimento della molecola. La pressione del gas dipende, come abbiamo visto, dall'energia di traslazione soltanto. Il calore specifico dipende dalla velocità con cui l'intera energia, cinetica e potenziale, cresce al crescere della temperatura. Clausius ha da tempo indicato che si può determinare il rapporto tra l'incremento dell'intera energia e quello dell'energia di traslazione se si conosce sperimentalmente il rapporto tra il calore specifico a pressione costante e a volume costante. Egli non ha tentato comunque di determinare *a priori* il rapporto tra le due parti dell'energia, sebbene abbia suggerito, come ipotesi estremamente probabile, che i valori medi delle due parti dell'energia in una data sostanza si aggiustano sempre ad uno stesso rapporto, il cui valore numerico ha lasciato all'esperimento di determinare.

Nel 1860 ho investigato sul rapporto tra le due parti dell'energia, nell'ipotesi che le molecole siano corpi elastici di forma invariabile. Ho trovato, con mia grande sorpresa, che qualunque sia la forma delle molecole, purché esse non siano perfettamente lisce e sferiche, il rapporto tra le due parti dell'energia deve essere sempre lo stesso, le due parti essendo infatti uguali.



⁵ J. Clerk Maxwell, *Sull'evidenza dinamica della costituzione molecolare dei corpi*, 1876 In C. De Marzo, Maxwell e la fisica classica, Laterza



Questo risultato è confermato dalle ricerche di Boltzmann, che ha sviluppato il caso generale di una molecola avente n variabili. Egli trova che mentre l'energia media di traslazione è la stessa per molecole di tutti i tipi alla stessa temperatura, l'intera energia di movimento sta all'energia di traslazione come n sta a 3. Per un corpo rigido, $n = 6$, il che comporta che l'intera energia di movimento è il doppio dell'energia di traslazione.

Ma se la molecola può cambiare la sua forma sotto l'azione delle forze impresse, essa deve poter immagazzinare energia potenziale, e se le forze sono tali da mantenere la stabilità della molecola, l'energia potenziale media crescerà quando cresce l'energia media del moto interno. Quindi, al crescere della temperatura, gli incrementi dell'energia di traslazione, dell'energia del moto interno, e dell'energia potenziale stanno come 3, $(n - 3)$, ed e rispettivamente, dove e è una quantità positiva incognita, dipendente dalla legge di forza che lega insieme i costituenti della molecola.

4.4.5 IL MODELLO PROPOSTO NON FUNZIONA

Se si confronta la previsione teorica estratta dal *modello di equipartizione dell'energia* con i risultati sperimentali rappresentati nel diagramma si vede subito che i valori sperimentali dei calori specifici dei gas biatomici non sono in accordo con la (III.4.19). Per l'ossigeno lo scarto oscilla tra il 20 e il 30%.

Ma la teoria classica dei *calori specifici* ha anche altri difetti. Essa non riesce a dar conto di numerose altre questioni:

- del perché il calore specifico dei gas biatomici (e in generale, di tutti i gas poliatomici) cambi con la temperatura;
- del perché, a bassa temperatura, il calore specifico dell'idrogeno coincida con quello dei gas monoatomici, e cioè valga $\frac{3}{2} R$ e non $\frac{5}{2} R$ come ad alta temperatura
- del perché il passaggio da $3/2$ a $5/2$ sia presente nel caso dell'idrogeno, ma non si verifichi per l'ossigeno;
- del perché la molecola biatomica si comporti come un manubrio rigido e non sia soggetta a movimenti di natura vibrazionale, visto che i due atomi interagendo elettricamente dovrebbero essere soggetti ad una forza di tipo elastico caratterizzata da attrazione o repulsione a seconda che la distanza reciproca sia maggiore o minore della distanza di equilibrio.

principio di equipartizione dell'energia: il modello classico non funziona



Le risposte a tali interrogativi possono venire solo dalla teoria quantistica dei calori specifici di cui tratteremo nel prossimo paragrafo.

Si osservi, per concludere che, a volte, *non basta costruire modelli più elaborati per trarsi di impaccio, occorre invece una svolta di tipo teorico: bisogna cambiare le leggi*. Il fatto che il mondo microscopico evidenzi alcuni comportamenti di tipo classico ci ha consentito di approfondire la nostra conoscenza della struttura molecolare e questa è certamente stata una fortuna, perché, senza la capacità di spiegare alcune regolarità macroscopiche per via microscopica, l'atomismo non si sarebbe imposto alla attenzione della scienza.



D'altra parte l'applicazione dell'atomismo ci ha poi costretto a rivedere le leggi che governano il comportamento degli atomi.

4.5 La teoria quantistica dei calori specifici

4.5.1 COME SI SPIEGA QUALITATIVAMENTE LA DIPENDENZA DEL CALORE SPECIFICO DALLA TEMPERATURA

Il fenomeno che la fisica classica non è riuscita a spiegare, una volta ammessa la proporzionalità tra energia traslazionale e temperatura, è la variabilità del *calore specifico* con la temperatura.

La spiegazione data dalla teoria quantistica di questo fatto è legata alla discretizzazione della energia e di altre grandezze, quali il momento angolare, oltre che al principio di indeterminazione.

I diversi tipi di energia presenti su scala microscopica sono costituiti da *granuli* di natura e dimensione diversa. Pertanto, un dato aumento di energia macroscopica non è detto che riesca a produrre degli incrementi di energia microscopica maggiori del valore minimo necessario ad innescare una variazione. Potrebbe pertanto accadere che, al di sotto di certe temperature gli incrementi di energia interna riguardino solo un tipo di energia e che, invece, al di sopra di esse si attivino altre forme di energia determinando così un incremento nel valore del calore specifico. Ciò ci spiega l'andamento a salti evidenziato nel diagramma del calore specifico per l'idrogeno.

Se poi si tiene conto del fatto che il processo ha natura probabilistica avremo che, al crescere della temperatura, aumenterà il numero di molecole che *si avvalgono* di tali incrementi energetici e avremo pertanto un incremento di calore specifico di tipo graduale.



4.5.2 IL MODELLO QUANTISTICO

La *energia molecolare* di un gas biatomico può essere vista come la somma delle energie cinetiche dei suoi moti traslazionali, rotazionali e di quelli vibrazionali degli atomi all'interno della molecola:

$$\overline{\varepsilon} = \overline{\varepsilon}_{\text{tra}} + \overline{\varepsilon}_{\text{rot}} + \overline{\varepsilon}_{\text{vib}} = \frac{p^2}{2m_0} + \frac{L^2}{2I} + \overline{\varepsilon}_{\text{vib}}$$

dove p è la quantità di moto della molecola; L è il momento angolare della molecola; m_0 è la massa di riposo della molecola; I è il momento di inerzia della molecola

Qualsiasi cambiamento nella energia interna del gas si riduce ad un cambiamento di una di queste tre forme di energia. Ma, in base alla teoria quantistica, una variazione di temperatura non determina uguali cambiamenti in queste tre forme di energia.

Esamineremo separatamente i diversi effetti dei cambiamenti di energia sui corrispondenti cambiamenti di temperatura.

4.5.3 I CAMBIAMENTI DI ENERGIA TRASLAZIONALE

Per quanto riguarda la energia cinetica traslazionale i *granuli di energia* tradotti in unità di temperatura risultano essere molto piccoli, così piccoli da non dar luogo ad effetti quantistici osservabili. Per questa ragione i gas monoatomici che possiedono solamente energia traslazionale non sono influenzati da fenomeni di origine quantistica e presentano valori di calore specifico perfettamente spiegabile dalla teoria classica.



Una *variazione di energia traslazionale* si riduce ad un cambiamento nella quantità di moto della molecola, ma questo cambiamento non può essere inferiore della indeterminazione sulla quantità di moto prevista dal principio di indeterminazione.

Se inseriamo in questa relazione la indeterminazione sulle coordinate spaziali, assumendo come riferimento di massima il libero cammino medio $\Delta l \approx \lambda \approx 10^{-7}$ m, avremo:

$$\Delta p \approx \frac{\hbar}{\Delta l} \approx \frac{10^{-34}}{10^{-7}} \approx 10^{-27} \text{ kg}\cdot\text{m/s}$$

A questa indeterminazione corrisponde una indeterminazione nella energia traslazionale della molecola pari a:

$$\Delta \epsilon_{\text{tra}} \approx \frac{(p + \Delta p)^2}{2m_0} - \frac{p^2}{2m_0} \approx \frac{2p \Delta p + \Delta p^2}{2m_0} \geq \frac{3 \Delta p^2}{2m_0}$$

Alla indeterminazione sulla energia corrisponde una indeterminazione sulla temperatura ΔT_{tra} che può essere determinata dalla relazione:

$$\Delta \epsilon_{\text{tra}} = \frac{3}{2} k_B \Delta T_{\text{tra}}$$

e quindi:

$$\Delta T_{\text{tra}} \approx \frac{\Delta p^2}{m_0 k_B}$$

La massa della molecola di idrogeno è $m_0 \approx 2 \times 1.66 \times 10^{-27} \text{ kg} = 3.32 \times 10^{-27} \text{ kg}$. Pertanto:



$$\Delta T_{\text{tra}} \approx \frac{10^{-54}}{3.32 \times 10^{-27} \times 1.38 \times 10^{-23}} \approx 2 \times 10^{-5} \text{ K}$$

Il risultato trovato ci dice che *l'energia cinetica traslazionale può essere modificata, praticamente, da qualsiasi variazione di temperatura* e quindi, in questo caso, la teoria quantistica porta agli stessi risultati di quelli ottenuti dalla statistica classica.

4.5.4 I CAMBIAMENTI DI ENERGIA ROTAZIONALE

A differenza di quanto accade per la energia traslazionale, la energia rotazionale presenta dei *granuli molto più grossi*, corrispondenti a variazioni di temperatura e, conseguentemente, a temperature di innesco del fenomeno, molto più elevate. Ciò spiega la diversità di comportamento tra idrogeno ed ossigeno.

L'idrogeno si comporta come un gas perfetto a temperature nettamente inferiori alla temperatura di innesco delle variazioni di origine rotazionale e pertanto in una fascia di *bassa temperatura* si comporta come un gas monoatomico nonostante presenti già una struttura biatomica.



Invece l'ossigeno, alle temperature in cui inizia a comportarsi come un gas perfetto si trova già al di sopra della temperatura di innesco delle variazioni di origine rotazionale e pertanto presenta un valore di \mathcal{C}_V nella zona di $5/2 R$ valore tipico del gas dotato di 5 gradi di libertà.

Il *cambiamento nella energia cinetica rotazionale* si riduce ad un cambiamento del momento angolare. In meccanica quantistica si dimostra che il momento angolare può cambiare solo per multipli interi di \hbar .

Dalla discretizzazione dei cambiamenti di momento angolare si arriva a dimostrare che:

$$\Delta T_{\text{rot}} \approx \frac{\hbar^2}{I k_B}$$

Il momento di inerzia di una molecola di idrogeno può essere determinato grazie al modello a manubrio. La distanza l tra i due atomi vale $l \approx 0.74 \times 10^{-10}$ m; la massa dell'atomo è circa 1.67×10^{-27} kg e pertanto: $I_{\text{H}_2} = 2m r^2 \approx 5 \times 10^{-48}$ kg·m², dove $r = l/2$. Sostituendo si ha che il cambiamento minimo nella energia rotazionale si verifica per cambiamenti minimi di temperatura pari a:

$$\Delta T_{\text{rot}} \approx \frac{10^{-68}}{5 \times 10^{-48} \times 1.38 \times 10^{-23}} \approx 140 \text{ K}$$

Pertanto a temperature intorno ai 200 K la molecola di idrogeno può cambiare la sua energia rotazionale per urto e inizia a comportarsi secondo il modello classico che, per 5 gradi di libertà prevede $\mathcal{C}_V \approx \frac{5}{2} R$.

A temperature intorno ai 100 K solo una piccola porzione delle molecole, in accordo con la distribuzione maxwelliana delle velocità, possiede una energia sufficiente a cambiare per urto la propria energia. Quindi a questa temperatura si ha: $\frac{3}{2} R < \mathcal{C}_V < \frac{5}{2} R$. A temperature sotto gli 80 K la percentuale di molecole in grado di cambiare la loro energia rotazionale per urto è pressoché nulla e pertanto, al variare della temperatura, cambia solo la loro energia traslazionale. Pertanto a queste temperature il calore specifico dell'idrogeno coincide con quello dei gas monoatomici.

Il calore specifico dell'ossigeno ha un andamento completamente diverso. Infatti la massa della molecola di ossigeno è 16 volte quella dell'idrogeno mentre la distanza interatomica è $l \approx 1.2 \times 10^{-10}$ m. Di conseguenza, il momento di inerzia della molecola di ossigeno è circa 40 volte quello della molecola di idrogeno.

Dunque la variazione di temperatura di attivazione per l'ossigeno è un quarantesimo di quella per l'idrogeno cioè solo di 3K. Poiché la temperatura di ebollizione dell'ossigeno è di 90 K, nell'intervallo termico in cui l'ossigeno si può considerare come un gas perfetto, nei processi d'urto cambiano sia l'energia traslazionale, sia quella rotazionale e ciò si accorda con la teoria classica per i gas biatomici.

4.5.5 ESISTE ANCHE UNA ENERGIA DI TIPO VIBRAZIONALE

Rimane da spiegare come mai il calore specifico dell'ossigeno cambi con la temperatura pur partendo dal valore di $5/2 R$ e come mai sia stato lecito trascurare i moti di tipo vibrazionale che un qualunque sistema legato deve possedere. Nella trattazione precedente abbiamo trascurato il contributo della energia vibrazionale assumendo tacitamente che, alle temperature considerate, essa resti costante.

In effetti, come vedremo tra breve, la energia di tipo vibrazionale presenta valori di temperatura di attivazione molto elevati e superiori ai 1000 K per entrambi i gas. Per questa ragione solo a temperature piuttosto elevate si presenta un contributo di origine vibrazionale che presenta sia un aspetto cinetico sia un aspetto potenziale. Queste due energie si



attivano solo a temperature elevate e, a causa della distribuzione delle velocità molecolari si ha una gradualità nel loro modo di presentarsi che rende il comportamento della molecola biatomica analogo a quello di un sistema con 7 gradi di libertà.

Questo fatto fa crescere gradatamente il valore di \mathcal{C}_V sino a farlo tendere asintoticamente a $7/2 R$.

Usando la meccanica quantistica si ottiene che:

$$\Delta T_{\text{vib}} \approx \frac{2 h \nu}{3 k_B}$$

Si ottiene così per l'idrogeno $\Delta T_{\text{vib}} \approx 3800 \text{ K}$ e per l'ossigeno $\Delta T_{\text{vib}} \approx 1400 \text{ K}$.

Di conseguenza per temperature tra 1300 e 1500 K la energia vibrazionale dell'idrogeno cambia molto poco e quindi il calore specifico cambia più lentamente di quello dell'ossigeno.

Nella molecola d'ossigeno, d'altra parte, l'energia vibrazionale comincia a crescere a temperature inferiori. Già tra i 700 e i 900 K circa metà delle molecole possono cambiare la loro energia e, pertanto $\mathcal{C}_V \approx 3R$. Tale valore è superiore al valore classico $2.5 R$ per il gas biatomico. A temperature sui 1400 ÷ 1500 K pressoché tutte le molecole possono cambiare l'energia vibrazionale per urto.

Possiamo anche calcolare il limite cui tende il calore specifico dell'ossigeno. Nei processi di vibrazione cambiano sia l'energia potenziale, sia quella cinetica. Se supponiamo che questi cambiamenti siano uguali e valgano $1/2 k_B T$ otteniamo:

$$\overline{\epsilon_k} = \frac{7}{2} k_B T$$

Pertanto:

$$\mathcal{C}_V = \frac{7}{2} R \quad \mathcal{C}_p = \frac{9}{2} R \quad \gamma = \frac{9}{7} = 1.29$$

4.5.6 CONCLUDENDO

Possiamo concludere osservando che la meccanica quantistica è stata in grado di spiegarci molti aspetti del comportamento dei calori specifici dei gas biatomici. D'altra parte la fisica classica, che non è in grado di fornire tali spiegazioni, è stata però in grado di consentirci la determinazione dei corrispondenti valori limite.

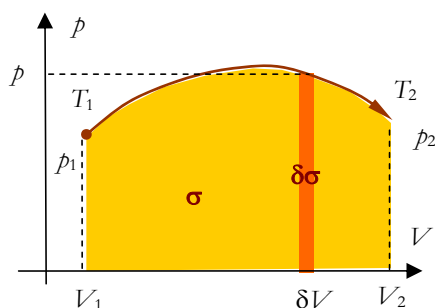
La trattazione è stata abbastanza faticosa per il numero elevato di equazioni coinvolte che non vanno assolutamente mandate a memoria. Si tratta invece di fissare bene i criteri utilizzati per la costruzione dei diversi *modelli di costituzione della materia*:

- si parte dal modello più semplice possibile e se ne accetta la validità finché un risultato sperimentale ben confermato non risulti in netto contrasto con la previsione del modello
- si costruisce un nuovo modello introducendo il minimo numero di ipotesi sensate e semplici e si cerca di dar conto del risultato precedente. Non è detto che questo processo abbia successo (è proprio quanto avviene con la teoria dei calori specifici). Infatti se si opera (come nel nostro caso) in un dominio di applicazione della teoria di

tipo nuovo (il mondo microscopico) può essere necessario introdurre oltre ad un modello più complesso, anche una nuova teoria.

4.6 Quesiti di fine capitolo

1. Ricerca di vero: a) Il lavoro in una trasformazione termodinamica si calcola sempre tramite $\Sigma p\delta V$ b) con il simbolo $\delta\mathcal{L}$ si intende il lavoro elementare compiuto dalle forze esterne che agiscono sul sistema c) quando si parla di gas in equilibrio si intende che le grandezze termodinamiche siano definite e abbiano lo stesso valore in tutti i punti d) nel diagramma pV il lavoro durante una trasformazione chiusa è positivo se il ciclo viene percorso in verso antiorario ⁶
2. Spiega perché quando un gas è in equilibrio il lavoro elementare vale sempre $\delta\mathcal{L} = p \delta V$ senza bisogno di riferirsi a cilindri e pistoni. ⁷
3. Cosa succede al lavoro di un sistema termodinamico se, anziché riferirsi al lavoro del sistema ci si riferisce a quello sul sistema? ⁸
4. In quale contesto non si riesce a calcolare il lavoro come somma dei lavori elementari? Cosa si fa in quel caso? ⁹
5. Spiega perché in un ciclo sugli assi p,V il lavoro è pari all'area del ciclo come nella figura qui a lato. ¹⁰
6. Spiega perché in una trasformazione ciclica il lavoro è positivo se il ciclo viene percorso in senso orario. ¹¹
7. Perché, per convenzione, nei sistemi termodinamici si considerano positivi i lavori compiuti e i calori assorbiti. ¹²
8. In base a quale considerazione si può affermare che la forza esercitata da un gas non è conservativa? ¹³
9. Alla luce del I principio come puoi affermare che il calore non è una funzione di stato?
10. Perché per rappresentare le quantità elementari di calore e lavoro si usa la δ e per l'energia interna si usa la d come in $dU = \delta Q - \delta\mathcal{L}$? Cosa si vuole sottolineare? ¹⁴
11. Come mai i calori specifici di un gas sono infiniti?



⁶ A) falsa in situazione di non equilibrio; tipica la espansione nel vuoto b) falsa per convenzione con \mathcal{L} si intende il lavoro delle forze del sistema c) vera d) falsa: è positivo se il verso è orario

⁷ La pressione è sempre ortogonale alla parete ed è la stessa in tutti i punti e i diversi lavori elementari sono $p\delta\sigma\delta h = p\delta V$

⁸ Si cambia il segno perché in situazione di equilibrio le forze del sistema e quelle sul sistema sono sempre uguali ed opposte

⁹ Quando la trasformazione non avviene come successione di stati di equilibrio. In quel caso si calcola il lavoro indirettamente tramite Q e ΔU

¹⁰ Vedi testo

¹¹ Le espansioni (lavoro positivo) avvengono a pressione più alta delle compressioni (lavoro negativo) e dunque il bilancio è positivo

¹² Perché si assume come modello di sistema il motore termico.

¹³ Se fosse conservativa il lavoro lungo una linea chiusa sarebbe nullo, invece è pari all'area delimitata dalla linea

¹⁴ Che il calore e il lavoro non sono funzioni di stato

12. Perché per i gas si utilizzano i calori specifici molari \mathcal{C} . Come sono definiti? Qual è la relazione con il calore specifico massico?
13. Spiega perché l'energia interna di un gas perfetto vale $\frac{3}{2} n_m R T$
14. Il legame tra k_B ed R quando si ragiona di energia.
15. Perché per calcolare rapidamente la variazione di energia di un gas si passa attraverso l'isocora? ¹⁵
16. Dimostra che $\mathcal{C}_V = \frac{3}{2} R$
17. Perché in una generica trasformazione termodinamica si ha sempre: $\mathcal{L} = n_m (\mathcal{C} - \mathcal{C}_V) \Delta T$? ¹⁶
18. Cos'è la bomba calorimetria e perché viene usata per quantificare i calori di reazione in ambito chimico? ¹⁷
19. Come si dimostra la relazione di Mayer $\mathcal{C}_p = \mathcal{C}_V + R$?
20. Perché nella isobara $\mathcal{L} = n R \Delta T$?
21. Perché $\mathcal{C}_p = \frac{5}{2} R$? Come spieghi fisicamente che il calore specifico a pressione costante è più grande di quello a volume costante? ¹⁸
22. Cos'è e quanto vale il coefficiente adiabatico?
23. Trova la relazione tra γ e \mathcal{C}_V
24. Le previsioni circa il valore di \mathcal{C}_V e \mathcal{C}_p sono confermate per tutti i gas? ¹⁹
25. Quanto vale il lavoro in una trasformazione isoterma? Dimostra la relazione.
26. Perché in una trasformazione isoterma si ha sempre uguaglianza tra calore e lavoro?
27. Come mai in una trasformazione adiabatica $\mathcal{L}_{ad} = n_m \mathcal{C}_V \Delta T$?
28. Cosa afferma l'equazione di Poisson e quando la si applica?
29. Perché la curva di una espansione adiabatica sta sotto l'isoterma che parte dallo stesso punto? ²⁰
30. Come si passa da $pV^\gamma = costante$ alle altre espressioni contenenti p e T oppure V e T ?
31. Usando il calcolo differenziale dimostra l'equazione di Poisson.
32. Qual è la definizione di trasformazione politropica?

¹⁵ Perché la variazione di energia interna dipende solo dalla variazione di temperatura e nella isocora $\Delta U = Q$

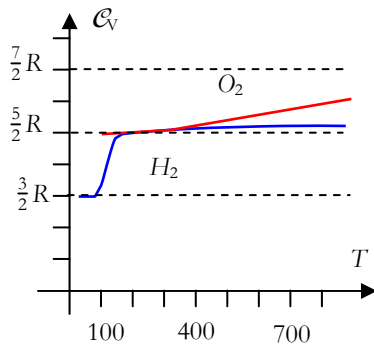
¹⁶ Perché $Q = n_m \mathcal{C} \Delta T$ mentre $n_m \mathcal{C}_V \Delta T$ è la variazione di energia interna

¹⁷ E' un calorimetro a volume costante. Operando a volume costante la variazione di energia interna (calore di reazione) non produce lavoro e viene tutta misurata dal calorimetro.

¹⁸ Il calore fornito serve in parte a compiere lavoro e dunque a parità di calore si ha un minor incremento di temperatura.

¹⁹ No, sono confermati solo per i gas monoatomici

²⁰ Perché nella adiabatica il lavoro è compiuto a spese della energia interna e dunque il gas si raffredda dando luogo, a parità di volume a pressioni di valore inferiore.



33. Se in una trasformazione l'equazione è $pV^\alpha = \text{costante}$ quanto vale il calore specifico molare?
34. Operando sui diagrammi cerca di dimostrare direttamente che una trasformazione che ha come diagramma una retta passante per l'origine è politropica; in quel caso quanto vale il calore specifico molare? ²¹
35. Riassumi le anomalie nell'andamento del calore specifico dell'idrogeno. ²²
36. Riassumi le anomalie nell'andamento del calore specifico dell'ossigeno. ²³
37. Qual è l'anomalia nel calore specifico dei gas che nessun modello meccanicista potrà mai sanare? ²⁴
38. Cosa si intende con il termine gradi di libertà? ²⁵
39. Cosa sostiene il principio di equipartizione dell'energia?
40. Un manubrio quanti gradi di libertà possiede? ²⁶
41. Perché un corpo rigido ha 6 gradi di libertà?
42. Oltre alle energie cinetiche traslazionali del centro di massa e rotazionali quali altre forme di energia bisogna prendere in esame nel caso di una molecola? ²⁷
43. Riassumi schematicamente gli elementi essenziali del ragionamento di Maxwell sui gradi di libertà e l'equipartizione dell'energia.
44. Quali sono le 4 anomalie sui calori specifici che la teoria classica non riesce a spiegare.
45. Cosa significa l'equazione $\overline{\varepsilon} = \overline{\varepsilon}_{\text{tra}} + \overline{\varepsilon}_{\text{rot}} + \overline{\varepsilon}_{\text{vib}}$ presente nel testo?
46. La teoria quantistica come spiega il fatto che talune energie si attivino solo a partire da certe temperature e che comunque il processo di attivazione sia di tipo graduale? ²⁸

²¹ Se p e V sono proporzionali (retta) è facile sia determinare il lavoro sia le variazioni di temperatura (energia interna). Si trova Q e da lì si trova il calore specifico. Fare il calcolo.

²² La partenza da $3/2 R$, la rapida crescita verso $5/2 R$ e la successiva lenta crescita verso $7/2 R$. Fare mente locale sulle temperature significative

²³ Parte da $5/2 R$ e dopo un tratto quasi pianeggiante inizia una crescita significativa verso $7/2 R$. Fare mente locale sulle temperature significative

²⁴ La gradualità nei processi di variazione che sta ad indicare comportamenti di tipo intrinsecamente probabilistico.

²⁵ In fisica questa parola è utilizzata con due significati diversi, ma equivalenti: a) numero di variabili indipendenti necessarie per descrivere lo stato b) numero di movimenti indipendenti che possono essere svolti dal corpo

²⁶ Cinque: le tre coordinate del centro di massa e i due angoli che descrivono rotazioni nello spazio secondo assi ortogonali a quelli della congiungente le due masse

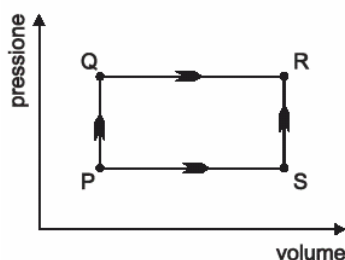
²⁷ Le due energie vibrazionali tipiche dei legami (cinetica e potenziale)

²⁸ I granuli di energia corrispondono a temperature equivalenti. Se per esempio un granulo corrisponde a 100 K è evidente che sotto i 100 K quel tipo di energia non risulta rilevante. Il processo è graduale per ragioni di tipo probabilistico.

47. Quanto incidono i granuli di energia traslazionale sulle anomalie? Qual è la legge a cui si fa riferimento?
48. I granuli di energia rotazionale a quale grandezza fisica e a quale legge fanno riferimento? ²⁹
49. Perché il calore specifico dell'ossigeno indica a qualunque temperatura un contributo di energia rotazionale mentre ciò non accade per l'idrogeno?
50. Per quanto riguarda l'energia vibrazionale cosa si può affermare, per confronto tra idrogeno ed ossigeno? Fai riferimento a come sia diversa la rapidità con cui il calore specifico tende a $7/2 R$ e alla motivazione di ciò.

²⁹ Alla quantizzazione del momento angolare

4.7 Quesiti dalle Olimpiadi della fisica



1. Una data massa di gas subisce la trasformazione rappresentata in figura in cui variano pressione e volume. Se il gas passa dallo stato P allo stato R seguendo le trasformazioni PQ e QR, assorbe 8 J di calore e compie un lavoro di 3 J. Se invece il passaggio di stato avviene secondo le trasformazioni PS e SR, il gas compie il lavoro di 1J. In questo secondo caso il gas ... (I livello 1996)

- A ...cede 4 J di calore
- B ...assorbe 6 J di calore
- C ...assorbe 8 J di calore
- D ...assorbe 10 J di calore
- E ...cede 12 J di calore

2. La variazione di energia interna di un gas, ΔU , è data dalla relazione $\Delta U = Q - W$ dove Q rappresenta l'energia fornita al gas per riscaldamento e W è il lavoro fatto dal gas. Quale delle seguenti affermazioni è corretta per un gas perfetto? 1) $\Delta U = -W$ se il gas si espande adiabaticamente. 2) $\Delta U = Q$ se il gas è riscaldato a volume costante. 3) $\Delta U = 0$ se il gas si espande a temperatura costante. ... (I livello 1998)

- A ...Sono tutte corrette
- B ...Solamente la 1 e la 2 sono corrette
- C ...Solamente la 2 e la 3 sono corrette
- D ...Solamente la 1 è corretta
- E ...Solamente la 3 è corretta

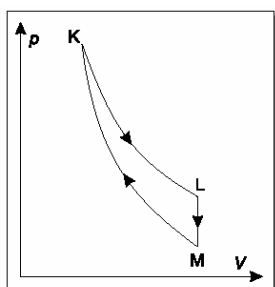
3. Una mole di gas perfetto alla temperatura assoluta T viene raffreddata con una trasformazione isocora finché la pressione p scende al valore p/k . Successivamente, con un'isobara, il gas viene riportato alla temperatura iniziale. La quantità di calore complessivamente scambiato dal gas nel processo è:³⁰

- A ... kRT
- B ... RT/k
- C ... $(1 - 1/k)RT$
- D ... $(k - 1)RT$
- E ... $[k / (k - 1)]RT$

4. L'energia interna di una quantità fissata, cioè a massa costante, di un dato gas perfetto dipende...(I livello 2002)

- A ... dalla pressione, ma non dal volume o dalla temperatura
- B ... dalla temperatura, ma non dalla pressione o dal volume
- C ... dal volume, ma non dalla pressione o dalla temperatura
- D ... dalla pressione e dalla temperatura, ma non dal volume
- E ... dal volume e dalla temperatura, ma non dalla pressione

5. Una data massa di gas perfetto esegue il ciclo mostrato in figura, dove KL è un'isoterma e MK è un'adiabatica. Quali delle seguenti affermazioni sono corrette? 1 - Il gas compie lavoro nella trasforma-



³⁰ Tracciare il diagramma della trasformazione. Durante il processo non cambia la temperatura (energia interna) e dunque $Q = L =$ area del rettangolo di altezza p/k e base ΔV . Per trovare ΔV osserviamo che $pV_1 = \frac{p}{k} V_2 = RT$ e dunque $\Delta V = \frac{RT(k-1)}{p}$

dunque: $Q = \frac{p}{k} \frac{RT(k-1)}{p} = \frac{RT(k-1)}{k}$

zione LM. 2 – La temperatura dello stato K è maggiore di quella dello stato L. 3 – La temperatura dello stato K è maggiore di quella dello stato M. ... (I livello 2003)

- A ... Tutte e tre B ... Solo la 1 e la 2
 C ... Solo la 2 e la 3 D ... Solo la 1 **E** ... Solo la 3

6. Q_1 è l'aumento di energia interna di una mole di gas, che inizialmente si trova alla temperatura assoluta T , pressione p , volume V , quando la sua temperatura subisce l'incremento di $1K$ a pressione costante. Se la stessa variazione di temperatura avvenisse a volume costante, l'energia interna aumenterebbe del valore Q_2 pari a ... (I livello 2003) ³¹

- A** ... Q_1 B ... $Q_1 + pT$ C ... $Q_1 - pV/T$
 D ... $Q_1 - pV/T$ E ... $Q_1 + pV/T$

7. Un recipiente cilindrico, chiuso in alto da un pistone mobile, contiene una determinata quantità di un gas perfetto. Del calore viene fornito al gas, causando la sua espansione e la salita del pistone. Se tutto il calore fornito è stato convertito in lavoro necessario a sollevare il pistone, allora : (I livello 2004)

- A l'energia interna del gas decresce e la temperatura cresce.
 B l'energia interna del gas cresce e la temperatura cresce.
 C l'energia interna del gas rimane inalterata e la temperatura cresce.
D l'energia interna del gas rimane inalterata e la temperatura rimane inalterata.
 E l'energia interna del gas cresce e la temperatura rimane inalterata.

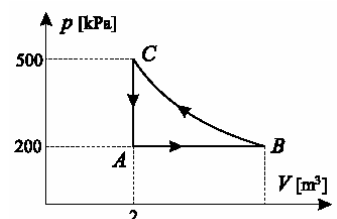
8. Un recipiente rigido, di volume pari a $0.008m^3$, contiene gas perfetto monoatomico. Se viene fornita al sistema una quantità di calore pari a $40 J$, di quanto aumenterà la pressione del gas? (I livello 2005) ³²

- A ... $5Pa$ B ... $320Pa$ C ... $1600Pa$
D ... $3333Pa$ E ... $5000Pa$

9. Se un gas monoatomico subisce un'espansione reversibile raddoppiando il suo volume in modo isotermico compie un lavoro W_i . Se invece subisce un'espansione adiabatica reversibile, raddoppiando il suo volume a partire dalle stesse condizioni iniziali, il gas compie un lavoro W_a . Quale affermazione è corretta? (I livello 2005)

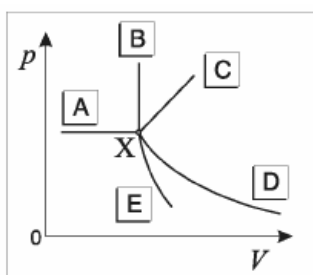
- A ... $W_i = W_a$ B ... $0 = W_i < W_a$
 C ... $0 < W_i < W_a$ D ... $0 = W_a < W_i$
E $0 < W_a < W_i$

10. Una certa quantità di gas perfetto esegue il ciclo reversibile mostrato in figura, in cui la trasformazione BC è un'isoterma. Il lavoro sviluppato dal gas in un ciclo ha un valore prossimo a ... (I livello 2005) ³³



³¹ Pieno di distrattori e di simboli fuorvianti. Se c'è la stessa variazione di temperatura c'è anche la stessa variazione di energia interna.

³² È un'isocora e dunque $\Delta p V = n R \Delta T$. E' un gas perfetto monoatomico e dunque $\Delta U = 40 J = 3/2 n R \Delta T$. Si ricava $n R \Delta T = 80/3 J$ e $\Delta p = 80/3 / (0.008) = 3333 Pa$

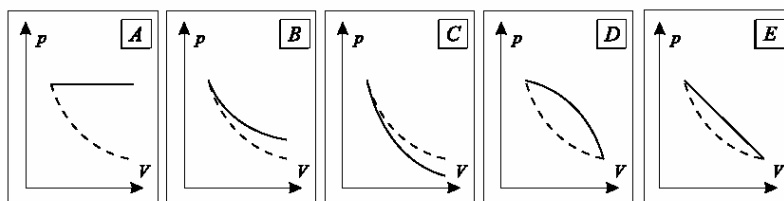


A ... 600 kJ B ... 300 kJ C ... 0
D ... -300 kJ E ... -600 kJ

11. Un gas si trova in uno stato di equilibrio che è rappresentato dal punto X nel diagramma (p, V) rappresentato in figura. Quale delle cinque curve rappresenta un processo in cui quel gas non compie lavoro sull'ambiente circostante né viene fatto lavoro su di esso?... (I livello 2007)

A **B** C D E

12. Nei diagrammi (V,p) mostrati qui sotto, la curva tratteggiata rappresenta una trasformazione isoterma di un gas perfetto. Quale tra le linee a tratto pieno rappresenta una trasformazione adiabatica reversibile? ... (I livello 2008)³⁴



A B **C** D E

13. Di due oggetti si conoscono solo le rispettive temperature, che sono diverse. Con queste sole informazioni si può dedurre: ... (I livello 2008)³⁵

- A ...l'energia interna di ciascun oggetto
- B ...quanto calore può essere trasmesso da un oggetto all'altro
- C** ...se ci sarà uno scambio di calore quando gli oggetti sono messi in contatto termico
- D ...l'energia termica di ciascun oggetto
- E ...la temperatura di equilibrio cui pervengono i due oggetti messi in contatto termico

14. Quale dei seguenti processi descrive una trasformazione isoterma reversibile di un gas perfetto? ... (I livello 2014)

- A ... La pressione decresce lentamente, il volume cresce lentamente e non c'è scambio di calore.
- B ... Il volume rimane costante e il sistema assorbe calore.
- C ... Il volume diminuisce bruscamente e il sistema cede calore.
- D** ... La pressione diminuisce lentamente, il volume cresce lentamente e il sistema assorbe calore.
- E ... La pressione rimane costante e il sistema cede calore.

³³ Poiché si tratta di fare una stima approssimata non occorre scomodare i logaritmi per il calcolo del lavoro della isoterma. Basta fare una stima dell'area. Il lavoro è negativo (rotazione antioraria), il volume finale si trova dalla legge di Boyle $500 \cdot 2 = 200 \cdot x$ da cui $x = 5$ e dunque $\Delta V = 3$ m. L'area del ciclo è un po' meno della metà dell'area del rettangolo che vale 450 e dunque la risposta corretta è la D.

³⁴ Nella adiabatica si ha diminuzione di energia interna (il gas lavora a spese della energia interna), la temperatura deve diminuire e con essa la pressione rispetto alla isoterma corrispondente

³⁵ Essendo a temperatura diversa ci sarà uno scambio termico in caso di contatto. Per le altre ipotesi bisogna avere conoscenza delle caratteristiche dei corpi

4.8 Problemi di fine capitolo

In questa sezione vengono affrontati, prendendo spunto dalle trasformazioni coinvolte, anche alcuni problemi sui cicli termodinamici. L'argomento sarà poi ripreso e approfondito nel capitolo dedicato al II principio della termodinamica.

1. Applichiamo il primo principio ad una trasformazione isobarica

Esercizio: Un cilindro contiene 20 g di azoto compresso da un pistone. La temperatura del gas è di 17°C. Il gas viene riscaldato e lasciato espandere isobaricamente fino a raggiungere la temperatura di 250°C. Supponendo di trascurare la capacità termica del cilindro si chiede di determinare: il lavoro compiuto dal gas e il calore fornito. Si assuma per l'azoto il calore specifico molare a pressione costante $\mathcal{C}_p = 29.1 \text{ J}/(\text{K}\cdot\text{mol})$ e un valore di coefficiente adiabatico $\gamma = 1.40$



Il lavoro compiuto durante una trasformazione isobara di un gas perfetto vale:

$$\mathcal{L} = p \Delta V = n_m R \Delta T$$

Basta pertanto determinare il numero di moli per trovare il lavoro:

$$n_m = \frac{m \times 10^3}{\mu} = \frac{20 \times 10^{-3} \times 10^3}{2 \times 14.0} \approx 0.714 \text{ moli}^{(36)}$$

$$\mathcal{L} = n_m R \Delta T = 0.714 \times 8.314 \times (250 - 17) = 1.38 \times 10^3 \text{ J}^{(37)}$$

Per il calore fornito occorre determinare preventivamente la variazione di energia interna e, successivamente, applicare il I principio della termodinamica.

Come si è osservato al termine del paragrafo dedicato alle isocore

$$\Delta U = n_m \mathcal{C}_V \Delta T$$

e per calcolare \mathcal{C}_V possiamo utilizzare il coefficiente adiabatico $\mathcal{C}_p = \gamma \mathcal{C}_V$

Avremo così:

$$\Delta U = n_m \mathcal{C}_V \Delta T = n_m \frac{\mathcal{C}_p}{\gamma} \Delta T = 0.714 \times \frac{29.1}{1.40} \times 233 = 3.46 \times 10^3 \text{ J}$$

$$Q = \Delta U + \mathcal{L} = (1.38 + 3.46) \times 10^3 \text{ J} = 4.84 \times 10^3 \text{ J}$$



2. Una trasformazione di tipo lineare

Esercizio: Un gas perfetto monoatomico si espande secondo una relazione di tipo lineare dallo stato (p_1, V_1) allo stato (p_2, V_2) . Determinare le relazioni che forniscono il lavoro compiuto, la variazione di energia interna e il calore fornito.



Il lavoro compiuto è dato dall'area del trapezio sotteso alla trasformazione, pertanto:

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2} (p_1 + p_2) \Delta V = \frac{1}{2} (p_2 V_2 + p_1 V_2 - p_1 V_1 - p_2 V_1)$$

Per determinare ΔU si usa la relazione che associa le variazioni di energia interna a quelle di temperatura $\Delta U = n_m \mathcal{C}_V \Delta T$ e si sfrutta l'equazione dei gas perfetti per trovare ΔT .

³⁶ Si ricordi che l'azoto ha una molecola biatomica

³⁷ La differenza di temperatura ha lo stesso valore sia in K che in °C.

In effetti:

$$\Delta T = T_2 - T_1 = \frac{p_2 V_2}{R n_m} - \frac{p_1 V_1}{R n_m}$$

e dunque:

$$\Delta U = n_m c_V \Delta T = n_m \frac{3}{2} R \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{R n_m} = \frac{3}{2} (p_2 V_2 - p_1 V_1) \quad (38)$$

Il calore fornito è dato dalla somma delle due quantità trovate:

$$Q = \mathcal{L} + \Delta U = \frac{1}{2} (p_2 V_2 + p_1 V_2 - p_1 V_1 - p_2 V_1) + \frac{3}{2} (p_2 V_2 - p_1 V_1) = 2 (p_2 V_2 - p_1 V_1) + \frac{1}{2} (p_1 V_2 - p_2 V_1)$$

☺

3. Un esempio di trasformazione adiabatica

Esercizio: Una massa d'aria alla pressione atmosferica occupa un volume di 2.00 m³. Il gas viene compresso adiabaticamente sino ad 1/4 del suo volume iniziale. Determinare la pressione finale e confrontarla con quella che si determinerebbe in una compressione isoterma. Determinare quindi il lavoro compiuto nei due casi. Si assuma per l'aria un coefficiente adiabatico pari a 1.40.

☹

Per rispondere alla prima domanda basta utilizzare la equazione di Poisson: $p V^\gamma =$ costante e poiché $\frac{V_1}{V_2} = 4$ si ha che $\frac{p_2}{p_1} = 4^\gamma$ con $\gamma \approx 1.40$ pertanto $p_2 = p_1 \times 4^\gamma = 1.01 \times 10^5 \times 4^{1.40} \approx 7.03 \times 10^5$ Pa

Se la trasformazione fosse isoterma sarebbe $p V =$ costante e pertanto: $\frac{p_2}{p_1} = 4$

Nel caso della compressione adiabatica il lavoro è negativo e corrisponde alla variazione (cambiata di segno) di energia interna.

$$\Delta U = n_m c_V \Delta T = n_m c_V \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{R n_m} = \frac{c_V}{R} (p_2 V_2 - p_1 V_1)$$

Ma poiché $c_p - c_V = R$ dividendo per c_V e ricordando che il coefficiente adiabatico è il rapporto dei due calori specifici si ottiene $\frac{c_V}{R}; \gamma - 1 = \frac{R}{c_V}$

$$\mathcal{L} = -\Delta U = -\frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{\gamma - 1} = -\frac{7.03 \times 10^5 \times 0.50 - 1.01 \times 10^5 \times 2.00}{0.40} =$$

$$\mathcal{L} = -3.74 \times 10^5 \text{ J}$$

Nel caso della compressione isoterma il lavoro è dato dalla relazione

$$\mathcal{L}_T = p_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = 1.01 \times 10^5 \times 2.00 \times \ln \frac{1}{4} = -2.8 \times 10^5 \text{ J}$$

☺

³⁸ Si ricordi che, per il gas perfetto monoatomico si ha: $c_V = \frac{3}{2} R$

4. Calcolo del lavoro in una trasformazione adiabatica

Esercizio: Una trasformazione adiabatica di un gas perfetto ha origine nel punto iniziale (p_1, V_1, T_1) mentre il volume finale vale V_2 . Quanto vale il lavoro?

☹

In una trasformazione adiabatica il calore scambiato è nullo ($Q = 0$) pertanto il lavoro $\mathcal{L} = -\Delta U$.

La variazione di energia interna dipende dalla variazione di temperatura e vale

$$\Delta U = n_m c_v \Delta T \text{ dove } n_m = \frac{p_1 V_1}{R T_1}$$

Si tratta di calcolare la temperatura T_2 e per farlo basta tener conto simultaneamente della equazione di Poisson e della equazione del gas perfetto per eliminare la pressione e far comparire la temperatura.

In effetti da $pV^\gamma = \text{cost}$ e $p = \frac{n_m R T}{V}$ si ha $T V^{\gamma-1} = \text{cost}$ e pertanto

$$T_2 = T_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1}$$

Riassumendo i risultati trovati:

$$\mathcal{L} = -\Delta U = -n_m c_v \Delta T = n_m c_v (T_1 - T_2) = n_m c_v T_1 \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right]$$

☺

5. Calcolo del lavoro in un ciclo di 3 trasformazioni

Esercizio: Una trasformazione ciclica è composta da una espansione isoterma seguita da una compressione isobara e da un successivo riscaldamento isocoro. Sono noti il punto di partenza (p_1, V_1, T_1) , il rapporto

di compressione $\alpha = \frac{p_1}{p_2}$ e il calore specifico molare c_v del gas perfetto.

Si chiede di determinare il lavoro compiuto durante il ciclo (calcolando i lavori delle trasformazioni componenti) dimostrando che esso vale:

$$\mathcal{L} = p_1 V_1 \left(\ln \alpha + \frac{1}{\alpha} - 1 \right)$$

☹

Durante l'espansione isoterma $\frac{p_1}{p_2} = \frac{V_2}{V_1}$ mentre il lavoro vale

$$\mathcal{L}_T = n_m R T_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = p_1 V_1 \ln \alpha.$$

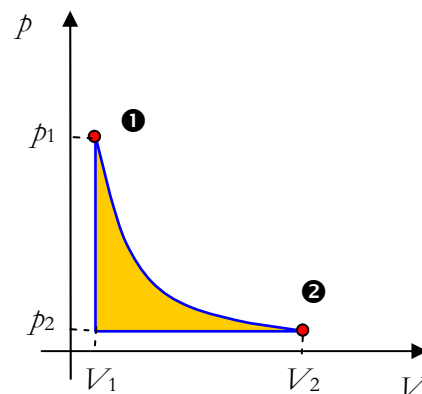
A questo punto si ha la compressione isobara da V_2 a V_1 mentre $p = p_2$ e il lavoro negativo, pari all'area vale

$$\mathcal{L}_p = p_2 (V_1 - V_2) = \frac{p_1}{\alpha} V_1 (1 - \alpha) = p_1 V_1 \left(\frac{1}{\alpha} - 1 \right).$$

Pertanto il valore complessivo del lavoro compiuto (non si compie lavoro nel corso dell'isocora) è pari a

$$\mathcal{L} = p_1 V_1 \ln \alpha + p_1 V_1 \left(\frac{1}{\alpha} - 1 \right) = p_1 V_1 \left(\ln \alpha + \frac{1}{\alpha} - 1 \right)$$

☺



6. Energia e gradi di libertà

Esercizio: Un gas, costituito da molecole N-atomiche, si trova ad una temperatura T in corrispondenza della quale risultano attivi tutti i gradi di libertà (traslazionali, rotazionali e vibrazionale). Trovare la energia media delle molecole di tale gas specificando i diversi contributi. Discutere separatamente il caso della molecola con struttura tridimensionale da quella con struttura lineare.

⊗

La energia traslazionale $\overline{\varepsilon_{tra}}$ corrisponde sempre a tre gradi di libertà (le coordinate del centro di massa) e pertanto: $\overline{\varepsilon_{tra}} = \frac{3}{2} k_B T$.

La energia rotazionale, assimilando la molecola ad un corpo rigido (6 gradi di libertà di cui 3 di rotazione) vale $\overline{\varepsilon_{rot}} = \frac{3}{2} k_B T$.

La energia vibrazionale, corrisponde a $3N - 6$ gradi di libertà perché le N molecole hanno $3N$ gradi di libertà ma sono vincolate dalla struttura (bisogna sottrarre i 6 gradi di libertà del corpo rigido); inoltre le energie vibrazionale sono sia cinetiche sia potenziali $\overline{\varepsilon_{rot}} = (3N - 6) k_B T$.

In totale la energia media è: $\overline{\varepsilon} = [3 + (3N - 6)] k_B T = (3N - 3) k_B T$

Se la molecola ha una struttura di tipo lineare i gradi di libertà di rotazione passano da 3 a 2 e quelli di vibrazione da $3N - 6$ a $3N - 5$.

In totale la energia media è: $\overline{\varepsilon} = [5/2 + (3N - 5)] k_B T = (3N - 5/2) k_B T$

⊙

7. Calori specifici e gradi di libertà e molecole complesse

Esercizio: Un gas, costituito da molecole N-atomiche, si trova ad una temperatura T in corrispondenza della quale risultano attivi tutti i gradi di libertà (traslazionali, rotazionali e vibrazionale).

Utilizzando i risultati dell'esercizio precedente trovare il calore specifico molare a volume costante e l'esponente adiabatico nelle ipotesi:

- di molecola biatomica
- di molecola N-atomica lineare
- di molecola N-atomica con struttura reticolare

⊗

La molecola biatomica ha 3 gradi traslazionali, 2 rotazionali e le 2 energie vibrazionali. Dunque $\mathcal{C}_V = 7/2 R$, $\mathcal{C}_p = \mathcal{C}_V + R = 9/2 R$, mentre $\gamma = \mathcal{C}_p / \mathcal{C}_V = 9/7$

Nel caso della molecola lineare: $\mathcal{C}_V = (3N - 5/2) R$

$\mathcal{C}_p = \mathcal{C}_V + R = (3N - 5/2 + 1) R = (3N - 3/2) R$, mentre $\gamma = \mathcal{C}_p / \mathcal{C}_V = \frac{6N - 3}{6N - 5}$

Nel caso della molecola con struttura reticolare: $\mathcal{C}_V = (3N - 3) R$

$\mathcal{C}_p = \mathcal{C}_V + R = (3N - 3 + 1) R = (3N - 2) R$, mentre $\gamma = \mathcal{C}_p / \mathcal{C}_V = \frac{3N - 2}{3N - 3}$

⊙

8. Esponente adiabatico di una miscela

Esercizio: Determinare l'esponente adiabatico di una miscela costituita da N_1 molecole di un gas monoatomico e da N_2 molecole di un gas con molecola biatomica rigida (manubrio).

⊗

9. Lavoro ed energia interna durante una espansione lineare

Esercizio: un gas monoatomico subisce la espansione rappresentata dal diagramma qui a fianco. Calcolare il lavoro compiuto dal gas, la sua variazione di energia interna e il calore che gli è stato ceduto.

Calcolare il calore specifico relativo a questa trasformazione e confrontarlo con quelli a volume costante a e a pressione costante. ³⁹

⊗

10. Espansione adiabatica del neon

Esercizio: del Neon si trova alla pressione $p = 2.0 \cdot 10^5$ Pa e occupa un volume $V = 0.4$ m³. Il gas viene fatto espandere adiabaticamente sino a triplicare il volume iniziale. Determinare la pressione finale e confrontare tale valore con quello che si determinerebbe durante una espansione isoterma. In quale trasformazione viene compiuto più lavoro? ⁴⁰

⊗

11. Compressione adiabatica dell'aria

Esercizio: Determinare il rapporto di compressione dell'aria a seguito di una compressione adiabatica che porta la sua temperatura da 15°C a 700°C. ⁴¹

⊗

12. Attivazione della energia rotazionale nell'azoto

Esercizio: in una molecola di azoto la distanza tra i due atomi vale $r = 1.094 \cdot 10^{-10}$ m. Determinare il momento di inerzia della molecola e la temperatura a cui, per effetto delle collisioni intermolecolari, si attiva la energia rotazionale.

Sapendo inoltre che la frequenza di risonanza per la molecola di azoto è $\nu = 4.4 \cdot 10^{14}$ rad/s determinare la temperatura di attivazione delle energie vibrazionali. ⁴²

⊗

13. Determinazione del numero di atomi di una molecola dalle variazioni del coefficiente adiabatico

Esercizio: Da quanti atomi è composta una molecola sapendo che il valore del coefficiente adiabatico varia del 20% quando i gradi di libertà legati alle energie vibrazionali risultano congelati?

⊗

³⁹ $\mathcal{L} = 1.8 \cdot 10^5$ J $\Delta U = 4.8 \cdot 10^5$ J $Q = 6.6 \cdot 10^5$ J $\mathcal{C} = 1.71$ kJ/(kmol K)

⁴⁰ $p' = 3.2 \cdot 10^4$ Pa $p'' = 6.7 \cdot 10^4$ Pa

⁴¹ $V_1/V_2 = 21$

⁴² $I = 1.4 \cdot 10^{-46}$ kg m² $T' = 6$ K $T'' = 2.2 \cdot 10^3$ K

14. Elio: bilancio energetico di una trasformazione - Olimpiadi II livello 2013

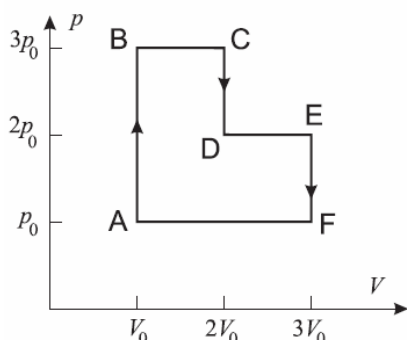
Esercizio: Un cilindro con pistone a tenuta contiene 2 mol di elio alla temperatura di 100°C. Il sistema subisce una trasformazione nella quale assorbe $2 \cdot 10^4$ J di calore. Al termine la temperatura del gas è di 1000°C. In questo intervallo di temperatura, l'elio può essere considerato, con ottima approssimazione, un gas ideale.

Determinare l'eventuale scambio di energia con l'ambiente, avvenuto sotto forma di lavoro meccanico. ⁴³

15. Ciclo di un motore termico - Olimpiadi II livello 2013

Esercizio: Un motore termico effettua il ciclo termodinamico mostrato nel piano cartesiano V, p in figura, costituito da trasformazioni quasi-stazionarie.

Il fluido del motore è costituito da n moli di un gas perfetto monoatomico.



1. Giustificando le risposte, dire:
 - a) In quali trasformazioni il gas compie lavoro e in quali lo riceve.
 - b) In quali trasformazioni il gas si riscalda e in quali si raffredda.
 - c) In quali trasformazioni l'energia interna del gas aumenta e in quali diminuisce.
 - d) In quali trasformazioni il gas assorbe calore e in quali lo cede.
2. Calcolare il rendimento del motore.

Si ponga adesso $p_0 = 1 \cdot 10^5$ Pa e $V_0 = 0.02$ m³, $n = 1$ mol.

3. Calcolare la temperatura più bassa T_b e quella più alta T_a raggiunte dal fluido durante il ciclo e individuare in quali stati il sistema raggiunge questi valori.
4. Determinare il rendimento di un motore che esegue un ciclo di Carnot tra le due temperature trovate nella domanda precedente.

⊗

Soluzione proposta dal comitato organizzatore

1. Parte teorica
 - a) Il gas trasferisce energia all'ambiente sotto forma di lavoro nelle espansioni, mentre ne riceve nelle compressioni. Di conseguenza compie lavoro nelle trasformazioni BC e DE, e ne assorbe nella compressione FA. Nelle trasformazioni a volume costante non c'è scambio di energia sotto forma di lavoro.
 - b) Dall'equazione di stato dei gas perfetti si ricava facilmente che, a volume costante, la temperatura è direttamente proporzionale alla pressione, mentre a pressione costante è direttamente proporzionale al volume. Di conseguenza la temperatura aumenta nell'isocora AB e nell'espansione isobara BC, diminuisce nell'isocora CD, aumenta di nuovo nella seconda espansione isobara DE e diminuisce di nuovo nell'isocora EF e nella compressione isobara FA.
 - c) Una delle caratteristiche che contraddistinguono i sistemi costituiti da gas perfetti – e solo questi – è il fatto che l'energia interna dipende soltanto

⁴³ $\mathcal{L} = -2.4 \cdot 10^3$ J

dalla temperatura. Di conseguenza l'energia interna aumenta quando aumenta la temperatura, e viceversa.

- d) Nelle trasformazioni isocore $Q = n C_V \Delta T$, in quelle isobare $Q = n C_p \Delta T$. Ne segue che Q è positivo (il che corrisponde ad un trasferimento di energia dall'ambiente al sistema) nelle trasformazioni in cui ΔT è positivo: AB, BC, DE, e negativo nelle altre tre.

2. Il rendimento η è definito come $\eta = \mathcal{L}_c / Q_{as}$, dove \mathcal{L}_c è il lavoro complessivamente scambiato tra sistema e ambiente in tutto il ciclo, mentre Q_{as} è il calore che il sistema assorbe dall'ambiente. \mathcal{L}_c si può determinare come area racchiusa dal ciclo e vale $\mathcal{L}_c = 3 p_0 V_0$.

In base a quanto visto nel Quesito 1, ricordando che, per un gas perfetto monoatomico, i calori molari risultano rispettivamente $C_V = (3/2)R$ e $C_p = (5/2)R$, abbiamo:

$$Q_{as} = Q_{AB} + Q_{BC} + Q_{DE} = n C_V \Delta T_{AB} + n C_p \Delta T_{BC} + n C_p \Delta T_{DE} =$$

$$= 3/2 n R \Delta T_{AB} + 5/2 n R \Delta T_{BC} + 5/2 n R \Delta T_{DE}$$

Dall'equazione di stato dei gas perfetti si ricava facilmente che, a volume costante, si ha $V \Delta p = n R \Delta T$, mentre a pressione costante risulta $p \Delta V = n R \Delta T$. Di conseguenza:

$$Q_{as} = 3/2 V_0 \cdot 2p_0 + 5/3 V_0 \cdot 3p_0 + 5/2 V_0 \cdot 2p_0 = 31/2 p_0 V_0$$

$$\text{Il rendimento risulta quindi } \eta = \frac{\mathcal{L}_c}{Q_{as}} = 6/31 = 19\%$$

3. Da quanto visto nel Quesito 1, si deduce che la temperatura più bassa viene raggiunta nello stato A, e vale: $T_b = T_A = \frac{p_0 V_0}{n R} = 241K$.

La temperatura più alta viene raggiunta negli stati C ed E (si verifica facilmente che la temperatura in questi due stati è identica) e vale:

$$T_a = T_C = T_E = \frac{6 p_0 V_0}{n R} = 1444K$$

4. Il rendimento di una macchina che funziona secondo il ciclo di Carnot tra le due temperature precedenti vale: $\eta_C = 1 - \frac{T_b}{T_a} = 83\%$ ⁴⁴

16. Trasformazione con due gas - Olimpiadi Il livello 2012

Esercizio: Si consideri un recipiente con le pareti termicamente isolanti e diviso in due ambienti da una parete, anch'essa termicamente isolante, che può scorrere senza attrito. In ciascun ambiente ci sono inizialmente n moli di una miscela di gas perfetti che si trova a pressione p_0 , temperatura T_0 e volume V_0 .

Un riscaldatore elettrico fornisce molto lentamente del calore all'ambiente posto a sinistra. Il gas si espande fino a quando nell'ambiente di destra la pressione raggiunge il valore $27/8 p_0$.

Il rapporto γ tra il calore specifico molare a pressione costante C_p e quello molare a volume costante C_V vale $\gamma = C_p / C_V = 3/2$.

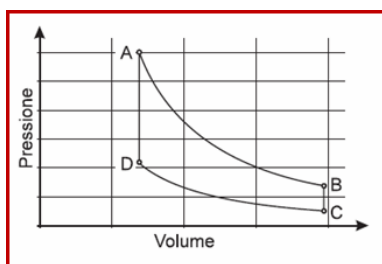
Determinare in funzione di n , R e T_0 :

- la temperatura finale del gas nell'ambiente di destra.
- il lavoro eseguito sul gas nell'ambiente di destra.

⁴⁴ Il ciclo di Carnot verrà discusso nel capitolo dedicato al II principio della termodinamica

3. la temperatura finale del gas nell'ambiente di sinistra.
4. quanto calore è stato assorbito dal gas nell'ambiente di sinistra. ⁴⁵

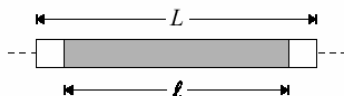
17. Ciclo di un motore termico: Olimpiadi II livello 2010



Esercizio: Un sistema costituito da 0.08 moli di gas perfetto biatomico percorre in senso orario un ciclo reversibile composto da due trasformazioni adiabatiche e due isocore. Il ciclo è rappresentato nella figura qui a lato. Si sa che $t_C = 27^\circ\text{C}$, $p_C = 101 \text{ kPa}$, $t_A = 977^\circ\text{C}$, $V_A = 0.35$.

1. Calcolare le coordinate termodinamiche (volume, pressione e temperatura) degli stati A, B, C, D.
2. Calcolare il rendimento del ciclo. ⁴⁶

18. Una massa comprime due gas - Olimpiadi selezione nazionale 1997



Esercizio: Un tubo di lunghezza $L = 50.00 \text{ cm}$ e sezione $A = 80 \text{ cm}^2$, è chiuso ad entrambe le estremità e al suo interno per un tratto centrale di lunghezza $l = 40.00 \text{ cm}$, contiene un cilindro di densità $\delta = 1.60 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ termicamente isolante. Le due rimanenti parti estreme sono riempite con la stessa quantità di azoto, come mostrato in figura (l'azoto può essere considerato un gas perfetto biatomico).

Il cilindro può scorrere lungo il tubo con attrito trascurabile, pur garantendo la tenuta del gas in ognuna delle due parti estreme.

1. Se il tubo viene posto verticalmente, ad equilibrio raggiunto, il cilindro è spostato verso il basso di un tratto $\Delta l = 25.0 \text{ mm}$. Determinare la pressione dell'azoto contenuto nel tubo quando è posto orizzontalmente.
2. Il tubo, mantenuto in posizione orizzontale, viene spostato molto rapidamente di un tratto orizzontale $s = 25.0 \text{ mm}$ lungo il proprio asse longitudinale; il tubo scorre quindi rispetto al cilindro che, per inerzia, non si sposta apprezzabilmente. Determinare il lavoro fatto dall'esterno sul tubo.
3. Determinare l'accelerazione iniziale del cilindro, subito dopo lo spostamento del tubo.
4. Determinare la velocità massima raggiunta successivamente dal cilindro, nell'ipotesi che non vi siano scambi apprezzabili di calore attraverso il tubo.



Indichiamo con b le lunghezze dei due tratti ripieni di gas quando il cilindro è in posizione orizzontale:

$$b = \frac{L - l}{2} = \frac{50.00 - 40.00}{2} = 5.00 \text{ cm}$$

⁴⁵ 1) si applica l'equazione di Poisson e quella del gas perfetto e si trova $T_d = 3/2 T_0$

2) Si trova $\mathcal{L} = -n R T_0$ 3) $T_s = 21/4 T_0$ 4) $Q = 19/2 n R T_0$

⁴⁶ $V_C = 1.97 \text{ l}$ $V_A = 0.69 \text{ l}$ $p_A = 1.20 \text{ MPa}$

$p_B = 277 \text{ kPa}$ $T_B = 821 \text{ K}$ $p_D = 439 \text{ kPa}$ $T_D = 457 \text{ K}$

$$\eta = \frac{T_A - T_B + T_C - T_D}{T_A - T_D} = 0.34$$

Se ora si esegue la rotazione prevista nel testo, una volta che si è raggiunto l'equilibrio con l'ambiente, si potrà considerare la trasformazione come isotermica e pertanto si avrà indicando con p_1 e p_2 le due pressioni inferiore e superiore:

$$p_1 A (h - \Delta l) = p_0 A h$$

$$p_2 A (h + \Delta l) = p_0 A h$$

mentre la differenza tra le pressioni è pari al peso del cilindro

$$p_1 - p_2 = \delta g / A$$

Le tre equazioni consentono di determinare le 3 incognite p_0 , p_1 , p_2

Facendo il rapporto tra le prime due si elimina la variabile p_0 e ciò consente di trovare p_1 , p_2

$$p_1 = \frac{\delta g l}{2} \cdot \frac{h + \Delta l}{\Delta l}$$

$$p_2 = \frac{\delta g l}{2} \cdot \frac{h - \Delta l}{\Delta l}$$

e a questo punto

$$p_0 = p_1 \left(1 - \frac{\Delta l}{h}\right) = \frac{\delta g l}{2} \cdot \left(1 + \frac{h}{\Delta l}\right) \left(1 - \frac{\Delta l}{h}\right) = \frac{\delta g l}{2} \cdot \left(\frac{h}{\Delta l} - \frac{\Delta l}{h}\right)$$

con i dati forniti si ottiene:

$$p_0 = \frac{\delta g l}{2} \cdot \left(\frac{h}{\Delta l} - \frac{\Delta l}{h}\right) = \frac{1.60 \times 10^3 \cdot 9.806 \cdot 0.40}{2} \cdot \left(\frac{5.00}{2.50} - \frac{2.50}{5.00}\right) = 4.70 \times 10^3 \text{ Pa}$$

Quando il tubo viene spostato si determinano una rarefazione su un lato ed una compressione sull'altro e per questa ragione la effettuazione del movimento richiede lo svolgimento di un lavoro contro le due forze di richiamo che si vengono a creare. Dal punto di vista termodinamico, trattandosi di un movimento rapido abbiamo a che fare con delle adiabatiche e poiché $Q = 0$ sarà sufficiente calcolare le variazioni di energia interna. Il lavoro svolto dall'esterno sarà esattamente uguale (in valore e segno) alla somma delle due variazioni che si hanno nei due estremi. Sono note le pressioni iniziali, i volumi iniziali e finali e il coefficiente adiabatico (gas biatomico $\gamma = 7/5$).

Il calcolo procederà secondo lo schema già visto nell'esercizio 4.6.3:

$$\Delta U = n C_V \Delta T = \frac{C_V}{R} (p_f V_f - p_i V_i) = \frac{p_f V_f - p_i V_i}{\gamma - 1}$$

Utilizzando la equazione di Poisson è possibile esprimere la pressione finale in funzione degli elementi noti:

$$p V^\gamma = \text{costante} \Rightarrow p_f = p_i \frac{V_i^\gamma}{V_f^\gamma}$$

$$\Delta U = \frac{p_f V_f - p_i V_i}{\gamma - 1} = \frac{p_i V_i}{\gamma - 1} \left(\frac{p_f}{p_i} \cdot \frac{V_f}{V_i} - 1\right) = \frac{p_i V_i}{\gamma - 1} \left(\frac{V_i^{\gamma-1}}{V_f^{\gamma-1}} - 1\right)$$

Dunque per calcolare la variazione di energia interna è sufficiente conoscere il rapporto di compressione e di rarefazione che si determina sui due lati.

Se indichiamo con i pedici 1 e 2 il lato compresso e quello rarefatto avremo nei due casi:

$$\alpha = \frac{V_{i1}}{V_{f1}} = \frac{5.00}{2.50} = 2 \qquad \beta = \frac{V_{i2}}{V_{f2}} = \frac{5.00}{7.50} = 2/3$$

Inoltre $V_{i1} = V_{i2} = A h = 80 \times 10^{-4} \cdot 5.00 \times 10^{-2} = 4.00 \times 10^{-4} \text{ m}^3$

$$\Delta U = \frac{p_i V_i}{\gamma - 1} [\alpha^{\gamma-1} - 1 + \beta^{\gamma-1} - 1] = \frac{p_i V_i}{\gamma - 1} [\alpha^{\gamma-1} + \beta^{\gamma-1} - 2] =$$

$$\mathcal{L} = \Delta U = \frac{4.70 \times 10^3 \cdot 4.00 \times 10^{-4}}{2/5} (2^{2/5} + (2/3)^{2/5} - 2) = 0.798 \text{ J}$$

Il cilindro inizia a muoversi sotto l'azione della forza determinata dalla differenza di pressione che si ha sui due lati e tali pressioni sono calcolabili con gli elementi già utilizzati per il calcolo precedente.

$$a = \frac{F}{m} = \frac{(\rho_1 - \rho_2)A}{m} = \frac{\rho_0 A (\alpha^{\gamma} - \beta^{\gamma})}{m} = \frac{\rho_0 A (\alpha^{\gamma} - \beta^{\gamma})}{\delta A l} = \frac{\rho_0 (\alpha^{\gamma} - \beta^{\gamma})}{\delta l}$$

$$\text{dunque } a = \frac{4.70 \times 10^3 (2^{7/5} - (2/3)^{7/5})}{1.60 \times 10^3 \cdot 0.400} = 15.2 \text{ m/s}^2$$

Quando il cilindro inizia ad accelerare si trova in condizione di energia potenziale massima pari al lavoro che è stato speso dalle forze che hanno messo in moto il tubo. La velocità massima si raggiungerà quando questa energia potenziale si trasforma tutta in energia cinetica.

$$\mathcal{E}_{k,\max} = \frac{1}{2} m v_{\max}^2 = \mathcal{L} \text{ e dunque}$$

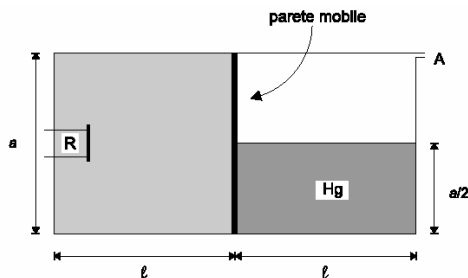
$$v_{\max} = \sqrt{\frac{2 \mathcal{L}}{m}} = \sqrt{\frac{2 \mathcal{L}}{\delta A l}} = \sqrt{\frac{2 \cdot 0.798}{1.60 \times 10^3 \cdot 80 \times 10^{-4} \cdot 0.400}} = 0.56$$



19. Una parete mobile separa gas e mercurio - Olimpiadi selezione nazionale 2000

Esercizio: Una parete di massa e spessore trascurabili può scorrere, senza attrito ed in modo di rimanere sempre in posizione verticale, all'interno di un recipiente con sezione laterale di forma quadrata. Il recipiente e la parete mobile sono costruiti con un materiale termicamente isolante.

La parte sinistra del recipiente è riempita con un gas perfetto monoatomico; mentre la parte destra contiene per metà del mercurio ed è in comunicazione con l'ambiente esterno alla pressione atmosferica attraverso la fessura A.



1. Dopo aver dimostrato che la pressione media esercitata dal mercurio sulla parete mobile è uguale a quella esercitata dal mercurio a metà della propria altezza, determinare la pressione p_0 del gas.
2. Ricavare, nel caso di un aumento del volume del gas, la relazione $p = p(V)$ esistente tra la pressione del gas e il suo volume.
3. Il gas viene riscaldato attraverso la resistenza R mostrata in figura ed il conseguente spostamento della parete mobile provoca la fuoriuscita di tutto il mercurio attraverso la fessura A. Determinare la temperatura del gas quando la parete mobile è arrivata in fondo al recipiente.
4. Determinare il lavoro compiuto dal gas.
5. Determinare il calore fornito al gas.

Dati del problema:

dimensioni del recipiente $a = 4.00 \text{ cm}$; $l = 5.00 \text{ cm}$; temperatura iniziale del gas $t_0 = 27.0 \text{ }^\circ\text{C}$; pressione atmosferica $p_a = 101.3 \text{ kPa}$; densità del mercurio $\rho = 13.6 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$.

Nota: può essere utile ricordare che
$$\int_{x_1}^{x_2} \frac{1}{(1-t)^2} dt = \frac{1}{1-x_2} - \frac{1}{1-x_1}$$



1. Per determinare la pressione esercitata dal mercurio sulla parete è necessario calcolare la forza complessiva esercitata dal mercurio e dividerla per la superficie $a^2/2$ su cui tale forza si esercita.

La forza esercitata dal mercurio risulta diversa alle diverse altezze perché con la profondità cambia la pressione. Se misuriamo la profondità con la variabile z orientata verso il basso diremo che a profondità z la pressione vale:

$$p = f(z) = p_a + \rho g z$$

Questa pressione agendo su un elemento infinitesimo $d\sigma$ di superficie di altezza dz e profondità a determina un contributo infinitesimo di forza pari a:

$$dF = p d\sigma = (p_a + \rho g z) a dz$$

La forza complessiva esercitata dal mercurio è la somma estesa a tutte le profondità di tali forze infinitesime cioè l'integrale definito:

$$F = \int_0^{a/2} dF = \int_0^{a/2} (p_a + \rho g z) a dz = [p_a a z + \frac{1}{2} \rho a g z^2] \Big|_0^{a/2} =$$

$$F = \frac{1}{2} p_a a^2 + \frac{1}{8} \rho a^3 g$$

Dunque la pressione vale: $p' = \frac{F}{a^2/2} = p_a + \frac{1}{4} \rho a g$

La pressione esercitata dal mercurio a metà della propria altezza vale:

$$p_{1/2} = p_a + \rho g \frac{1}{2} (a/2) = p_a + \frac{1}{4} \rho a g = p'$$

In condizione di equilibrio il gas eserciterà sulla parete una pressione p_0 esattamente uguale a quella esercitata dal mercurio e dalla pressione atmosferica nel comparto di destra.

Per trovare tale valore basterà sommare le due forze che agiscono nella metà superiore ed inferiore della parete.

Sulla metà superiore agisce la pressione atmosferica p_a che agendo su una superficie $\frac{1}{2} a^2$ corrisponde ad una forza: $\frac{1}{2} p_a a^2$

Sulla metà inferiore agisce la forza esercitata dal mercurio che abbiamo già determinato e cioè: $\frac{1}{2} p_a a^2 + \frac{1}{8} \rho a^3 g$

La somma delle due forze, riferita alla parete di area a^2 produce una pressione $p = p_a + \frac{1}{8} \rho a g = p_0$

Utilizzando i dati forniti si ha dunque:

$$p_0 = 101.3 \times 10^3 + \frac{1}{8} \cdot 13.6 \times 10^3 \cdot 4.00 \times 10^{-2} \cdot 9.81 =$$

$$p_0 = 101.3 \times 10^3 + 0.67 \times 10^3 = 102.0 \times 10^3 \text{ Pa}$$

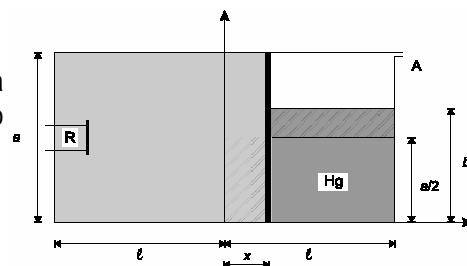
2. Quando il volume del gas aumenta la parete si sposta verso destra di una quantità x dipendente dal volume mentre il mercurio inizia a crescere di livello e ciò determina un corrispondente incremento della pressione.

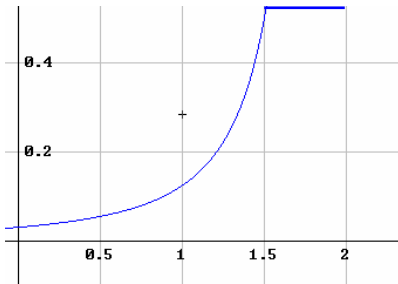
$$V = a^2(l + x) \text{ e pertanto invertendo la relazione } x = \frac{V}{a^2} - l$$

Finché $x < \frac{1}{2} l$ il mercurio rimane all'interno del recipiente e assume un livello b determinabile attraverso la conservazione del volume; precisamente si ha:

$$\left(\frac{1}{2} a\right) a l = (l - x) a b \Leftrightarrow b = \frac{1}{2} a \frac{l}{l - x} \text{ e sostituendo il valore di } x \text{ in funzione del volume si ottiene:}$$

$$b = \frac{1}{2} a \frac{l}{l - \frac{V}{a^2} + l} = \frac{1}{2} a \frac{l}{2l - \frac{V}{a^2}} = \frac{1}{2} a \frac{l a^2}{2l a^2 - V} = \frac{1}{2} a \frac{V_0}{V_0 - V}$$





$$= \frac{1}{2} a \frac{1}{2 - V/V_0}$$

3. Per determinare la pressione esercitata dal gas si può svolgere lo stesso ragionamento fatto per il caso in cui era $b = \frac{1}{2} a$.

La pressione del mercurio è quella che si ha ad altezza $\frac{1}{2} b$ e cioè $\rho g \frac{1}{2} b$ ed essa agisce su una superficie ab determinando una forza $\frac{1}{2} \rho g ab^2$ che se viene riferita alla intera parete corrisponde ad una pressione $\frac{1}{2} \rho g b^2/a$ cui si dovrà sommare la pressione atmosferica. Dunque:

$$p = p_a + \frac{1}{2} \rho g b^2/a = p_a + \frac{1}{2} \rho g/a \cdot \frac{1}{4} \cdot \frac{1}{(2 - V/V_0)^2}$$

$$p = p_a + \frac{1}{8} \rho a g \frac{1}{(2 - V/V_0)^2}$$

Per $x = \frac{1}{2} l$ cioè $V = x^2(l + x) = 3/2 x^2 l$ si ha $V/V_0 = 3/2$ mentre p assume il valore:

$$p = p_a + \frac{1}{8} \rho a g \cdot 4 = p_a + \frac{1}{2} \rho a g$$

Per $\frac{1}{2} l < x < l$ il mercurio inizia ad uscire e la pressione esercitata dal mercurio non cambia più (perché non cambia il livello) e dunque la ulteriore espansione avviene a pressione costante.

Nel diagramma qui a lato viene rappresentata la funzione $p - p_a$ in funzione del rapporto V/V_0 .

Quando la parete si trova all'estremo destro e tutto il mercurio è fuoriuscito la temperatura può essere determinata tramite l'equazione del gas perfetto; si ha infatti (indicando con l'apice ' la situazione finale):

$$\frac{p_0 V_0}{T_0} = \frac{p' V'}{T'}$$
 e pertanto $T' = \frac{p' V'}{p_0 V_0} T_0$

Sostituendo le relazioni già determinate si ottiene:

$$\begin{aligned} T' &= \frac{p' V'}{p_0 V_0} T_0 = 2 \cdot \frac{p_a + \frac{1}{2} \rho a g}{p_a + \frac{1}{8} \rho a g} \cdot T_0 = \\ &= 2 \cdot \frac{101.3 \times 10^3 + \frac{1}{2} \cdot 13.6 \times 10^3 \cdot 4.00 \times 10^{-2} \cdot 9.81}{102.0 \times 10^3} \cdot (273 + 27) = \\ &= 2 \cdot \frac{101.3 \times 10^3 + 2.68 \times 10^3}{102.0 \times 10^3} \cdot 300 = 612 \text{ K} = 339^\circ\text{C} \end{aligned}$$

4. Per calcolare il lavoro si possono seguire due strategie: la prima (più naturale) consiste nell'applicare la definizione di lavoro e cioè nel calcolare l'integrale definito

$$\int_{V_0}^{2V_0} p dV$$

il che comporta qualche noioso calcolo di analisi (che proponiamo al lettore come esercizio) ma che può essere svolto direttamente visto che è nota la funzione che fornisce la pressione in funzione del volume.

Nel calcolo si dovrà spezzare l'intervallo di integrazione per tener conto del cambiamento di forma della funzione nei due intervalli di V/V_0 da 0 a $3/2$ e da $3/2$ a 2.

La seconda strategia è di tipo *più fisico* e consiste nell'applicare il teorema di conservazione della energia. Infatti il lavoro corrisponderà a quello svolto contro la pressione atmosferica più quello necessario per portare il mercurio dal livello originale al livello della fessura. Entrambi i conti sono semplici perché nel primo caso abbiamo a che fare con una forza costante e nel secondo caso potremo lavorare sul centro di massa che si trova ad altezza $a/4$ e si deve portare ad altezza a .

$$\text{Dunque } \mathcal{L} = \mathcal{L}_{\text{at}} + \mathcal{L}_{\text{Hg}}$$

$$\mathcal{L}_{\text{at}} = p_{\text{at}} \cdot \Delta V = p_{\text{at}} \cdot V_0$$

$$\mathcal{L}_{\text{Hg}} = m_{\text{Hg}} \cdot g \cdot \Delta h$$

$$m_{\text{Hg}} = \rho l (\frac{1}{2} a) a = \frac{1}{2} \rho l a^2$$

$$\Delta h = a - \frac{1}{4} a = \frac{3}{4} a$$

$$\mathcal{L}_{\text{Hg}} = m_{\text{Hg}} \cdot g \cdot \Delta h = \frac{1}{2} \rho l a^2 \cdot g \cdot \frac{3}{4} a = \frac{3}{8} \rho g l a^3 =$$

ed eseguendo la somma:

$$\mathcal{L} = \mathcal{L}_{\text{at}} + \mathcal{L}_{\text{Hg}} = p_{\text{at}} \cdot V_0 + \frac{3}{8} \rho g l a^3 = (p_{\text{at}} + \frac{3}{8} \rho g a) V_0$$

sostituendo i dati numerici si ottiene:

$$\mathcal{L} = (p_{\text{at}} + \frac{3}{8} \rho g a) V_0 = (101.3 \times 10^3 + \frac{3}{8} \cdot 13.6 \times 10^3 \cdot 9.81 \cdot 4.00 \times 10^{-2}) \cdot (16.00 \times 10^{-4} \cdot 5.00 \times 10^{-2}) = 8.26 \text{ J}$$

5. Il calore fornito può essere calcolato attraverso il I principio della termodinamica calcolando la variazione di energia interna che dipende esclusivamente dalla variazione di temperatura.

$$\Delta U = n C_V \Delta T = n \frac{3}{2} R \Delta T = \frac{3}{2} (p_1 V_1 - p_0 V_0) = (p_a + \frac{1}{2} \rho a g) 2 V_0 - (p_a + \frac{1}{8} \rho a g) V_0 = (p_a + \frac{7}{8} \rho a g) V_0 = 12.7 \text{ J}$$

$$Q = \mathcal{L} + \Delta U = 21.0 \text{ J}$$

☺

20. Un ciclo bizzarro – Olimpiadi russe di Fisica

Esercizio: Determinare il lavoro compiuto nel corso del ciclo 1→4→3→2→1 sapendo che $p_0 = 3 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, $p_1 = 10^5 \text{ Pa}$, $p_2 = 4 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ e $V_2 - V_1 = 10 \text{ l}$.

☹

Il ciclo è equivalente ai due cicli 1→0→2→1 e al ciclo 0→4→3→0 il primo con lavoro positivo, il secondo con lavoro negativo, in entrambi i casi pari all'area.

$$\text{L'area } \sigma_1 = \frac{1}{2} (V_2 - V_1) \cdot (p_0 - p_1) = \frac{1}{2} 10^2 \cdot 2 \cdot 10^5 = 10^3 \text{ J}$$

L'area σ_2 si trova grazie al fatto che in triangoli simili le aree sono proporzionali al quadrato di un medesimo elemento lineare e pertanto:

$$\sigma_2 = \sigma_1 \left(\frac{p_2 - p_0}{p_0 - p_1} \right)^2 = 10^3 \cdot \frac{1}{4} \text{ J}$$

Tenendo conto dei segni dei lavori

$$\mathcal{L} = \sigma_1 - \sigma_2 = 750 \text{ J}$$

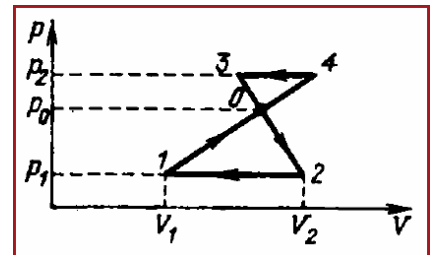
☺

21. Un gas in presenza di acqua che evapora – Olimpiadi russe di Fisica

Esercizio: un recipiente di volume $V = 2 \text{ l}$ contiene $m_{\text{H}_2} = 2 \text{ g}$ di idrogeno e una certa quantità di acqua. La pressione all'interno è $p_1 = 17 \cdot 10^5 \text{ Pa}$. Il recipiente viene riscaldato e, per effetto di ciò la pressione raggiunge il valore $p_2 = 26 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ mentre l'acqua evapora parzialmente.

Sapendo che la massa molare dell'acqua è $18 \cdot 10^3 \text{ kg/mol}$ determinare le due temperature T_1 e T_2 e la massa d'acqua evaporata.

Suggerimento: fare uso della seguente tabella sulla dipendenza dalla temperatura della tensione di vapore.



T °C	100	120	133	152	180
p · 10 ⁵ Pa	1	2	3	5	10

☹

La pressione dentro il contenitore è la somma della pressione dell'idrogeno e della tensione di vapore.

La pressione dell'idrogeno si determina attraverso l'equazione del gas perfetto:

$$p_{H_2} = \frac{m_{H_2}}{\mu_{H_2} V} RT = \frac{2 \cdot 8.31}{2 \cdot 2 \cdot 10^{-3}} T = 4.15 \cdot 10^3 \cdot T$$

La pressione dell'idrogeno, poiché la trasformazione è isocora è proporzionale alla temperatura e dunque il diagramma è costituito da una retta. Troviamo due punti per sostituzione:

- per T = 373 K si ha p = 15.5 · 10⁵ Pa
- per T = 453 K si ha p = 18.8 · 10⁵ Pa

mentre la tensione di vapore è stata fornita con i dati. Le due informazioni consentono di tracciare l'andamento di p con la temperatura e di ottenere per somma il diagramma di p.

Da questo diagramma in corrispondenza del valore p₂ si legge il valore T₂ = 440 K

Possiamo ora, note le temperature, leggere le corrispondenti pressioni e calcolare anche, per sostituzione le pressioni dell'idrogeno.

per T₁ = 380 K si trova p₁ = 17 · 10⁵ Pa mentre p_{1H₂} = 15.5 · 10⁵ Pa
 per T₂ = 440 K si trova p₂ = 26 · 10⁵ Pa mentre p_{2H₂} = 18.0 · 10⁵ Pa

Dunque, per differenza:

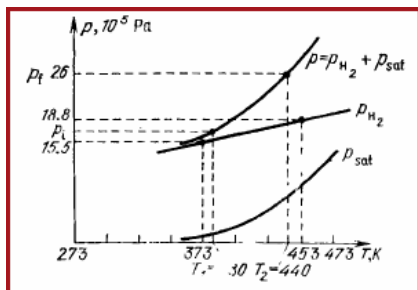
$$p_{v1} = 1.5 \cdot 10^5 \text{ Pa e } p_{v2} = 8.0 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

Se ora trattiamo il vapore saturo come un gas perfetto avremo da pV = $\frac{m}{\mu}$ RT che

m_v = μ V $\frac{p}{RT}$ e dunque la variazione di massa (che corrisponde all'acqua evaporata) sarà:

$$\Delta m = \frac{\mu V}{R} \left(\frac{p_{v2}}{T_2} - \frac{p_{v1}}{T_1} \right) = \frac{18 \cdot 2 \cdot 10^5}{8.31} \left(\frac{8.0 \cdot 10^5}{440} - \frac{1.5 \cdot 10^5}{380} \right) = 6 \text{ g}$$

☺



22. Indice analitico

δ e d : differenza - 3

bomba calorimetrica - 7

calore specifico: anomalie; fisica classica - 14; pedice - 4; unità di misura - 4; variabilità con la temperatura; spiegazione quantistica - 18

calore specifico molare: calore specifico massico - 6; definizione - 4

calori specifici: contraddizioni - 9; teoria classica; limiti - 17

cambiare il modello - 14

convenzione sui segni: calore e lavoro - 3

diagramma: calore specifico di H_2 e O_2 al variare della temperatura - 14

energia interna: complessiva e di una molecola - 4

energia molecolare: somma delle energie cinetiche dei suoi moti traslazionali, rotazionali e vibrazionali - 18

equazione di Poisson - 11

Esercizio: Applichiamo il primo principio ad una trasformazione isobarica - 30; Attivazione dell'energia rotazionale dell'azoto - 34; Calcolo del lavoro in un ciclo di tre trasformazioni - 32; Calcolo del lavoro in una trasformazione adiabatica - 32; Calori specifici e gradi di libertà per diverse tipologie di molecole - 33; Ciclo di un motore termico - Olimpiadi II livello 2010 - 37; Ciclo di un motore termico - Olimpiadi II livello 2013 - 35; Compressione adiabatica dell'aria - 34; Determinazione del numero di atomi di una molecola a partire dal coefficiente adiabatico - 34; Elio; bilancio energetico di una trasformazione - Olimpiadi II livello 2013 - 35; Energia e gradi di libertà per diverse tipologie di molecole - 33; Espansione adiabatica del Neon - 34; Esponente adiabatico di una miscela di due gas - 34; Lavoro ed energia interna durante una espansione lineare - 34; Trasformazione con due gas - Olimpiadi II livello 2013 - 36; Un ciclo bizzarro - Olimpiadi russe di Fisica - 42; Un esempio di trasformazione adiabatica - 31; Un gas in presenza di acqua che evapora - Olimpiadi russe di Fisica - 42; Una massa comprime due gas - Olimpiadi selezione nazionale 1997 - 37; Una parete mobile separa gas e mercurio - Olimpiadi selezione nazionale 2000 - 39; Una trasformazione di tipo lineare - 30

esponente adiabatico - 8

gas biatomici: calore specifico più grande - 14

gas biatomico: manubrio - 15

gradi di libertà: molecola - 15

granuli di energia: rotazionali - 19; traslazionali - 18; vibrazionali - 20

idrogeno: anomalie nel calore specifico - 14

lavoro: area del diagramma p - V - 1; in un ciclo - 2

lavoro elementare - 1

magazzino: non esistono nè per il calore nè per il lavoro - 3

Maxwell: citazione; presentazione del principio di equipartizione - 16

modelli: a volte bisogna cambiare le leggi - 17

modelli di costituzione della materia: criteri di costruzione - 21

modello di equipartizione dell'energia: disaccordo con i dati sperimentali - 17

ossigeno: anomalie nel calore specifico - 14

principio di equipartizione della energia - 15

Problemi di fine capitolo - 30–42

Quesiti dalle Olimpiadi della Fisica - 27–29

Quesiti di fine capitolo - 23–26

relazione di Mayer - 8

trasformazione: adiabatica - 10; isobara - 7; isocora - 6; isoterma - 9;
politropica - 12

variazione di energia interna: calcolo attraverso \mathcal{C}_V - 7

