Problemi di termodinamica

Giuseppe Dalba

Sommario

Questa è una raccolta di quattro problemi risolti di termodinamica in cui viene mostrato come si possa utilizzare la funzione di stato entropia per raggiunger la soluzione.

Indice

1 Termalizzazione irreversibile ed entropia

Un corpo di massa m e calore specifico a volume costante c subisce una serie di trasformazioni termodinamiche. Il corpo si trova inizialmente in equilibrio termodinamico [**Stato** A] con l'ambiente esterno (aria) alla temperatura T_A; esso viene poi posto a contatto con un serbatoio di calore alla temperatura $T_B > T_A$, con la quale termalizza [**trasformazione** $A \to B$]; dopo aver raggiunto la temperatura del serbatoio, il corpo viene riportato a contatto con l'aria [**trasformazione** $B \to C$], riacquistando la temperatura iniziale.

Si determini:

- la variazione di entropia dell'universo in seguito alle trasformazioni termodinamiche descritte.
- l'integrale di Clausius dell'universo, dell'ambiente, del serbatoio e del corpo;

1.1 Trasformazione $A \to B$

La trasformazione dallo stato iniziale A allo stato B è una trasformazione irreversibile, poichè il corpo alla temperatura T_A viene posto a contatto con un serbatoio a temperatura diversa. Si avrà quindi un aumento dell'entropia totale. La variazione di entropia del corpo si può calcolare integrando la quantità ω/T lungo una qualsiasi trasformazione reversibile da A a B: ω, talvolta indicato come dQ, è lo scambio di calore infinitesimo lungo questa trasformazione, e non è il differenziale di una funzione di stato (esso dipende infatti dalla particolare trasformazione seguita). Per esempio, per una trasformazione reversibile a volume costante abbiamo $\omega = mc\,dT$:

$$\Delta S^{AB}_{corpo} = \int_A^B \frac{\omega_{corpo}}{T_{corpo}}\bigg|_{rev.} = \int_{T_A}^{T_B} \frac{mc}{T} dT = mc \ln \frac{T_B}{T_A}$$

Poichè $T_B > T_A$, la variazione di entropia del corpo sarà positiva. Per quanto riguarda il serbatoio la formula per la determinazione della variazione di entropia è analoga, ma in questo caso bisogna ricordare che la temperatura è costantemente T_B:

$$\Delta S^{AB}_{serb.} = \int_A^B \frac{\omega_{serb.}}{T_{serb.}}\bigg|_{rev.} = \frac{1}{T_B}\int_A^B \omega_{serb.} = -\frac{Q}{T_B}$$

dove $Q = -\int_A^B \omega_{serb.}$ è il calore assorbito dal corpo. Questa quantità di calore è pari a $mc(T_B - T_A)$, quindi concludiamo che:

$$\Delta S^{AB}_{serb.} = mc\frac{T_A - T_B}{T_B}$$

Poichè $T_B > T_A$, la variazione di entropia del serbatoio è negativa. La variazione di entropia dell'universo durante la trasformazione $A \to B$ risulta:

$$\Delta S^{AB}_{univ.} = \Delta S^{AB}_{corpo} + \Delta S^{AB}_{serb.} = mc \ln \frac{T_B}{T_A} + mc\frac{T_A - T_B}{T_B}$$

Sempre nel caso $T_B > T_A$ questa variazione è positiva. Questo si può constatare osservando che l'espressione si riduce a zero per $T_A = T_B$ e che la derivata parziale rispetto a T_B è positiva per ogni $T_B > T_A$.

1.2 Trasformazione $B \to C$

La trasformazione $B \to C$ è del tutto analoga alla precedente, una volta scambiate le temperature T_A e T_B. Questa volta è l'aria a fungere da "serbatoio", poichè essa rimane costantemente, nella nostra idealizzazione, alla temperatura T_A. Quindi le variazioni di entropia, rispettivamente del corpo, dell'aria e dell'universo, sono:

$$\Delta S^{BC}_{corpo} = mc \ln \frac{T_A}{T_B}$$

$$\Delta S^{BC}_{aria} = mc\frac{T_B - T_A}{T_A}$$

$$\Delta S^{BC}_{univ.} = mc \ln \frac{T_A}{T_B} + mc\frac{T_B - T_A}{T_A}$$

1.3 Trasformazione complessiva

Considerando ora la sequenza di trasformazioni $A \to B \to C$, la variazione totale di entropia dell'universo risulta:

$$\Delta S^{ABC}_{univ.} = \Delta S^{AB}_{univ.} + \Delta S^{BC}_{univ.} = mc\frac{(T_A - T_B)^2}{T_A T_B} > 0$$

Osserviamo che $\Delta S^{ABC}_{univ.}$ è maggiore di zero, indipendentemente dalla condizione $T_B > T_A$: l'aumento di entropia totale è dovuto solo alla irreversibilità del ciclo.

1.4 Integrale di Clausius

Determiniamo infine l'integrale di Clausius $\mathcal{I}$, che per un sistema che subisce una trasformazione termodinamica reversibile si scrive:

$$\mathcal{I}^{ABC} = \int_{ABC} \frac{\omega}{T}$$

relativamente ad un qualche sistema. L'integrale di Clausius è inoltre nullo per ogni trasformazione adiabatica (cioè senza scambio di calore); siccome l'universo e' un sistema chiuso, il calore scambiato è sempre nullo, di conseguenza $\omega = 0$ e $\mathcal{I}_{univ.} = 0$. L'integrale di Clausius è additivo, quindi $\mathcal{I}^{ABC}_{univ.}$ si può scrivere come somma di tre parti, che devono sommare a zero. Di queste tre parti, solamente quelle relative al serbatoio ed all'aria possono essere valutate in maniera diretta in quanto i relativi sistemi, essendo due sorgenti, pur interagendo con il corpo scambiando calore, mantengono uno stato termodinamico definito di equilibrio, quindi:

$$\mathcal{I}^{ABC}_{univ.} = 0 = \mathcal{I}^{ABC}_{corpo} + \int_{ABC} \frac{\omega_{serb.}}{T_{serb.}} + \int_{ABC} \frac{\omega_{aria}}{T_{aria}}$$

Rifacendoci alle espressione precedentemente calcolate vediamo quindi che l'integrale di Clausius del corpo corrisponde alla variazione di entropia dell'universo, siccome il corpo è l'unico sistema a subire una trasformazione irreversibile:

$$\mathcal{I}^{ABC}_{corpo} = -\int_{ABC} \frac{\omega_{serb.}}{T_{serb.}} - \int_{ABC} \frac{\omega_{aria}}{T_{aria}} = -mc\frac{(T_A - T_B)^2}{T_A T_B} = -\Delta S^{ABC}_{univ.}$$

2 Equilibrio termodinamico di gas perfetti

Un cilindro isolato è suddiviso in due comparti, di volume V_1 e V_2, da una parete divisoria sottile. Nel primo comparto vi sono n_1 moli di azoto (N_2) alla temperatura T_1, mentre nel secondo si trovano n_2 moli di ossigeno (O_2) alla temperatura T_2. Supponendo che i gas siano perfetti, si calcoli la loro pressione e temperatura all'equilibrio termodinamico dopo aver eliminato la parete divisoria. Si calcoli inoltre il bilancio entropico nel caso in cui $T_1 = T_2$, $V_1 = V_2$ ed $n_1 = n_2 = 1$.

2.1 Condizioni all'equilibrio termodinamico

Poichè il cilindro non si espande durante la trasformazione, nè permette di scambiare calore con l'esterno, dalla prima legge della termodinamica ricaviamo immediatamente che la variazione totale di energia interna dei due tipi di gas è nulla. Siccome l'energia interna di un gas perfetto è ncT (essa dipende solo dalla temperatura, c è il calore specifico a volume costante), otteniamo:

$$\Delta U = 0 = \Delta U_1 + \Delta U_2 = n_1 c_1 (T_f - T_1) + n_2 c_2 (T_f - T_2)$$

da cui si ricava un'espressione per la temperatura finale:

$$T_f = \frac{n_1 c_1 T_1 + n_2 c_2 T_2}{n_1 c_1 + n_2 c_2}$$

Siccome i gas in questione sono entrambi biatomici, si hanno espressioni particolarmente semplici per il calore specifico: $c_1 = c_2 = 5R/2$. Questo permette di semplificare l'espressione per la temperatura finale a:

$$T_f = \frac{n_1 T_1 + n_2 T_2}{n_1 + n_2}$$

Le pressioni finali si ricavano infine dall'equazione di stato dei gas perfetti (il volume finale è la somma dei volumi dei due comparti del cilindro, $V_f = V_1 + V_2$):

$$P_{1f} = \frac{n_1 R T_f}{V_1 + V_2} \qquad \text{e} \qquad P_{2f} = \frac{n_2 R T_f}{V_1 + V_2}$$

2.2 Bilancio entropico

L'entropia è una funzione di stato, quindi la sua variazione si può calcolare utilizzando una qualsiasi trasformazione reversibile che porti il sistema dallo stato iniziale a quello finale. Ha allora senso scrivere:

$$\Delta S_1 = \int \frac{\omega}{T} = \int \frac{PdV + dU}{T} = \int_{V_1}^{V_f} n_1 R \frac{dV}{V} + \int_{T_1}^{T_f} n_1 c_1 \frac{dT}{T} = n_1 R \ln \frac{V_f}{V_1} + n_1 c_1 \ln \frac{T_f}{T_1}$$

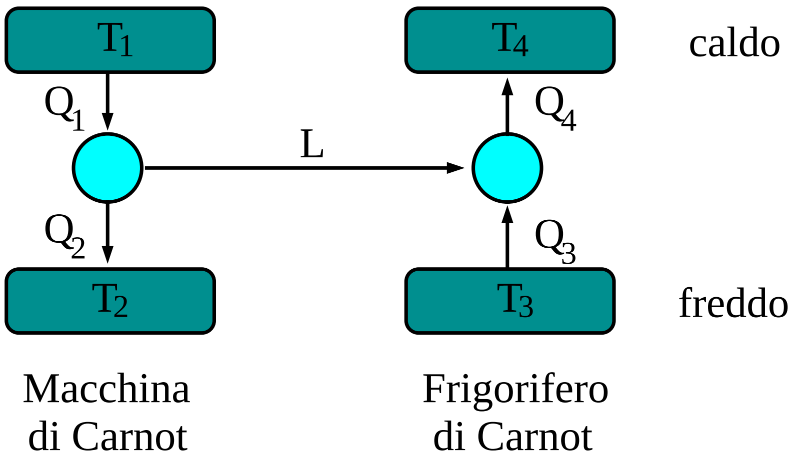
ed analogamente per il secondo gas (tutti i pedici $_1$ vanno sostituiti con $_2$). La variazione di entropia dell'universo è naturalmente la somma di questi due contributi.

Nel caso in cui $T_1 = T_2 = T$ si ha $T_f = T$; se $V_1 = V_2$ ed $n_1 = n_2 = n = 1$, la variazione di entropia dell'universo risulta essere;

$$\Delta S_{univ.} = 2R \ln 2 = 2 \times 8.31 \times 0.69 = 11.52 \frac{J}{K \cdot \mathrm{mol}}$$

3 Il frigorifero di Carnot

Una macchina di Carnot viene adoperata per far funzionare un frigorifero di Carnot. La macchina estrae una quantità di calore Q_1 da un serbatoio a temperatura T_1 e cede una quantità Q_2 ad un serbatoio a temperatura T_2. Il frigorifero riceve una quantità di calore Q_3 da un serbatoio a temperatura T_3 e ne cede una Q_4 ad un serbatoio a temperatura T_4. La macchina di Carnot utilizza il lavoro prodotto per fare funzionare il frigorifero. Si determini il rapporto Q_3/Q_1 in termini delle temperature dei serbatoi di calore.



3.1 Funzionamento del frigorifero

Il rendimento di una macchina di Carnot è:

$$\frac{L}{Q_{in}} = 1 - \frac{T_{out}}{T_{in}}$$

dove L è il lavoro che la macchina può svolgere, Q_{in} è la quantità di calore prelevata dalla sorgente a temperatura T_{in} e T_{out} è la temperatura alla quale il calore in eccesso viene rilasciato. Naturalmente i segni di queste quantità sono quelli che ci aspettiamo se $T_{out} < T_{in}$. Nel caso contrario, del lavoro deve essere prodotto per fare funzionare la macchina, ed essa viene descritta meglio dal termine "frigorifero".

Scriviamo allora i rendimenti delle due "macchine" di Carnot (ricordando che, con le convenzioni che abbiamo scelto, il lavoro che la seconda macchina svolge è $-L < 0$):

$$\eta_1 = \frac{L}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \qquad \eta_2 = \frac{-L}{Q_3} = 1 - \frac{T_4}{T_3}$$

Ricavando L da una delle due uguaglianze e sostituendolo nell'altra ricaviamo infine:

$$\frac{Q_3}{Q_1} = \frac{T_3}{T_1} \frac{T_1 - T_2}{T_4 - T_3}$$

4 Termalizzazione di una macchina di Carnot

Si considerino due corpi di uguale capacità termica a pressione costante C_p, nota e costante; inizialmente il primo corpo è in equilibrio termico alla temperatura T_1 ed il secondo a temperatura $T_2 < T_1$. Si realizza una macchina termica reversibile utilizzante i due corpi come riserve di calore. Questa macchina produce lavoro sino a quando i due corpi hanno raggiunto una temperatura comune T_f. Si determini;

- il valore di T_f in funzione di T_1 e T_2;
- il lavoro eseguito dalla macchina termica.
- Nel caso che i corpi vengano posti a contatto diretto essi raggiungono una temperatura finale di equilibrio media $T'_F = \frac{T_1+T_2}{2}$; si verifichi che questa temperatura raggiunta in maniera irreversibile risulta maggiore della temperatura di cui al primo punto.

4.1 Temperatura di equilibrio

Siccome la termalizzazione viene ottenuta attraverso trasformazioni reversibili, la variazione di entropia dell'universo è nulla, per cui possiamo scrivere l'equazione:

$$\Delta S_{univ.} = 0 = \Delta S_{sist.} + \Delta S_1 + \Delta S_2$$

dove $\Delta S_{sist.}$ è la variazione di entropia della macchina termica; in un ciclo reversibile, per definizione, avremo $\Delta S_{sist.} = 0$. Le variazioni di entropia dei due corpi saranno quindi uguali in modulo e di segno opposto. Calcoliamo la prima:

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_f} \frac{\omega}{T} = \int_{T_1}^{T_f} \frac{C_p}{T}\, dT = C_p \ln \frac{T_f}{T_1}$$

Utilizzando la relazione $\Delta S_1 = -\Delta S_2$ otteniamo allora:

$$C_p \ln \frac{T_f}{T_1} = -C_p \ln \frac{T_f}{T_2} \qquad \Rightarrow \qquad \ln \frac{T_f^2}{T_1 T_2} = 0 \qquad \Rightarrow \qquad T_f = \sqrt{T_1 T_2}$$

4.2 Lavoro eseguito dalla macchina termica

Se chiamiamo L il lavoro svolto dalla macchina termica in totale, per il primo principio della termodinamica otteniamo $Q - L = \Delta U$. Per un numero di cicli intero la variazione di energia interna della sostanza risulta nulla, quindi $Q = L$ in media. Siccomme $Q = Q_1 - Q_2$, dove Q_1 è la quantità di calore ceduta dal corpo 1 e Q_2 la quantità di calore assorbita dal corpo 2, otteniamo immediatamente una espressione per L:

$$L = Q = Q_1 - Q_2 = C_p(T_1 - T_f) - C_p(T_f - T_2) = C_p(T_1 + T_2 - 2T_f)$$

sostituendo l'espressione per T_f precedentemente ricavata otteniamo:

$$L = C_p(\sqrt{T_1} - \sqrt{T_2})^2$$

4.3 La termalizzazione irreversibile

La disuguaglianza si verifica facilmente per ispezione diretta, siccome T_f è la media geometrica di T_1 e T_2, mentre T'_f ne è la media aritmetica.

Si osservi che nel caso di termalizzazione irreversibile, l'espressione per il lavoro L ricavata prima si annulla esattamente perchè $T_1 + T_2 - 2T'_f = 0$.