

# **Esercitazioni per il Corso di Fisica**

Miscela di gas, primo e secondo principio,  
cicli termodinamici, rendimento, entropia

**Dr. Luca Pacher**

*pacher@to.infn.it*

Corso di Laurea in Farmacia

A.A. 2020/2021

15/12/2020

Sulla **legge di Dalton (legge delle pressioni parziali)** :

*Calcolare quante moli e quanti grammi di ossigeno sono introdotti nei polmoni durante un'ispirazione di volume pari a 0.6 litri alla temperatura di  $0^{\circ}\text{C}$  e alla pressione di 1 atm se la frazione molare di ossigeno nell'aria ispirata è del 20%.*

- l'aria che respiriamo è una **miscela di gas diversi**, principalmente azoto  $N_2$  ( $\approx 78\%$ ), ossigeno  $O_2$  ( $\approx 20\%$ ) e argon  $Ar$  ( $\approx 0.9\%$ )
- nel caso di miscele di gas diversi, ciascun gas esercita la pressione che eserciterebbe se occupasse da solo tutto il volume in cui è contenuto
- detto altrimenti, per una miscela di gas diversi la **pressione totale del gas** è data dalla **somma delle pressioni parziali** dei singoli componenti della miscela (legge di Dalton) :

$$p = \sum_i p_i$$

- la pressione parziale  $p_i$  di un componente è data dal prodotto della sua **frazione molare**  $n_i/n$  per la pressione totale della miscela :

$$p_i = \left( \frac{n_i}{n} \right) p$$

- sappiamo allora calcolare immediatamente la **pressione parziale dell'ossigeno** :

$$\frac{n_{O_2}}{n} = 20\% = 0.2 \quad \rightarrow \quad p_{O_2} = 0.2 \cdot 1 \text{ atm} = 0.2 \text{ atm} = 0.2 \times 10^5 \text{ Pa}$$

- questa pressione è appunto la stessa pressione che eserciterebbe l'ossigeno se da solo occupasse **tutto il volume disponibile nei polmoni**, dal testo del problema :

$$V = 0.6 \text{ l} = 0.6 \text{ dm}^3 = 0.6 \times (10^{-1} \text{ m})^3 = 0.6 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

Possiamo allora usare l'**equazione di stato dei gas perfetti** per determinare il numero di moli di ossigeno inspirato :

$$p_{O_2} V = n_{O_2} R T \quad \rightarrow \quad n_{O_2} = \frac{p_{O_2} V}{R T}$$

Numericamente :

$$n_{O_2} = \frac{(0.2 \times 10^5 \text{ Pa}) \cdot (0.6 \times 10^{-3} \text{ m}^3)}{8.31 \text{ J}/(\text{mol K}) \cdot 273 \text{ K}} = \boxed{5.23 \times 10^{-3} \text{ mol}}$$

Per ottenere infine la **massa di ossigeno** (in grammi) introdotta nei polmoni ricorriamo alla **massa molecolare** :

$${}^1_8\text{O} \rightarrow M(\text{O}_2) \approx 2 \times 16 \text{ u} = 32 \text{ g/mol}$$

$$m = M(\text{O}_2) n_{\text{O}_2} = (5.23 \times 10^{-3} \text{ mol}) \cdot (32 \text{ g/mol}) = \boxed{0.167 \text{ g}}$$

Sul **primo principio della Termodinamica** :

*Un sistema termodinamico costituito da 2 moli di elio gassoso assorbe dall'esterno una quantità di calore pari a 10 calorie e compie un lavoro meccanico pari a 10 J. Determinare :*

- la variazione di energia interna del sistema*
- la variazione di temperatura*

- consideriamo l'elio come **gas perfetto monoatomico** (è un gas nobile), quindi abbiamo  $n = 2$  mol di gas ideale
- il calore assorbito è quotato in "calorie", riportiamo tutto in unità del sistema internazionale:

$$1 \text{ cal} = 4.186 \text{ J} \quad \rightarrow \quad Q = 10 \text{ cal} = 41.86 \text{ J}$$

- ricordiamo infine il **primo principio della Termodinamica** :

$$Q - W = \Delta U$$

- possiamo allora calcolare immediatamente la variazione di energia interna del sistema :

$$\Delta U = Q - W = 41.86 \text{ J} - 10 \text{ J} = \boxed{31.86 \text{ J}}$$

Dalla **teoria cinetica dei gas** sappiamo poi che l'**energia interna** è determinata dall'energia cinetica media delle  $N = n N_A$  molecole di gas in agitazione come :

$$U = N \overline{E_k} = n N_A \overline{E_k} \quad \text{con} \quad \overline{E_k} = \frac{\ell}{2} k_B T$$

$$\rightarrow \Delta U = \frac{\ell}{2} n N_A k_B \Delta T = \frac{\ell}{2} n R \Delta T$$

Considerando che *He* è monoatomico, quindi i **gradi di libertà** sono  $\ell = 3$ , ricaviamo anche la **variazione di temperatura** :

$$\Delta U = \frac{3}{2} n R \Delta T \quad \rightarrow \quad \Delta T = \frac{2 \Delta U}{3 n R}$$

Numericamente :

$$\Delta T = \frac{2 \cdot 31.86 \text{ J}}{3 \cdot 2 \text{ mol} \cdot 8.31 \text{ J}/(\text{mol K})} = \boxed{1.28 \text{ K} = 1.28 \text{ }^\circ\text{C}}$$

Sul **rendimento** in un **ciclo di Carnot** :

*Una macchina di Carnot ha una potenza di uscita di 200 kW. Essa lavora tra due termostati, uno a temperatura 450 °C e uno a temperatura 25 °C.*

*Determinare :*

- il lavoro prodotto in un'ora di lavoro della macchina*
- il rendimento della macchina*
- il calore assorbito e ceduto dalla macchina in un'ora di lavoro*

Cosa sappiamo dal problema :

- la **potenza** erogata dalla macchina, quindi

$$P = \frac{W}{\Delta t} = 200 \text{ kW} = 200 \times 10^3 \frac{\text{J}}{\text{s}}$$

- le **temperature** dei due termostati

$$T_1 = 450 \text{ }^\circ\text{C} = 723.15 \text{ K} \quad , \quad T_2 = 25 \text{ }^\circ\text{C} = 298.15 \text{ K}$$

Ricordando che per definizione la potenza è proprio **lavoro svolto per unità di tempo** possiamo calcolare immediatamente il lavoro svolto dalla macchina in un tempo pari ad un'ora :

$$\Delta t = 1 \text{ h} = 60 \text{ min} = 3600 \text{ s}$$

$$P = \frac{W}{\Delta t} \rightarrow W = P\Delta t = \left( 200 \times 10^3 \frac{\text{J}}{\text{s}} \right) \cdot (3600 \text{ s}) = \boxed{7.2 \times 10^8 \text{ J}}$$

Per il calcolo del **rendimento** ricordiamo invece i risultati fondamentali per una **macchina di Carnot** (detta anche **macchina termica ideale**) :

- per qualsiasi **ciclo termodinamico** la **variazione di energia interna**  $\Delta U$  è nulla :

$$Q - W = \Delta U = 0 \quad \rightarrow \quad Q = W$$

- la conclusione "*lavoro uguale calore*" va però intesa come lavoro prodotto a partire dal **bilancio di calore complessivo**, quindi **calore ASSORBITO**  $Q_A$  e **calore CEDUTO**  $Q_C$  :

$$Q = Q_A + Q_C$$

- ricordiamo anche che **per convenzione** :

$$Q_A > 0 \quad , \quad Q_C < 0$$

- il primo principio della Termodinamica quindi fissa il **bilancio energetico complessivo** :

$$Q_A + Q_C = W$$

- tuttavia il secondo principio della Termodinamica ci dice che non tutto il calore assorbito può essere trasformato in lavoro utile, una parte di calore viene sempre "sprecata" in calore ceduto :

$$Q_C \neq 0$$

- per questo motivo si introduce la definizione di rendimento della macchina in modo da quantificare **quanto lavoro utile** effettivamente riesco a produrre a partire da una certa quantità di calore assorbita :

$$\eta = \frac{W}{Q_A} = \frac{Q_A + Q_C}{Q_A} = 1 + \frac{Q_C}{Q_A}$$

Ricordando che per convenzione il calore ceduto è negativo :

$$Q_C < 0 \rightarrow \eta = 1 + \frac{Q_C}{Q_A} = 1 - \frac{|Q_C|}{Q_A}$$

Osserviamo quindi che il rendimento è una quantità sempre minore di uno :

$$\eta = 1 - \frac{|Q_C|}{Q_A} < 1$$

Questo risultato può essere considerato come una **formulazione alternativa** del secondo principio della Termodinamica :

*Non è possibile realizzare una macchina termica che abbia rendimento unitario*

Quella chiamata **macchina di Carnot** è una macchina ideale e rappresenta la macchina che in linea di principio ha il **massimo rendimento (teorico)** :

$$\eta = 1 - \frac{|Q_C|}{Q_A} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad \text{con} \quad T_1 > T_2$$

Conoscendo le temperature dei due termostati possiamo allora calcolare il rendimento della macchina :

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} = 1 - \frac{298.15 \text{ K}}{723.15 \text{ K}} = \boxed{0.59}$$

### ATTENZIONE !

Le due temperature vanno espresse in **GRADI KELVIN** ! Lavorare in gradi centigradi fornisce un risultato **SBAGLIATO** !

$$\eta = 1 - \frac{25 \text{ }^\circ\text{C}}{450 \text{ }^\circ\text{C}} = 0.94 \quad \text{infatti} \quad \frac{a}{b} \neq \frac{a+k}{b+k}$$

Nota il lavoro effettuato in un'ora e il rendimento possiamo infine calcolare **calore assorbito e ceduto** (sempre in un'ora di lavoro della macchina).

Calore assorbito :

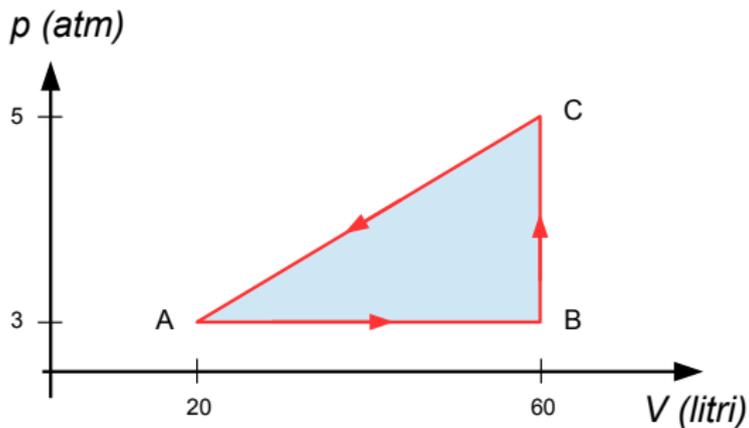
$$\eta = \frac{W}{Q_A} \rightarrow Q_A = \frac{W}{\eta} = \frac{7.2 \times 10^8 \text{ J}}{0.59} = \boxed{12.2 \times 10^8 \text{ J}}$$

Calore ceduto :

$$Q_A + Q_C = W \rightarrow Q_C = W - Q_A = (7.2 - 12.2) \times 10^8 \text{ J} = \boxed{-5 \times 10^8 \text{ J}}$$

Un altro esempio di **ciclo termodinamico** :

*Due moli di gas ideale sono sottoposte al ciclo termodinamico in figura.  
Calcolare il calore ceduto o assorbito dal gas durante l'intero ciclo.*



Analizziamo il ciclo proposto :

- $A \rightarrow B$  : espansione isocora del gas
- $B \rightarrow C$  : trasformazione isobara del gas
- $C \rightarrow A$  : compressione del gas attraverso trasformazione reversibile in cui la pressione diminuisce linearmente con il volume

Dal grafico del ciclo sul *piano di Clapeyron* sappiamo anche che :

$$V_A = 20 \ell \quad , \quad p_A = 3 \text{ atm}$$

$$V_B = 60 \ell \quad , \quad p_B = 3 \text{ atm}$$

$$V_C = 60 \ell \quad , \quad p_C = 5 \text{ atm}$$

- trattandosi di un **ciclo termodinamico** già sappiamo che **complessivamente** la variazione di energia interna è **nulla** :

$$U_{in} = U_{fin} = U_A \quad \rightarrow \quad \boxed{\Delta U = 0}$$

- dal primo principio della Termodinamica possiamo allora subito scrivere che :

$$Q - W = \Delta U = 0 \quad \rightarrow \quad \boxed{Q = W}$$

- dobbiamo allora calcolare il **lavoro totale** svolto nel ciclo :

$$W = W_{AB} + W_{BC} + W_{CA}$$

Ricordando che in generale il lavoro è dato dall'**area (con segno) sottesa alla curva** della trasformazione abbiamo :

$$W_{AB} = p_A(V_B - V_A)$$

$$W_{BC} = 0$$

$$\begin{aligned} W_{CA} &= p_A(V_A - V_B) + \frac{1}{2}(V_A - V_B)(p_A - p_C) \\ &= -W_{AB} + \frac{1}{2}(V_A - V_B)(p_A - p_C) \end{aligned}$$

$$W = W_{AB} + W_{BC} + W_{CA} = \cancel{W_{AB}} + 0 - \cancel{W_{AB}} + \frac{1}{2}(V_A - V_B)(p_A - p_C)$$

Come atteso quindi, il lavoro del ciclo è proprio l'area (con segno) del triangolo formato dalle 3 trasformazioni.

Numericamente (passiamo anche alle unità del Sistema Internazionale) :

$$Q = W = 0.5 \cdot (20 - 60) \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot (3 - 5) \times 10^5 \text{ Pa} = \boxed{4 \times 10^3 \text{ J}}$$

$Q > 0 \rightarrow$  complessivamente il gas assorbe calore dal sistema

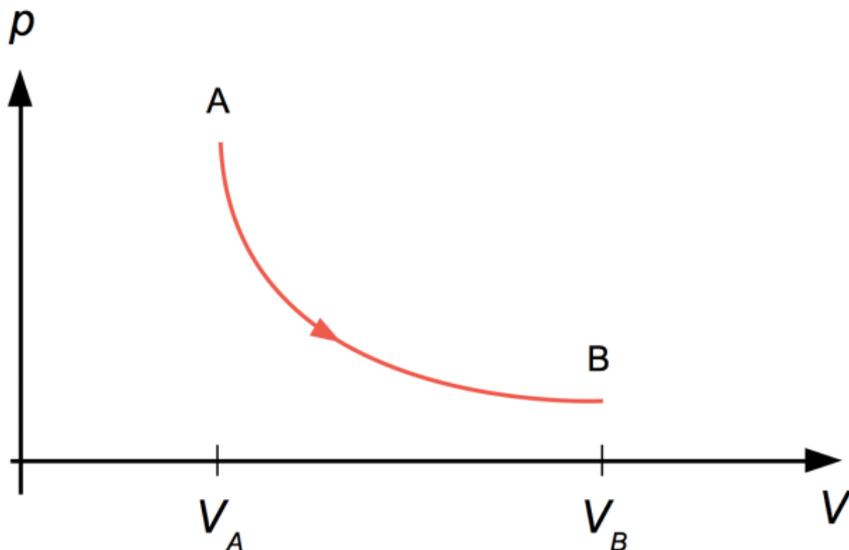
Una **trasformazione isoterma**.

*Si consideri una trasformazione isoterma di 5 moli di un gas monoatomico ideale alla temperatura  $T = 245 \text{ K}$ . Il gas espande da un volume iniziale di  $1.12 \text{ m}^3$  ad uno finale di  $4.33 \text{ m}^3$ . Determinare :*

- il lavoro svolto dal gas*
- il calore scambiato durante l'espansione*
- il lavoro eseguito ed il calore scambiato se il numero di moli del gas raddoppia*

La trasformazione in esame avviene a **temperatura costante (isoterma)**,  
quindi sul *piano di Clapeyron* essa è rappresentata da una **iperbole equilatera** :

$$pV = nRT = \text{cost} \quad \rightarrow \quad \boxed{p = \frac{\text{cost}}{V}}$$



Come visto anche in precedenza il **lavoro** svolto nella trasformazione si calcola come **area sottesa alla curva** della trasformazione stessa.

In questo caso però il calcolo dell'area non è riconducibile ad una semplice figura geometrica ma richiede un integrale :

$$p = p(V) = \frac{nRT}{V} \quad \rightarrow \quad W_{AB} = \int_A^B p(V) dV$$

$$\rightarrow \quad W_{AB} = \int_A^B \frac{nRT}{V} dV = nRT \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V} = \boxed{nRT \ln \left( \frac{V_B}{V_A} \right)}$$

dove si usa il fatto che

$$y = \frac{1}{x} \quad \rightarrow \quad \int \frac{dx}{x} = \ln |x|$$

Abbiamo allora tutto per poter calcolare numericamente il lavoro :

$$W_{AB} = 5 \text{ mol} \cdot 8.31 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \cdot 245 \text{ K} \cdot \ln \left( \frac{4.33 \text{ m}^3}{1.12 \text{ m}^3} \right) = \boxed{13.76 \times 10^3 \text{ J}}$$

dove correttamente otteniamo un **lavoro positivo** (il gas si sta espandendo).

Essendo poi la trasformazione a temperatura costante ( $\Delta T = 0$ ) **NON c'è variazione di energia interna**, infatti :

$$\Delta U = N \overline{E_k} = \frac{3}{2} n R \Delta T = 0$$

*In una qualsiasi **trasformazione ISOTERMA** la variazione di energia interna  $\Delta U$  è sempre **NULLA** !*

Dal primo principio della Termodinamica quindi :

$$Q - W = \Delta U = 0 \quad \rightarrow \quad Q = W = 13.76 \times 10^3 \text{ J}$$

Dai risultati precedenti vediamo infine subito che se il numero di moli di gas raddoppia anche il lavoro raddoppia :

$$n' = 2n \quad \rightarrow \quad W' = Q' = 2W$$

Un semplice esempio di **calcolo di entropia** per un sistema termodinamico.

*Sapendo che il calore latente di fusione del ghiaccio vale  $334 \text{ J/g}$ , calcolare la variazione di entropia di un cubetto di ghiaccio di massa  $100 \text{ g}$  che fonde immerso in un bicchiere di acqua a  $0^\circ \text{C}$ .*

- il processo di fusione del ghiaccio è un esempio di passaggio di stato
- ricordiamo che in presenza di un passaggio do stato **la temperatura NON cambia** finchè il passaggio non è completato
- il **calore** necessario a completare il passaggio di stato (la fusione) è direttamente proporzionale alla massa che subisce la trasformazione (il cubetto di ghiaccio) :

$$Q = \lambda m \quad \text{con } \lambda \text{ il } \underline{\text{calore latente}}$$

- la **variazione di entropia**  $\Delta S$  è definita come :

$$\Delta S = \frac{Q}{T}$$

Conoscendo il calore latente del ghiaccio e la sua temperatura di fusione possiamo calcolare la variazione di entropia :

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{\lambda m}{T} = 334 \text{ J/g} \cdot \frac{100 \text{ g}}{273 \text{ K}} = \boxed{122.3 \text{ J/K}}$$