

QUESTIONI DIDATTICHE



Confronto tra le variazioni di grandezze termodinamiche nei processi reversibili e irreversibili

M. Fazio

Dipartimento di Fisica - Università di Milano

1. Il primo principio della termodinamica

Il primo principio della termodinamica per un processo infinitesimo si scrive generalmente nella forma

$$(1) \quad \delta Q = \delta L + dU,$$

dove δQ è la quantità di calore infinitesima scambiata nel processo dal sistema termodinamico in esame, δL è il lavoro elementare compiuto dal 0 sul sistema e dU è la variazione infinitesima di energia interna del sistema.

La diversa scrittura delle grandezze con i simboli “d” o “ δ ” indica che, mentre in generale lavoro e quantità di calore non sono funzioni di stato, l’energia interna lo è invece sempre. Vi sono ovviamente importanti eccezioni: nelle trasformazioni adiabatiche, nelle quali $\delta Q = 0$, risulta $\delta L = -dU$, quindi il lavoro adiabatico è una funzione di stato; allo stesso modo, nelle trasformazioni isocoriche, nelle quali $\delta L = 0$, si ha $\delta Q = dU$, pertanto anche la quantità di calore è in questo caso una funzione di stato.

È ben noto che fu l’esperimento del mulinello di Joule la chiave di volta che consentì di giungere all’enunciato del primo principio della termodinamica; ta-

le esperimento ci permette di distinguere nettamente due diversi tipi di lavoro in gioco nel processo. Senza descrivere l’apparecchiatura usata, certamente ben nota ai lettori, osserviamo che il moto discendente del peso e successivamente quello di rotazione delle palette determinano moti di insieme ordinati delle molecole d’acqua; al lavoro compiuto sull’acqua che causa un moto collettivo ordinato di corpuscoli si dà il nome di lavoro coordinato L_{co} . Quando poi rimuoviamo il rivestimento adiatermano, onde consentire all’acqua lo scambio di calore con l’aria circostante per riportarsi alla temperatura iniziale, in seno alla massa d’acqua si manifestano moti casuali e disordinati dei singoli corpuscoli; il lavoro compiuto su essi viene chiamato lavoro caotico L_{ca} .

Questo lavoro caotico nell’esperimento del mulinello di Joule risulta essere una funzione linearmente dipendente dalla quantità di calore permettendo di scrivere il primo principio nella forma (1).

Il lavoro associato unicamente a variazioni di volume, lavoro detto genericamente *lavoro di espansione*, si scrive nella forma

$$(2) \quad \delta L = p dV,$$

di conseguenza la (1) si scrive nella forma

$$(3) \quad \delta Q = p dV + dU,$$

dove p è la pressione esterna contro la quale il sistema deve espandersi e dV è la variazione infinitesima di volume.

È importante sottolineare che non sempre il lavoro elementare è compiuto contro la pressione esterna e quindi non sempre è rappresentabile con l'espressione $p dV$, in quanto non è detto a priori che esso sia necessariamente associato a variazioni di volume del sistema. Ciò accade per esempio nel caso dei liquidi, per i quali la variazione di volume per effetti di compressione o di espansione di tipo meccanico è del tutto trascurabile e quindi il lavoro del tipo (2) è praticamente nullo. Esempi di sistemi termodinamici nei quali il lavoro termodinamico non è un lavoro di espansione sono:

- a) il lavoro elementare compiuto contro le forze di tensione superficiale in una lamina liquida, che si scrive come $\delta L = \tau dS$, dove τ è il coefficiente di tensione superficiale del liquido costituente il sistema termodinamico e dS è la variazione infinitesima di superficie della lamina liquida;
- b) il lavoro elementare compiuto in una cella elettrolitica nella quale una carica elettrica q si muove sotto l'azione di una differenza di potenziale infinitesima dV è dato da $\delta L = q dV$;
- c) il lavoro elementare compiuto contro la tensione T di un sottile filo vale $\delta L = T dl$, dove dl è l'allungamento infinitesimo del filo per effetto della tensione.

In modo del tutto generale, il lavoro elementare compiuto da un sistema si potrà comunque sempre esprimere come il prodotto di una grandezza inten-

siva X per la variazione infinitesima di una grandezza estensiva Y , ovvero come $X dY$.

Limitero in quanto segue la mia trattazione al caso di solo lavoro di espansione, scrivendo il primo principio della termodinamica nella forma (3).

2. Lavoro nei processi reversibili e irreversibili

Nella (3) la pressione p è intesa essere la pressione esterna contro la quale il sistema in esame si espande; comunemente tale pressione differisce dalla pressione interna del sistema, il quale evolverà in assenza di equilibrio meccanico e quindi in modo irreversibile. Tuttavia, se il processo viene condotto attraverso una successione di stati di equilibrio termodinamico, che prevede la coesistenza di equilibrio meccanico, termico e chimico, quindi nel caso di processi reversibili, la pressione interna ed esterna differiscono in condizioni di equilibrio meccanico di una quantità infinitesima o addirittura coincidono e potremo allora scrivere

$$(4) \quad \delta L = p_{\text{ext}} dV$$

(per processi irreversibili),

$$(5) \quad \delta L = p dV$$

(per processi reversibili).

In questo articolo, limitandomi al caso dei gas perfetti, per i quali esistono ben definite correlazioni tra le coordinate termodinamiche macroscopiche espresse da una serie di semplici equazioni, intendo mostrare come sono correlati i lavori compiuti e i valori finali delle coordinate termodinamiche macroscopiche del gas in un dato processo, a seconda che esso sia condotto reversibilmente o irreversibilmente.

Infatti, in quasi tutti i testi si fa notare che i risultati finali sono nettamente diversi nei due casi, ma non mi è mai capitato di vedere una trattazione che evidenzi chiaramente tali differenze. È importante un'osservazione preliminare relativa alle espressioni delle quantità di calore scambiate nei processi isobarici, isovolumici e politropici di un gas perfetto; esse sono

$$(6) \quad Q = nc_p \Delta T,$$

$$(7) \quad Q = nc_V \Delta T,$$

$$(8) \quad Q = nc_x \Delta T,$$

dove c_p , c_V e c_x sono rispettivamente i calori specifici molari a pressione costante, a volume costante e politropico, quest'ultimo dato da

$$(9) \quad c_x = c_V + \frac{R}{1-k},$$

con k esponente politropico.

Le espressioni sopra riportate vengono ricavate tutte introducendo per il lavoro elementare nel primo principio della termodinamica la quantità $p dV$, quindi sono valide solo per processi reversibili, ovvero in assenza di attriti.

3. Confronto tra quantità di calore, lavori di espansione e temperature finali

Indicherò rispettivamente con L_R , L_I ed L_a il lavoro compiuto in un processo reversibile, in uno irreversibile e quello compiuto contro le forze di attrito. Siano inoltre T_i la temperatura iniziale del gas e T_R e T_I quelle finali nel caso rispettivamente di processo reversibile e irreversibile.

Vi sono due modi alternativi di procedere per tener conto degli attriti che

sono la principale causa di irreversibilità di un processo termodinamico; a questo proposito, è opportuno precisare che cosa intendiamo per attriti: può trattarsi di attriti di natura meccanica, quali quelli che si incontrano nello scorrimento di un pistone in un cilindro nel quale è contenuto il gas (attrito radente) oppure nella rotazione di un albero inserito in un cilindro per provocare un mescolamento omogeneo di una miscela di gas (attrito volvente). Un altro tipo di attrito è l'attrito interno, o viscosità, del gas che si manifesta generalmente con forze resistenti che si oppongono allo scorrimento di strati contigui. Non sempre, però, la irreversibilità di un processo può essere ascritta alla presenza dei due tipi di attriti ora citati: è noto che la maggior parte dei processi spontanei che hanno luogo in natura sono irreversibili e i cambiamenti di stato ne costituiscono un eclatante esempio. Ora, se è facile spiegare la irreversibilità dell'ebollizione dell'acqua dovuta alla differenza finita di temperatura tra l'acqua e la sorgente di calore che provoca la formazione di vortici e quindi di fenomeni di attrito interno, risulta al contrario difficile interpretare allo stesso modo la irreversibilità del processo di fusione di un pezzo di ghiaccio appoggiato su una lastra metallica calda: in questo caso abbiamo ancora una differenza di temperatura finita tra ghiaccio e lastra, ma quali sono le conseguenze della mancanza di equilibrio termico durante la fusione?

Il motivo per cui limiterò la mia analisi al caso dei gas perfetti è il meccanismo piuttosto semplice delle trasformazioni che permette di ridurre i fenomeni di attrito ai due casi elementari elencati sopra.

Poiché il primo principio della termo-

dinamica si scrive in forma finita come $Q = L + \Delta U$, in un processo irreversibile nel quale il sistema passa dallo stato iniziale i allo stato finale f , possiamo scrivere

$$(10) \quad Q + Q_a = L + \Delta U,$$

oppure

$$(11) \quad Q = L + L_a + \Delta U.$$

Nella (10) la quantità di calore scambiata dal sistema viene in parte utilizzata per modificare il sistema (Q), in parte appare come calore liberato per attrito (Q_a), mentre L è il lavoro di espansione. Nella (11) Q è la quantità di calore scambiata dal sistema, L il lavoro di espansione ed L_a il lavoro compiuto contro le forze di attrito. Le due formulazioni sono del tutto equivalenti.

a) *Processi isotermici.*

Supponiamo di cedere a un gas perfetto la quantità di calore Q per provocare un'espansione isotermica; nel caso di espansione reversibile avremo

$$Q = L_R,$$

mentre nel caso di espansione irreversibile dovrà essere

$$Q = L_I + L_a.$$

Ne consegue

$$L_R = L_I + L_a,$$

$$L_R - L_I = L_a.$$

Essendo però il lavoro contro le forze di attrito un lavoro motore e come tale po-

sitivo per il sistema termodinamico in esame, risulterà

$$L_R > L_I,$$

ovvero il lavoro compiuto da un gas perfetto in un'espansione reversibile è maggiore di quello compiuto in un'espansione irreversibile, ovviamente a parità di calore assorbito. È immediato verificare che il volume finale occupato dal gas è maggiore nel caso di processo reversibile, mentre la pressione finale è inferiore.

Infatti, il lavoro di espansione in un processo isotermico reversibile è, con il solito significato dei termini,

$$(12) \quad L_R = nRT \ln \frac{V_{fR}}{V_i},$$

mentre nel caso di processo irreversibile, se indichiamo con p_0 la pressione esterna, è

$$(13) \quad L_I = p_0(V_{fI} - V_i).$$

Ma, dal momento che in un processo reversibile la pressione del gas deve differire di infinitamente poco o addirittura coincidere con quella esterna, dovrà anche essere, trattandosi di un processo isotermico:

$$p_i V_i = p_{fI} V_{fI} = p_0 V_i,$$

perciò confrontando la (13) con la (12) e sapendo che $L_R > L_I$, si ricava, dopo qualche passaggio,

$$nRT \ln \frac{V_{fR}}{V_i} > p_0(V_{fI} - V_i),$$

$$V_i \ln \frac{V_{fR}}{V_i} > (V_{fI} - V_i),$$

$$(14) \quad \exp[V_{fI}/V_i] < e^{(V_{fR}/V_i)}.$$

A questo punto, per confrontare i due volumi finali V_{fI} e V_{fR} , possiamo procede-

re in due diversi modi: il primo è quello di sviluppare in serie la funzione esponenziale, ma il procedimento è lungo e laborioso; il secondo, che ritengo didatticamente più utile, è quello di risolvere graficamente la disuguaglianza (14).

Le due curve hanno significato fisico a partire dal volume iniziale V_i , in corrispondenza del quale hanno entrambe ordinata e ; calcoliamo ora la pendenza delle due curve: la retta ha pendenza costante e/V_i , mentre la curva esponenziale ha pendenza

$$\exp[V_{\text{fi}}/V_i]/V_i.$$

Come si vede in fig. 1, per cui sia soddisfatta la (14), deve essere $V_{\text{fi}} < V_{\text{fr}}$: infatti, se nel processo reversibile il volume finale V_{fr} corrisponde al punto A della retta, la curva esponenziale potrà avere un'ordinata minore soltanto in corrispondenza a un volume V_{fi} inferiore a quello del punto B.

L'immediata conseguenza, in seguito alla legge di Boyle delle isoterme, è che la pressione finale nel processo irreversibile sarà maggiore di quella nel processo reversibile.

b) Processi isovolumici.

Supponiamo di cedere a un gas perfetto la quantità di calore Q per provocare una compressione isovolumica; nel caso di compressione reversibile avremo

$$Q = U_{\text{fr}} - U_i,$$

mentre per un processo irreversibile sarà

$$Q = L_a + U_{\text{fi}} - U_i,$$

da cui

$$U_{\text{fr}} - U_{\text{fi}} = L_a > 0,$$

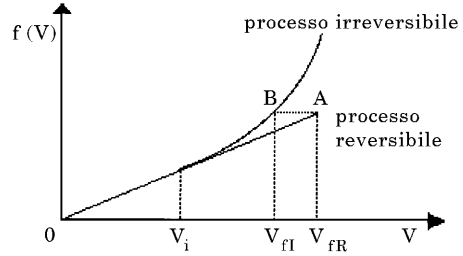


Fig. 1. - In una isoterma, confrontando le due curve che rappresentano il meccanismo reversibile e quello irreversibile, risulta $V_{\text{fi}} < V_{\text{fr}}$ infatti, se nel processo reversibile il volume finale V_{fr} corrisponde al punto A della retta, la curva esponenziale avrà un'ordinata minore solo in corrispondenza a un volume V_{fi} inferiore a quello del punto B.

$$U_{\text{fr}} - U_{\text{fi}} > 0,$$

e quindi

$$T_{\text{fr}} > T_{\text{fi}}.$$

La temperatura finale sarà dunque maggiore nel processo condotto reversibilmente; essendo il volume costante, anche la pressione sarà maggiore nel caso reversibile.

c) Processi isobarici.

Supponiamo di cedere a un gas perfetto la quantità di calore Q per provocare un'espansione isobarica; nel caso di espansione reversibile avremo, con la consueta simbologia, indicando con p la pressione con V_i e T_i rispettivamente il volume e la temperatura iniziale:

$$Q = p(V_{\text{fr}} - V_i) + nc_V(T_{\text{fr}} - T_i),$$

mentre, nel caso di espansione irreversibile:

$$Q = L_a + p(V_{\text{fi}} - V_i) + nc_V(T_{\text{fi}} - T_i),$$

dove si è tenuto conto che, essendo il processo isobarico, la pressione p deve necessariamente coincidere con la pressione esterna.

Uguagliando le due espressioni di Q :

$$L_a = p(V_{\text{fr}} - V_{\text{fi}}) + nc_V(T_{\text{fr}} - T_{\text{fi}}).$$

Teniamo presente anche che, trattandosi di un processo isobarico, deve essere

$$(15) \quad \frac{V_{\text{fr}}}{V_{\text{fi}}} = \frac{T_{\text{fr}}}{T_{\text{fi}}},$$

da cui, dopo qualche passaggio,

$$(16) \quad L_a = nc_p(T_{\text{fr}} - T_{\text{fi}}).$$

Essendo, al solito, $L_a > 0$, la temperatura finale risulta anche in questo caso minore nel caso di processo irreversibile; allo stesso modo, per la (15), risulta che il volume finale è minore in un processo irreversibile.

d) *Processi adiabatici.*

Si consideri un'espansione adiabatica di un gas perfetto da un volume iniziale V_i a uno finale V_f ; nei due casi di processo reversibile o irreversibile, il primo principio si scrive, con ovvio significato dei simboli, rispettivamente nella forma

$$(17) \quad 0 = L_R + U_{\text{fr}} - U_i,$$

$$(18) \quad 0 = L_I + L_a + U_{\text{fi}} - U_i.$$

Dobbiamo tuttavia tener presente che in un processo adiabatico il lavoro è una funzione di stato, diversamente da quanto avviene per qualsiasi altro processo termodinamico, perciò, uguagliando la (17) e la (18), otteniamo

$$L_a = U_{\text{fr}} - U_{\text{fi}}.$$

Essendo, al solito, $L_a > 0$, ne consegue che anche nel caso dei processi adiabatici, la temperatura finale è maggiore

quando il processo è condotto reversibilmente. La spiegazione, diversamente da quanto avviene per tutte le altre trasformazioni finora esaminate, è che il lavoro per vincere gli attriti viene compiuto a spese dell'energia interna del gas che quindi subisce nel processo irreversibile un raffreddamento maggiore rispetto al processo reversibile.

e) *Processi politropici.*

Anziché esaminare separatamente i vari tipi di processi, avremmo potuto eseguire un'unica trattazione prendendo in esame una generica trasformazione politropica di equazione

$$pV^k = \text{costante},$$

dove k è il cosiddetto esponente politropico. Ripetendo per tale trasformazione lo stesso percorso dei casi finora trattati e inserendo nei risultati trovati i valori $k = 1$, $k \rightarrow \infty$, $k = 0$ e $k = \gamma$, con γ coefficiente adiabatico ($= c_p/c_V$), si ritrovano, come ora vedremo, i risultati ottenuti in precedenza per le varie trasformazioni.

Supponiamo di fornire a n mol di un gas perfetto la quantità di calore Q per provocarne un'espansione politropica partendo da un volume iniziale V_i a temperatura T_i .

Avremo

$$(19) \quad Q = L_R + nc_V(T_{\text{fr}} - T_i),$$

$$(20) \quad Q = L_I + L_a + nc_V(T_{\text{fi}} - T_i),$$

rispettivamente nel caso di processo reversibile e irreversibile.

La quantità di calore Q si può però scrivere per un processo politropico anche come

$$(21) \quad Q = nc_x(T_{\text{fR}} - T_i),$$

dove c_x è dato dalla (9). Tenendo conto delle (19) e (20), si ricava allora, in base alla (21):

$$(22) \quad L_a = nc_x(T_{\text{fR}} - T_i) - \\ -L_I - nc_V(T_{\text{fR}} - T_i),$$

dove il lavoro L_I nel processo irreversibile si esprime come

$$(23) \quad L_I = p_0(V_{\text{fR}} - V_i),$$

con p_0 pressione esterna.

Applicando ora la (19) e la (21), in base alla (9), otteniamo

$$(24) \quad L_R = n(c_x - c_V)(T_{\text{fR}} - T_i) = \\ = \frac{nR}{1-k}(T_{\text{fR}} - T_i).$$

Tenendo poi conto che per una politropica reversibile vale un'equazione simile a quella di Poisson nella forma

$$TV^{k-1} = \text{costante},$$

si ricava

$$\frac{T_{\text{fR}}}{T_i} = \left(\frac{V_{\text{fR}}}{V_i} \right)^{1-k},$$

da cui, essendo in espansione $V_{\text{fR}} > V_i$, risulta

$$\begin{aligned} T_{\text{fR}} < T_i, \quad \text{se } k > 1, \\ T_{\text{fR}} > T_i, \quad \text{se } k < 1, \\ T_{\text{fR}} = T_i, \quad \text{se } k = 1. \end{aligned}$$

In tutti i casi L_R espresso dalla (24) risulta, come deve essere, positivo, come del resto L_I espresso dalla (23).

Riprendiamo ora in esame la (24).

Se $k = 0$,

$$L_R = nR(T_{\text{fR}} - T_i) \text{ (processo isobarico).}$$

Se $k \rightarrow \infty$,

$$L_R \rightarrow 0 \text{ (processo isovolumico).}$$

Se $k = \gamma$,

$$\begin{aligned} L_R &= n(c_x - c_V)(T_{\text{fR}} - T_i) = \\ &= \frac{nR}{1-\gamma}(T_{\text{fR}} - T_i) = \frac{nR}{1-c_p/c_V} \cdot \\ &\cdot (T_{\text{fR}} - T_i) = \frac{nRc_V}{c_V - c_p}(T_{\text{fR}} - T_i) = \\ &= -nc_V(T_{\text{fR}} - T_i) = -\Delta U_R, \end{aligned}$$

tipico dei processi adiabatici.

Se $k = 1$, processo isotermico, la (24) assume la forma indeterminata $0/0$, ma l'ostacolo si supera agevolmente ricordando che in un'isoterma di un gas perfetto è sempre $L = Q$.

Analoghe considerazioni ci consentono di ritrovare i legami tra pressione, volume e temperatura nei due casi di reversibilità e irreversibilità.

4. Esempi numerici

A chiarimento di quanto sopra esposto, ritengo utile fornire alcuni esempi numerici nei quali calcolare esattamente i valori delle grandezze in gioco anziché limitarmi a indicare il verso delle disuguaglianze.

I.) 1 mol di gas perfetto occupa in equilibrio con la pressione esterna di 1 atm un recipiente a pistone mobile di massa trascurabile di volume iniziale $V_i = 30$ l alla temperatura $T = 365$ K. Al gas viene ceduta isotermicamente la quantità

di calore $Q = 2$ kJ. Il processo viene condotto una prima volta reversibilmente e quindi ripetuto in modo irreversibile. Se il volume finale occupato dal gas nel secondo caso è $V_{\text{fi}} = 41$ l, calcolare: a) il lavoro compiuto contro le forze di attrito, b) il volume finale nel processo reversibile.

a) In base alla (13), in una isoterma si ha

$$L_a = L_R - L_I = Q - p(V_{\text{fi}} - V_i);$$

essendo però, sempre per la (13),

$$\begin{aligned} L_I &= \frac{nRT}{V_i}(V_{\text{fi}} - V_i) = \\ &= \frac{8.31 \cdot 365}{30}(41 - 30) = 1112.2 \text{ J}; \end{aligned}$$

ne consegue che

$$L_a = 2000 - 1112.2 = 887.8 \text{ J}.$$

b) Sempre dalla (12):

$$\begin{aligned} V_{\text{fr}} &= V_i \exp[Q/nRT] = \\ &= 30 \exp[2000/8.31 \cdot 365] = 58 \text{ l}; \end{aligned}$$

II.) 1 mol di gas perfetto monoatomico a temperatura iniziale $T_i = 300$ K occupa in un recipiente sigillato un volume $V = 10$ l. Al gas viene ora fornita la quantità di calore $Q = 2$ kJ provocandone una compressione isovolumica prima in modo reversibile, poi irreversibile; se la temperatura del gas misurata al termine del processo irreversibile è $T_{\text{fr}} = 420$ K, calcolare: a) il lavoro compiuto contro gli attriti, b) la temperatura finale nel processo reversibile.

Con la consueta simbologia, abbiamo:

$$(25) \quad Q = nc_V(T_{\text{fr}} - T_i)$$

nel caso reversibile,

$$Q = L_a + nc_V(T_{\text{fi}} - T_i).$$

nel caso irreversibile.

Sottraendo la prima equazione dalla seconda:

$$L_a = nc_V(T_{\text{fr}} - T_{\text{fi}}).$$

Per calcolare T_{fr} , applichiamo la (25):

$$(26) \quad \begin{aligned} T_{\text{fr}} &= T_i + \frac{Q}{nc_V} = 300 + \\ &+ \frac{2000}{3/2 \cdot 8.31} = 460.4 \text{ K}. \end{aligned}$$

E infine

$$L_a = \frac{3}{2} \cdot 8.31 \cdot 40.4 = 503.6 \text{ J}.$$

III.) In un'espansione adiabatica 1 mol di gas perfetto biatomico è inizialmente a temperatura $T_i = 300$ K. Nell'espansione, condotta prima reversibilmente poi irreversibilmente, il pistone del recipiente contenente il gas viene arrestato quando il volume è aumentato del 20%; nell'espansione irreversibile si registra una diminuzione di temperatura $\Delta T_i = 90$ K. Calcolare:

- a) il lavoro compiuto contro gli attriti;
b) il rapporto tra le pressioni finali nei due casi.

a) In base alla (17) e alla (18) si ricava subito che il lavoro compiuto per vincere gli attriti vale

$$L_a = nc_V(T_{\text{fr}} - T_{\text{fi}}).$$

Per ricavare T_{fr} applichiamo una delle equazioni di Poisson valide per i processi adiabatici reversibili dei gas perfetti; con la consueta simbologia:

$$T_i V_i^{\gamma-1} = T_{\text{fr}} V_{\text{fr}}^{\gamma-1},$$

$$T_{\text{fr}} = T_i \left(\frac{V_i}{V_{\text{fr}}} \right)^{\gamma-1} = \frac{300}{(1.2)^{3/2}} = 228.14 \text{ K}.$$

Nel processo reversibile la diminuzione di temperatura è allora

$$\Delta T_R = 71.86 \text{ K};$$

la temperatura finale nel processo irreversibile sarà invece $T_{\text{fI}} = 210 \text{ K}$ e il lavoro compiuto contro gli attriti sarà

$$L_a = \frac{5}{2} \cdot 8.31 \cdot (228.14 - 210) = 376.9 \text{ J}.$$

b) Applicando l'equazione di stato allo stato finale dei due processi, ricaviamo

$$\frac{p_{\text{fR}}}{p_{\text{fI}}} = \frac{T_{\text{fR}}}{T_{\text{fI}}} = \frac{228.14}{210} = 1.09.$$

IV.) 0.2 mol di gas perfetto monoatomico che occupano un volume iniziale $V_i = 4 \text{ l}$ vengono sottoposte a un processo isobarico a pressione $p = 1.5 \text{ atm}$ fornendo al gas la quantità di calore $Q = 1 \text{ kJ}$. Quando il processo è condotto irreversibilmente, il volume finale occupato dal gas è $V_{\text{fI}} = 5.8 \text{ l}$. Calcolare il lavoro compiuto contro gli attriti.

Nel caso reversibile sappiamo essere

$$(27) \quad Q = n c_p (T_{\text{fR}} - T_i),$$

dove

$$\begin{aligned} T_i &= \frac{p V_i}{n R} = \\ &= \frac{1.5 \cdot 1.01 \cdot 10^5 \cdot 4 \cdot 10^{-3}}{0.2 \cdot 8.31} = 364.6 \text{ K}. \end{aligned}$$

Dalla (27) si ricava

$$\begin{aligned} T_{\text{fR}} &= T_i + \frac{Q}{n \cdot (5/2) R} = \\ &= 364.6 \frac{1500}{0.2 \cdot 2.5 \cdot 8.31} = 605.3 \text{ K}. \end{aligned}$$

Il volume finale nel caso di irreversibilità è

$$\begin{aligned} V_{\text{fR}} &= \frac{n R T_{\text{fR}}}{p} = \\ &= \frac{0.2 \cdot 8.31 \cdot 605.3}{1.5 \cdot 1.01 \cdot 10^5} = 6.64 \text{ l}. \end{aligned}$$

Trattandosi di processo isobarico, dovrà essere

$$\frac{V_{\text{fR}}}{T_{\text{fR}}} = \frac{V_{\text{fI}}}{T_{\text{fI}}},$$

perciò

$$T_{\text{fI}} = T_{\text{fR}} \frac{V_{\text{fI}}}{V_{\text{fR}}} = 605.3 \frac{5.8}{6.64} = 528.7 \text{ K},$$

Infine, dalla (16) si ricava

$$\begin{aligned} L_a &= n c_p (T_{\text{fR}} - T_{\text{fI}}) = \\ &= 0.2 \cdot 2.5 \cdot 8.31 \cdot 76.6 = 318.3 \text{ J}. \end{aligned}$$

V.) 0.2 mol di gas perfetto biatomico espandono irreversibilmente in un processo adiabatico dalla pressione $p_i = 3 \text{ atm}$ e volume $V_i = 2 \text{ l}$ fino al volume finale $V_{\text{fI}} = 5 \text{ l}$. La pressione esterna è $p_0 = 1 \text{ atm}$. La temperatura del gas diminuisce di $\Delta T = -81 \text{ K}$. Calcolare:

- il lavoro compiuto contro gli attriti,
- la diminuzione di temperatura nel caso in cui il processo venga condotto reversibilmente,
- il volume finale nel processo reversibile.

a) Il primo principio della termodinamica per un gas perfetto in un processo adiabatico irreversibile si scrive nella forma

$$L_I + L_a + \Delta U_I = 0,$$

$$p_0 (V_f - V_i) + L_a + n c_V \Delta T = 0,$$

$$L_a = -1.01 \cdot 10^5 \cdot 3 \cdot 10^{-3} + \\ + 0.2 \cdot \frac{5}{2} \cdot 8.31 \cdot 81 = 33.6 \text{ J.}$$

b) Nel caso di processo reversibile, il lavoro di espansione si può calcolare indifferentemente attraverso l'equazione di Poisson o dal primo principio, per cui

$$L_R = \int_{V_i}^{V_f} p dV = \\ = -\frac{p_i V_i^\gamma}{1-\gamma} (V_{fR}^{1-\gamma} - V_i^{1-\gamma}) = -nc_V \Delta T_R.$$

Ora dobbiamo ricordare che in un processo adiabatico il lavoro è una funzione di stato, quindi deve essere $L_I = L_R$; ne consegue che $L_R = p_0(V_f - V_i) = 303 \text{ J}$, e pertanto

$$\Delta T_R = \frac{-L_R}{nc_V} = \\ = -\frac{303}{0.2 \cdot (5/2) \cdot 8.31} = -72.9 \text{ K.}$$

a) Essendo la temperatura finale nel processo reversibile

$$T_{fR} = T_i + \Delta T_R = \frac{p_i V_i}{nR} + \Delta T_R = \\ = \frac{3 \cdot 1.01 \cdot 10^5 \cdot 2 \cdot 10^{-3}}{0.2 \cdot 8.31} - 72.9 = 291.7 \text{ K;}$$

applichiamo ora l'equazione di Poisson che correla temperatura e volume in un'adiabatica reversibile per ricavare

$$V_{fR} = V_i \left(\frac{T_i}{T_{fR}} \right)^{1/(\gamma-1)} = \\ = 2 \left(\frac{364.6}{291.7} \right)^{2.5} = 3.49 \text{ l.}$$

Bibliografia

- [1] POLVANI G., *Termodinamica*, (Marzorati, Milano), 1949.
- [2] FAZIO M., *Termodinamica*, (CEA, Milano), 1967.
- [3] BOATO G., *Termodinamica*, (CEA, Milano), 1987.
- [4] FAZIO M., *Termologia, teoria cinetica, termodinamica*, (Edises, Napoli), 1989.