

CAPITOLO 2: PRIMO PRINCIPIO

Esercizio n. 2.17

Una certa quantità di Hg a $P = 1 \text{ atm}$ e alla temperatura $T = 0 \text{ }^\circ\text{C}$ è mantenuta a $V = \text{costante}$. Quale diventa la P se si porta la temperatura a $T = 10 \text{ }^\circ\text{C}$?

Svolgimento.

Dalle tabelle delle costanti fisiche risulta che β e χ del Hg rimangono praticamente costanti nell'intervallo di temperatura da $0 \text{ }^\circ\text{C}$ a $10 \text{ }^\circ\text{C}$, e hanno valori:

- $\beta = 181 \times 10^{-6} \text{ gradi}^{-1}$ (coefficiente di dilatazione cubica);
- $\chi = 3.87 \times 10^{-6} \text{ atm}^{-1}$ (compressibilità isoterma).

Il passaggio da uno stato di equilibrio ad un altro stato di equilibrio avviene attraverso variazioni successive infinitesime di T e V (dT e dV). Una **variazione infinitesima di P** è data dalla (da un teorema fondamentale del calcolo differenziale):

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \cdot dT + \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \cdot dV = \frac{\beta}{\chi} \cdot dT - \frac{1}{\chi \cdot V} \cdot dV ;$$

può, quindi, essere espressa in funzione di quantità fisiche).

Se $V = \text{cost.}$, al secondo membro il termine in dV è nullo, quindi:

$$dP = \frac{\beta}{\chi} \cdot dT .$$

Se la temperatura subisce una variazione da T_i a T_f , a $V = \text{cost.}$, la P cambierà da P_i a P_f . Integrando fra questi due stati (iniziale e finale):

$$\int_{P_i}^{P_f} dP = \int_{T_i}^{T_f} \frac{\beta}{\chi} \cdot dT .$$

Se è noto come variano β e χ con la temperatura si può calcolare l'integrale del secondo membro.

Se, tuttavia, il ΔT è piccolo si assumono β e χ costanti, con piccolo errore. Dunque:

$$P_f - P_i = \frac{\beta}{\chi} \cdot (T_f - T_i) .$$

Quindi:

$$P_f = P_i + \frac{181 \cdot 10^{-6} \text{ gradi}^{-1}}{3.87 \cdot 10^{-6} \text{ atm}^{-1}} \cdot (10 - 0) \text{ gradi} = 1 + 468 = \mathbf{469 \text{ atm}} .$$

Osservazione: scaldando, a $V = \text{cost.}$, il metallo Hg si ha **un'enorme aumento della pressione**.

Esercizio n. 2.18

Lavoro di un sistema idrostatico. Supponiamo di avere un cilindro contenente un sistema idrostatico dotato di un pistone mobile su cui possono agire sia il sistema che l'ambiente.

A = sezione del cilindro. P = pressione che il sistema esercita sul pistone. Sul pistone agisce la forza $P \times A$. L'ambiente esercita sul pistone una forza contraria. Condizione importante: tale forza differisca molto poco dalla forza $P \times A$. Se in tali condizioni il pistone compie uno spostamento infinitesimo dx , il sistema esegue una **quantità infinitesima di lavoro δw** , che sarà dato dalla:

$$\delta w = P \cdot A \cdot dx = P \cdot dV .$$

Durante la trasformazione supponiamo che i fenomeni che avvengono siano LENTI, in modo da mantenere il sistema prossimo all'equilibrio meccanico.

In una trasformazione **quasi-statica finita** (se è così, la P è istante per istante una coordinata termodinamica e può essere espressa per mezzo di un'equazione di stato), in cui il volume passa da V_i a V_f il lavoro compiuto è:

$$w = \int_{V_i}^{V_f} P \cdot dV .$$

Se P è espressa in funzione di V è definito il percorso di integrazione. Alcuni casi:

- espansione (o compressione) **isoterma quasi-statica** di un GAS IDEALE.

Si utilizza l'equazione: $w = \int_{V_i}^{V_f} P \cdot dV$. Per un gas ideale vale l'**equazione di stato** dei gas

ideali: $P \cdot V = n \cdot R \cdot T$, quindi: $w = \int_{V_i}^{V_f} \frac{n \cdot R \cdot T}{V} \cdot dV$. Si può, quindi, integrare. A $T =$ costante

$$\text{è: } w = n \cdot R \cdot T \cdot \int_{V_i}^{V_f} \frac{1}{V} \cdot dV = n \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{V_f}{V_i} = 2.3 \cdot n \cdot R \cdot T \cdot \log \frac{V_f}{V_i} .$$

Se si hanno 2 moli di un gas, mantenuto alla temperatura costante di $T = 0^\circ C$ e il gas viene compresso da un $V_i = 4L$ a $V_f = 1L$, allora:

$$w = 2.3 \cdot n \cdot R \cdot T \cdot \log \frac{V_f}{V_i} = 2.3 \cdot 2 \text{ mol} \cdot 8.31 \text{ J/mol} \cdot K \cdot 273 \text{ K} \cdot \log \frac{1}{4} = -6300 \text{ Joule} .$$

Il lavoro viene compiuto sul gas.

- Compressione **isoterma** quasi-statica di un SOLIDO.
Aumentiamo quasi-staticamente e **isotermicamente** ($T = 0^\circ C$) la pressione che si esercita su 10^{-2} Kg di Cu solido da $P_i = 0 \text{ atm}$ a $P_f = 1000 \text{ atm}$.

$$\begin{aligned} \rho &= 8.93 \text{ g/cm}^3; \\ \chi &= 0.725 \times 10^{-6} \text{ atm}^{-1}; \\ m &= 10^{-2} \text{ Kg} . \end{aligned}$$

Il lavoro si calcola nel seguente modo: $w = \int_i^f P \cdot dV$.

Dalla relazione:
$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \cdot dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \cdot dP = V \cdot \beta \cdot dT - V \cdot \chi \cdot dP,$$

se la temperatura è costante, si ha:
$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \cdot dP = -V \cdot \chi \cdot dP.$$

Sostituendo, all'interno del segno di integrale:
$$w = \int_i^f P \cdot dV = -\int_i^f P \cdot V \cdot \chi \cdot dP.$$

A temperatura costante, le variazioni di V e χ sono talmente piccole da risultare trascurabili: si possono, quindi, portare fuori dal segno di integrale.

$$w = -V \cdot \chi \cdot \int_{P_i}^{P_f} P \cdot dP = -V \cdot \chi \cdot \left[\frac{P^2}{2}\right]_{P_i}^{P_f} = -\frac{V \cdot \chi}{2} \cdot (P_f^2 - P_i^2).$$

Poiché il V è dato dalla massa m divisa per la densità ρ si ha:

$$w = -\frac{m \cdot \chi}{2 \cdot \rho} \cdot (P_f^2 - P_i^2) = -\frac{10g \cdot 0.725 \cdot 10^{-6} atm^{-1}}{2 \cdot 8.93 g/cm^3} \cdot 10^6 atm^2 = -0.407 \cdot 10^{-3} L \cdot atm = \mathbf{-0.041J}$$

Ove: $1L \cdot atm = 101.3J$.

Osservazione: il lavoro viene eseguito sul rame. Inoltre, questi risultati ci fanno capire che quando si comprime un gas è lecito **trascurare** il lavoro compiuto **sul materiale di cui è costituito il recipiente**.

Esercizio n. 2.19

1.5 moli di Ar: $P_i = 2.0 atm$, $T_i = 200K$.

Supponendo un comportamento ideale, calcolare: V_{gas} ; P_{tot} dopo l'aggiunta di 0.5 moli di azoto a V costante e le pressioni parziali nella miscela finale.

Svolgimento.

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{1.5 mol \cdot 0.0821 L \cdot atm \cdot K^{-1} mol^{-1} \cdot 200K}{2 atm} = 12.3L.$$

Con l'aggiunta di 0.5 moli di azoto le moli totali di gas (ideale) diventano 2. Quindi:

$$P = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{2.0 mol \cdot 0.0821 L \cdot atm \cdot K^{-1} mol^{-1} \cdot 200K}{12.3L} = 2.67 atm.$$

Le pressioni parziali sono:

$$P_{Ar} = \frac{n_{Ar} \cdot R \cdot T}{V} = \frac{1.5 \text{ mol} \cdot 0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 200 \text{ K}}{12.3 \text{ L}} = 2.0 \text{ atm},$$

$$P_{N_2} = \frac{n_{N_2} \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0.5 \text{ mol} \cdot 0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 200 \text{ K}}{12.3 \text{ L}} = 0.67 \text{ atm}.$$

Esercizio n. 2.20

Un campione di 0.85 moli di un gas ideale: $P_i = 15.0 \text{ atm}$, $T_i = 300 \text{ K}$, si espande **isotermicamente** fino alla pressione finale di $P_f = 1.0 \text{ atm}$. Calcolare il **lavoro** compiuto se l'espansione è condotta:

- contro il vuoto;
- contro una pressione esterna costante di 1.0 atm ;
- reversibilmente.

Svolgimento.

- pressione esterna nulla:

$$w = -P_{est} \cdot \Delta V = 0. \text{ Non si compie lavoro.}$$

- pressione esterna $P_{est} = 1.0 \text{ atm}$ (ed è P_f del gas = P_{est}):

$$w = -P_{est} \cdot \Delta V = -P_{est} \cdot (V_f - V_i) = -P_{est} \cdot \left(\frac{n \cdot R \cdot T}{P_f} - \frac{n \cdot R \cdot T}{P_i} \right);$$

$$w = -n \cdot R \cdot T \cdot P_{est} \cdot \left(\frac{1}{P_f} - \frac{1}{P_i} \right) =$$

$$w = -0.850 \text{ mol} \cdot 0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 300 \text{ K} \cdot 1.0 \text{ atm} \cdot \left(\frac{1}{1.0 \text{ atm}} - \frac{1}{15.0 \text{ atm}} \right) = -19.5 \text{ L} \cdot \text{atm}$$

$$w = -1.98 \cdot 10^3 \text{ J}.$$

- reversibilmente (lavoro compiuto). A meno di un infinitesimo è $P_{est} = P_{gas}$. (P_{gas} è data dall'equazione di stato dei gas ideali):

$$w = -\int_{V_i}^{V_f} P \cdot dV = -\int_{V_i}^{V_f} \frac{n \cdot R \cdot T}{V} \cdot dV = -n \cdot R \cdot T \cdot \int_{V_i}^{V_f} \frac{1}{V} \cdot dV = -n \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{V_f}{V_i} = -n \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{P_i}{P_f};$$

$$w = -n \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{P_i}{P_f} = -0.850 \text{ mol} \cdot 8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 300 \text{ K} \cdot \ln \frac{15}{1} = -5.74 \cdot 10^3 \text{ J}.$$

Questa è la massima quantità di lavoro che il sistema può compiere nell'espansione dallo stato iniziale allo stato finale.

Esercizio n. 2.21

Calcolare ΔU e ΔH per riscaldare 55.4 g di xeno da 300K a 400K. Considerare il gas ideale e le capacità termiche indipendenti dalla temperatura.

Svolgimento.

Lo xeno è un gas monoatomico (energia interna solo traslazionale $U = \frac{3}{2} \cdot R \cdot T$), per cui:

$$\bar{C}_V = \frac{3}{2} \cdot R = 12.47 JK^{-1} mol^{-1},$$

$$\bar{C}_P = \frac{3}{2} \cdot R + R = \frac{5}{2} \cdot R = 20.79 JK^{-1} mol^{-1}.$$

55.4 g di xeno a 300K corrispondono a 0.422 moli.

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V; \quad dU = C_V \cdot dT,$$

(a volume costante il calore assorbito è uguale all'aumento di energia interna).

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P; \quad dH = C_P \cdot dT,$$

(a pressione costante il calore assorbito è uguale all'aumento di entalpia).

Integrando tra la temperatura iniziale e finale si ottiene:

$$\Delta U = \int_1^2 C_V \cdot dT = C_V \cdot (T_2 - T_1) = n \cdot \bar{C}_V \cdot \Delta T,$$

$$\Delta H = \int_1^2 C_P \cdot dT = C_P \cdot (T_2 - T_1) = n \cdot \bar{C}_P \cdot \Delta T.$$

Quindi:

$$\Delta U = n \cdot \bar{C}_V \cdot \Delta T = 0.422 mol \cdot 12.47 JK^{-1} mol^{-1} \cdot 100 K = \mathbf{526 J},$$

$$\Delta H = n \cdot \bar{C}_P \cdot \Delta T = 0.422 mol \cdot 20.79 JK^{-1} mol^{-1} \cdot 100 K = \mathbf{877 J}.$$
