

**Esercizi su Lavoro**  
**A cura del Prof. T.Papa**

**1.** Un litro di mercurio è compresso reversibilmente a temperatura costante, da una pressione iniziale  $p_A = 1 \text{ kbar}$  ad una finale  $p_B = 2 \text{ kbar}$ . Sapendo che nell'intervallo indicato e alla temperatura dell'esperienza, il coefficiente di compressibilità isoterma è  $\kappa_T = 3,8 \cdot 10^{-6} \text{ bar}^{-1}$ , circa costante, calcolare il lavoro necessario per la compressione.

Il lavoro reversibile è

$$\mathcal{L} = \int_A^B p dV, \quad \text{con} \quad dV = \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp + \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT.$$

Poiché il coefficiente di compressibilità isoterma è definito dalla relazione

$$\kappa_T = -\frac{1}{V_0} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T,$$

si ha:

$$dV = -\kappa_T V_0 dp,$$

dove  $V_0 = 1 \text{ l}$  è il volume iniziale.

Il lavoro risulta:

$$\mathcal{L} = - \int_{p_A}^{p_B} \kappa_T V_0 p dp = -\frac{1}{2} \kappa_T V_0 (p_B^2 - p_A^2) = 5,7 \cdot 10^2 \text{ J}.$$

Si rammenti che  $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ .

**2.** Un blocco metallico di volume  $V = 1 \text{ dm}^3$  viene scaldato reversibilmente alla pressione costante  $p = 1 \text{ atm}$ , in modo che la sua temperatura vari di  $\Delta T = 500 \text{ K}$ . Supponendo che il coefficiente di espansione in tale intervallo abbia il valore medio  $\beta = 6 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ , calcolare il lavoro nella trasformazione.

Il lavoro reversibile è

$$\mathcal{L} = \int_A^B p dV, \quad \text{con} \quad dV = \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp + \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT,$$

Poiché il coefficiente di espansione a pressione costante è definito da

$$\beta = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p,$$

si ha:

$$dV = \beta V dT, \quad \mathcal{L} = p\beta V \int_{T_A}^{T_B} dT = p\beta V \Delta T = 3 \text{ J}$$

**Problemi sul 1 Principio della Termodinamica**  
**A cura del Prof. T.Papa**

**1.** Un'asta omogenea di sezione costante, lunghezza  $l = 0,4\text{ m}$ , massa  $m = 0,64\text{ kg}$  e peso molecolare  $M = 64$ , è libera di oscillare sotto l'azione della gravità all'interno di un involucro isolato, dove sono contenute  $n = 0,5\text{ mol}$  di un gas ideale monoatomico. Inizialmente l'asta è in quiete formando un angolo  $\theta_0 = \pi/3$  con la verticale. Lasciata libera di oscillare, dopo qualche tempo si ferma nella posizione verticale ed il sistema raggiunge un nuovo stato di equilibrio. Calcolare la variazione di temperatura del sistema (gas-asta). Trascurare la capacità termica dell'involucro e per il calore molare  $C_a$  dell'asta assumere valida la legge di Dulong e Petit.

Il problema va risolto mediante la prima legge della termodinamica, nella situazione in cui al sistema vengono impartite forme di energia (meccanica, elettromagnetica, ...) diverse dal calore. La variazione di energia interna è sempre la stessa. Nel caso in esame la variazione di energia interna del sistema gas-asta avviene a spese dell'energia potenziale iniziale dell'asta, quindi il bilancio energetico si scrive:

$$mgh = nC_V(T_B - T_A) + n_a C_a(T_B - T_A) = (nC_V + n_a C_a)(T_B - T_A)$$

$$(T_B - T_A) = \frac{mgh}{nC_V + n_a C_a}.$$

Essendo:

$$h = \frac{l}{2}(1 - \cos \theta_0) = \frac{l}{4}, \quad n_a = \frac{m}{M} = 10, \quad C_a = 3R,$$

( $m$  va espressa in grammi) risulta:

$$(T_B - T_A) = \frac{mgl/4}{nC_V + n_a C_a} \approx 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ K}.$$

**2.** Un gas ideale monoatomico, inizialmente alla pressione  $p_0 = 2\text{ atm}$  e volume  $V_0 = 10\text{ l}$ , esegue la trasformazione reversibile

$$p = p_0 \left[ 1 + \left( \frac{V - V_0}{V_0} \right)^2 \right],$$

fino a raddoppiare il volume. Calcolare il calore scambiato durante la trasformazione.

Dall'equazione della trasformazione si deduce che raddoppiando il volume iniziale, la pressione finale risulta  $p_1 = 2p_0$ .

Il calore scambiato è dato dalla prima legge della Termodinamica,

$$Q = \Delta U + \mathcal{L}. \quad (1)$$

La variazione di energia interna del gas risulta:

$$\Delta U = nC_V(T_1 - T_0) = n \frac{3}{2} R \left( \frac{4p_0 V_0}{nR} - \frac{p_0 V_0}{nR} \right) = \frac{9}{2} p_0 V_0, \quad (2)$$

dove, per ricavare le temperature, si è usata l'equazione di stato. Il lavoro nella trasformazione:

$$\mathcal{L} = \int_{V_0}^{2V_0} p dV = \int_{V_0}^{2V_0} p_0 \left[ 1 + \left( \frac{V - V_0}{V_0} \right)^2 \right] dV = \frac{4}{3} p_0 V_0. \quad (3)$$

Sostituendo le (2) e (3) nella (1), si ottiene:

$$Q = \frac{35}{6} p_0 V_0 = 116,7 \text{ l} \cdot \text{atm} = 11670 \text{ J}.$$

**3.** Un gas ideale monoatomico, di volume iniziale  $V_0 = 10^{-2} m^3$  alla temperatura  $\theta_0 = 20^\circ C$ , contenuto in un recipiente diatermico, viene compresso fino alla pressione  $p = 2 MPa$  che viene mantenuta costante. Una volta raggiunto l'equilibrio, la temperatura del gas è aumentata di  $80^\circ C$  ed il volume è diventato  $V = V_0/10$ . Determinare la quantità di calore scambiata dal gas con l'ambiente esterno.

Per la prima legge della termodinamica:

$$Q = \Delta U + \mathcal{L},$$

con

$$\Delta U = nC_V \Delta T = \frac{3}{2} nR \Delta T, \quad \mathcal{L} = p \Delta V.$$

Essendo, per l'equazione di stato,

$$nR = \frac{pV}{T} = \frac{pV_0/10}{T},$$

si ottiene:

$$Q = \frac{3}{2} \frac{pV_0/10}{T} \Delta T + p \Delta V = -17,5 kJ$$

**4.** Un gas ideale monoatomico, inizialmente a temperatura  $T_A = 300 K$ , compie una trasformazione adiabatica irreversibile al termine della quale si raffredda di  $\Delta T = T_B - T_A = -5 K$ . Utilizzando il lavoro ottenuto durante tale processo, il gas viene riportato, a pressione costante, al volume iniziale  $V_C = V_A$ . Determinare la temperatura finale del gas.

Per la prima legge della termodinamica, il lavoro nella trasformazione adiabatica, è uguale alla diminuzione di energia interna:

$$\mathcal{L} = -nC_V(T_B - T_A), \quad (1)$$

Nella trasformazione isobara:

$$-\mathcal{L} = p(V_C - V_B).$$

Poiché  $V_C = V_B T_C / T_B$ , si ha

$$-\mathcal{L} = \frac{pV_B}{T_B}(T_C - T_B) = nR(T_C - T_B),$$

e tenendo conto della (1):

$$nR(T_C - T_B) = nC_V(T_B - T_A).$$

Essendo  $T_B = T_A + \Delta T$ , si ottiene:

$$T_C = T_A + \frac{C_p}{R} \Delta T = T_A + \frac{5}{2} \Delta T = 287,5 K$$

**5.** Una mole di gas ideale biatomico si espande secondo la politropica reversibile  $pV^2 = \text{cost}$ . Sapendo che la temperatura iniziale è  $T_A = 400 K$  e che il gas compie il lavoro  $\mathcal{L} = 2000 J$ , determinare la temperatura finale  $T_B$  ed il calore scambiato nella trasformazione.

In una politropica,  $pV^\delta = p_A V_A^\delta$ , il lavoro reversibile è dato da

$$\mathcal{L} = \int_{V_A}^{V_B} \frac{p_A V_A^\delta}{V^\delta} dV = \frac{p_B V_B - p_A V_A}{1 - \delta} = \frac{R(T_B - T_A)}{1 - \delta}.$$

Da cui, per  $\delta = 2$ ,

$$T_B = T_A + \frac{1 - \delta}{R} \mathcal{L} = 160 K.$$

Il calore scambiato:

$$Q = \Delta U + \mathcal{L} = C_V(T_B - T_A) + \mathcal{L} = -2986 \text{ J}.$$

Nella trasformazione calore viene ceduto.

**6.** Un recipiente cilindrico adiabatico è diviso in due parti uguali  $A$  e  $B$  da un pistone scorrevole, anch'esso adiabatico, e di massa trascurabile. Ognuna delle due parti contiene  $6 \text{ mol}$  di gas ideale monoatomico alla pressione  $p_0$  e alla temperatura  $T_0 = 300 \text{ K}$ . Una resistenza elettrica riscalda reversibilmente il gas contenuto nella parte  $A$ , determinando una compressione del gas in  $B$ , fino a triplicarne la pressione. Calcolare il lavoro fatto dal gas contenuto in  $A$  ed il calore da esso assorbito.

In  $A$  viene dissipato calore mediante la resistenza elettrica (lavoro adiabatico), mentre il gas contenuto in  $B$  viene compresso adiabaticamente e reversibilmente, raggiungendo la temperatura

$$T_B = T_0 \left( \frac{p_B}{p_0} \right)^{(\gamma-1)/\gamma} = 466 \text{ K},$$

avendo tenuto conto dell'equazione delle adiabatiche reversibili, nelle variabili  $p$  e  $T$ .

Di conseguenza, il lavoro fatto dal gas in  $A$  su quello contenuto in  $B$  è pari alla variazione di energia interna di quest'ultimo:

$$\mathcal{L} = nC_V(T_B - T_0) = 1,2 \cdot 10^4 \text{ J}.$$

D'altro canto, il calore assorbito dal gas  $A$  è pari alla somma del lavoro effettuato e della sua variazione di energia interna. Per calcolare quest'ultima occorre determinare la temperatura finale  $T_A$  del gas. Dall'equazione di stato del gas ideale si ha:

$$p_A V_A = nRT_A, \quad p_0 V_0 = nRT_0, \quad \frac{T_A}{T_0} = \frac{p_A V_A}{p_0 V_0}, \quad \Rightarrow \quad T_A = T_0 \frac{p_A V_A}{p_0 V_0}.$$

Ma, essendo  $V_0$  il volume iniziale dei gas,

$$V_A = 2V_0 - V_B = 2V_0 - V_0 \left( \frac{p_0}{p_B} \right)^{1/\gamma} = V_0 \left[ 2 - \left( \frac{p_0}{p_B} \right)^{1/\gamma} \right],$$

e, tenuto conto che nelle due parti  $p_A = p_B$ ,

$$T_A = T_0 \frac{p_B}{p_0} \left[ 2 - \left( \frac{p_0}{p_B} \right)^{1/\gamma} \right] = 1334 \text{ K}.$$

Pertanto:

$$Q = \mathcal{L} + \Delta U_A = \frac{3}{2} nR(T_B - T_0) + \frac{3}{2} nR(T_A - T_0) = 89,75 \text{ kJ}.$$

**7.** Due moli di gas ideale monoatomico si espandono secondo la trasformazione reversibile, di equazione

$$p = p_0 + a(V - V_0) - b(V - V_0)^2,$$

in cui la pressione dello stato finale è uguale a quella dello stato iniziale  $p_0 = 10^5 \text{ Pa}$ . Calcolare il lavoro ed il calore associati alla trasformazione; ( $a = 2 \cdot 10^8 \text{ Pa/m}^3$ ,  $b = 5 \cdot 10^{11} \text{ Pa/m}^6$ ).

Nel diagramma  $V$ - $p$  la trasformazione è rappresentata da un arco di parabola ad asse verticale e concavità volta in basso i cui stati estremi sono alla stessa pressione  $p_0$ . Per la prima legge della termodinamica,

$$Q = \Delta U + \mathcal{L}. \quad (1)$$

Detto  $V_1$  il volume finale, si ha

$$\begin{aligned}\mathcal{L} &= \int_{V_0}^{V_1} p dV = \int_{V_0}^{V_1} [p_0 + a(V - V_0) - b(V - V_0)^2] dV \\ &= p_0(V_1 - V_0) + \frac{1}{2}a(V_1 - V_0)^2 - \frac{1}{3}b(V_1 - V_0)^3.\end{aligned}$$

Ma, dall'equazione della trasformazione, per  $p = p_0$  e  $V = V_1$ , si ricava

$$V_1 - V_0 = \frac{a}{b} = 4 \cdot 10^{-4} m^3. \quad (2)$$

Sostituendo nella precedente, il lavoro risulta:

$$\mathcal{L} = 45,34 J.$$

La variazione di energia interna è

$$\Delta U = nC_V(T_1 - T_0) = \frac{3}{2}p_0(V_1 - V_0) = 60 J,$$

dove si è tenuto conto dell'equazione di stato. Dalla (1) si ottiene il calore associato alla trasformazione:

$$Q = 105,34 J.$$

Si noti che il lavoro e la variazione di energia interna risultano piuttosto piccoli. Ciò è dovuto al fatto che la variazione di volume, come risulta dalla (2), è molto modesta.

**Problemi sui Gas Ideali**  
**A cura del Prof. T. Papa**

**1.** Una mole di gas ideale monoatomico alla temperatura iniziale  $T_0 = 300\text{ K}$  esegue una trasformazione politropica reversibile di equazione  $TV^{-3} = \text{cost}$ , raddoppiando il volume iniziale  $V_0$ . Determinare la quantità di calore scambiata dal gas.

Usando l'equazione di stato, l'equazione della politropica si può scrivere

$$pV^{-2} = \text{cost}, \quad (\delta = -2).$$

Il calore molare della politropica è

$$C_\delta = C_V + \frac{R}{1-\delta} = \frac{11}{6}R,$$

quindi:

$$Q = nC_\delta(T_f - T_0). \quad (1)$$

Ma,

$$T_0V_0^{-3} = T_f(2V_0)^{-3}; \quad \Rightarrow \quad T_f = 8T_0.$$

Sostituendo nella (1),

$$Q = nR\frac{77}{6}T_0 = 7647\text{ cal}.$$

**2.** Due moli di gas ideale monoatomico si espandono secondo la trasformazione reversibile, di equazione

$$p = p_0 + a(V - V_0) - b(V - V_0)^2,$$

in cui la pressione dello stato finale è uguale a quella dello stato iniziale  $p_0 = 10^5\text{ Pa}$ . Calcolare il lavoro ed il calore associati alla trasformazione; ( $a = 2 \cdot 10^8\text{ Pa/m}^3$ ,  $b = 5 \cdot 10^{11}\text{ Pa/m}^6$ ).

Nel diagramma  $V$ - $p$  la trasformazione è rappresentata da un arco di parabola ad asse verticale e concavità volta in basso i cui stati estremi sono alla stessa pressione  $p_0$ . Per la prima legge della termodinamica,

$$Q = \Delta U + \mathcal{L}. \quad (1)$$

Detto  $V_1$  il volume finale, si ha

$$\begin{aligned} \mathcal{L} &= \int_{V_0}^{V_1} p dV = \int_{V_0}^{V_1} [p_0 + a(V - V_0) - b(V - V_0)^2] dV \\ &= p_0(V_1 - V_0) + \frac{1}{2}a(V_1 - V_0)^2 - \frac{1}{3}b(V_1 - V_0)^3. \end{aligned}$$

Ma, dall'equazione della trasformazione, per  $p = p_0$  e  $V = V_1$ , si ricava

$$V_1 - V_0 = \frac{a}{b} = 4 \cdot 10^{-4}\text{ m}^3. \quad (2)$$

Sostituendo nella precedente, il lavoro risulta:

$$\mathcal{L} = 45,34\text{ J}.$$

La variazione di energia interna è

$$\Delta U = nC_V(T_1 - T_0) = \frac{3}{2}p_0(V_1 - V_0) = 60\text{ J},$$

dove si è tenuto conto dell'equazione di stato. Dalla (1) si ottiene il calore associato alla trasformazione:

$$Q = 105,34\text{ J}.$$

Si noti che il lavoro e la variazione di energia interna risultano piuttosto piccoli. Ciò è dovuto al fatto che la variazione di volume, come risulta dalla (2), è molto modesta.

**3.** Un recipiente cilindrico adiabatico, munito di pistone anch'esso adiabatico, è contenuta una mole di gas ideale ed una massa  $m = 20 \text{ gm}$  di ghiaccio. Il sistema è in equilibrio alla pressione  $p_0 = 1 \text{ atm}$  e alla temperatura  $\theta_0 = 0^\circ \text{C}$ . Il gas viene compresso reversibilmente finché tutto il ghiaccio si è sciolto. Calcolare il volume finale del gas, assumendo indipendenti dalla pressione la temperatura ed il calore di fusione del ghiaccio  $\lambda_f = 80 \text{ cal/gm}$ .

Finché il ghiaccio è presente alla sua temperatura di fusione, la compressione è isoterma reversibile. In tal caso

$$\Delta U = 0, \quad \Rightarrow \quad Q = -\mathcal{L},$$

dove  $Q$  è il calore assorbito nella fusione del ghiaccio e  $-\mathcal{L}$  il lavoro di compressione, esterno. Detto  $V_1$  il volume finale, si ha

$$m\lambda_f = -nRT_0 \ln \frac{V_1}{V_0}.$$

da cui:

$$V_1 = V_0 \exp \left[ -\frac{m\lambda_f}{nRT_0} \right] = \frac{nRT_0}{p_0} \exp \left[ -\frac{m\lambda_f}{nRT_0} \right] = 1,18 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3.$$

**4.** Un gas ideale monoatomico è contenuto in un recipiente adiabatico, in equilibrio alla temperatura  $T_A = 320 \text{ K}$ . Successivamente esso si espande, occupando il volume  $V_B = 3V_A$  e compiendo il lavoro  $\mathcal{L} = 150 \text{ J/mol}$ , quindi viene compresso adiabaticamente e reversibilmente fino al volume finale  $V_C = V_A$ . Determinare la temperatura finale del gas.

L'espansione  $AB$  è irreversibile. Per la prima legge della termodinamica,

$$nC_V(T_B - T_A) + n\mathcal{L} = 0,$$

si ricava:

$$T_B = T_A - \frac{\mathcal{L}}{C_V} = T_A - \frac{2\mathcal{L}}{3R}.$$

Pertanto, tenuto conto dell'equazione dell'adiabatica  $BC$ ,

$$T_C = T_B \left( \frac{V_B}{V_C} \right)^{\gamma-1} = T_B 3^{\gamma-1},$$

si ottiene:

$$T_C = \left( T_A - \frac{2\mathcal{L}}{3R} \right) 3^{5/3-1} = 640,5 \text{ K}.$$

**Problemi sui Gas di Van der Waals**  
**A cura del Prof. T. Papa**

**1.** Una quantità di ossigeno costituita da  $n$  moli, a temperatura  $T_0$  e volume  $V_0$ , viene fatta espandere isotermicamente, fino a raddoppiare il volume. Calcolare il rapporto dei calori assorbiti nei seguenti casi:

a) il gas si consideri ideale

b) il gas obbedisca all'equazione di Van der Waals con  $V_0 = 2nb$  ( $b$  covolume).

Gas ideale. Detto  $V_1$  il volume finale, si ha

$$Q_1 = nRT_0 \ln \frac{V_1}{V_0} = nRT_0 \ln 2. \quad (1)$$

Gas di Van der Waals.

$$\delta Q_2 = dU + pdV = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + pdV.$$

Nell'isoterma,

$$\delta Q_2 = \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV. \quad (2)$$

Ricordando che

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p,$$

e sostituendo nella (2)

$$\delta Q_2 = T_0 \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV. \quad (3)$$

Dall'equazione di stato di Van der Waals:

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2 a}{V^2}, \quad \Rightarrow \quad \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{nR}{V - nb}.$$

Pertanto la (3) diventa:

$$\delta Q_2 = \frac{nRT_0}{V - nb} dV.$$

Integrando:

$$Q_2 = \int_{V_0}^{V_f} \frac{nRT_0}{V - nb} dV = nRT_0 \ln \frac{V_f - nb}{V_0 - nb} = nRT_0 \ln 3.$$

Pertanto:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{\ln 2}{\ln 3} = 0,63.$$

**2.** Un cilindro diatermico, munito di pistone libero di scorrere, contiene una mole di gas reale assimilabile ad un gas di Van der Waals, in cui  $a = 1,4 \ell \cdot \text{atm} \cdot \ell / \text{mol}^2$  e  $b = 0,04 \ell / \text{mol}$ , che occupa il volume  $V_1 = 1 \ell$ . Improvvisamente il gas viene fatto espandere contro la pressione atmosferica  $p_0$  fino al volume  $V_2 = 4 \ell$ . Calcolare il calore scambiato dal gas durante l'espansione.

L'espansione è irreversibile ma, essendo il cilindro diatermico, una volta raggiunto l'equilibrio finale, la temperatura del gas è uguale a quella iniziale.

Per la prima legge della termodinamica, il calore scambiato è dato da

$$Q = \Delta U + \mathcal{L}. \quad (1)$$



Per ricavare  $\Delta U$  si rammenti che il differenziale dell'energia interna, nelle variabili  $T$  e  $V$  è

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV = C_V dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV. \quad (2)$$

Ricordando l'equazione termodinamica di stato,

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p,$$

e l'equazione di stato di Van der Waals,

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2},$$

dove  $V$  è il volume molare, espresso nel caso del problema in  $\ell/mol$ , si ottiene:

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \frac{a}{V^2}.$$

Pertanto la (2) diventa:

$$dU = C_V dT + \frac{a}{V^2} dV,$$

e poiché il processo è monotermeo,

$$dU = \frac{a}{V^2} dV.$$

Integrando si ricava:

$$\Delta U = a \left( \frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right) = 1,05 \ell \cdot atm = 106,7 J/mol \quad (3)$$

Il lavoro contro la pressione esterna  $p_0$  è semplicemente

$$\mathcal{L} = p_0 \Delta V = 3 \ell \cdot atm = 304 J \quad (4)$$

Sostituendo la (3) e la (4) nella (1) si ottiene:

$$Q = 410 J.$$

Si osservi che il contributo alla variazione di energia interna è dovuto solo alla variazione di volume.

**Problemi sul II Principio della Termodinamica e sull'Entropia**  
**A cura del Prof. T.Papa**

**1.** Un blocco di alluminio ( $M_{Al} = 27$ ) di massa  $m = 1\text{ kg}$ , alla temperatura di  $500^\circ\text{C}$ , viene raffreddato ponendolo a contatto con una sorgente a  $20^\circ\text{C}$ , fino a raggiungere l'equilibrio termico. Si calcoli la variazione di entropia del blocco e della sorgente. Si ritenga trascurabile la variazione di volume e valida la legge di Dulong Petit nell'intervallo di temperature assegnato.

La legge di Dulong e Petit afferma che a temperature elevate rispetto a quelle criogeniche, il calore molare a volume costante di un solido è  $C_V = 3R$ . Il processo è irreversibile, in quanto il blocco viene semplicemente posto in contatto con la sorgente. La variazione di entropia del blocco, valutata con i soliti criteri di reversibilità, è data da:

$$\Delta S = nC_V \int_{T_A}^{T_B} \frac{dT}{T} = \frac{m}{M} 3R \ln \frac{293}{773} = -895\text{ J/K}.$$

La variazione di entropia della sorgente è data da:

$$\Delta S_{sorg} = \frac{Q}{T_B} = \frac{m}{M_{Al}} C_V \frac{T_A - T_B}{T_B} = \frac{m}{M_{Al}} 3R \frac{480}{293} = 1512\text{ J/K}.$$

Si rammenti che la sorgente subisce variazioni, di origine non dissipative, determinate esclusivamente dalle quantità di calore scambiate. Se il calore fosse scambiato reversibilmente si otterrebbe esattamente la stessa variazione di entropia. Dunque, ogni volta che una sorgente scambia una quantità di calore durante una trasformazione di qualsiasi tipo, la sua variazione di entropia è  $Q/T$ , dove  $Q$  va preso col suo segno (positivo se il calore viene assorbito, negativo se ceduto).

**2.** Un pezzo di piombo, di massa  $m_1 = 80\text{ gm}$ , alla temperatura  $\theta_1 = 150^\circ\text{C}$  viene introdotto in un vaso Dewar (thermos) di capacità termica trascurabile, contenente una massa  $m_2 = 80\text{ gm}$  d'acqua a temperatura  $\theta_2 = 20^\circ\text{C}$ . Si calcoli la variazione di entropia del sistema una volta raggiunto l'equilibrio. ( $c_{Pb} = 129\text{ J/(kg} \cdot \text{K)}$ ).

Il sistema è isolato e la variazione di volume nel processo è trascurabile, pertanto la variazione di energia interna, somma delle variazioni di energia interna dell'acqua e del piombo, è nulla

$$\Delta U = \Delta U_{acq} + \Delta U_{Pb} = 0, \quad \Delta U_{acq} = -\Delta U_{Pb}.$$

Detta  $\theta_e$  la temperatura di equilibrio, si ha

$$m_1 c_{Pb} (\theta_1 - \theta_e) = m_2 c_{acq} (\theta_e - \theta_2), \quad \Rightarrow \quad \theta_e = 23,9^\circ\text{C} = 297\text{ K}.$$

La variazione di entropia va calcolata adottando i noti criteri di reversibilità per tali processi. La variazione di entropia totale è somma delle variazioni di entropia del piombo e dell'acqua. Assumendo nell'intervallo di temperature assegnato, costante il calore specifico dell'acqua e pari a  $1\text{ cal/gm} \cdot \text{K} = 4,18 \cdot 10^3\text{ J/kg} \cdot \text{K}$ , si ottiene:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_e} m_1 c_{Pb} \frac{dT}{T} + \int_{T_2}^{T_e} m_2 c_{acq} \frac{dT}{T} = m_1 c_{Pb} \ln \frac{T_e}{T_1} + m_2 c_{acq} \ln \frac{T_e}{T_2} = 0,85\text{ J/K}.$$

Essendo il sistema isolato tale variazione è anche la variazione d'entropia dell'universo.

**3.** Un gas ideale biatomico è contenuto in un cilindro, chiuso da un pistone a tenuta e perfettamente scorrevole. Temperatura, volume e pressione iniziali sono:  $T_0 = 300\text{ K}$ ,  $V_0 = 0,2\text{ m}^3$ ,  $p_0 = 1\text{ atm}$  uguale alla pressione esterna. Posto il cilindro in contatto con una sorgente a temperatura  $T_1 = 600\text{ K}$ , il gas dopo un certo tempo raggiunge l'equilibrio. Verificare che la variazione di entropia del gas è maggiore della variazione di entropia della sorgente. Nell'intervallo di temperature considerato, si ritengano congelati i gradi di libertà di vibrazione.

Si tratta di verificare la disuguaglianza di Clausius nello scambio irreversibile di calore con una sola sorgente:

$$\Delta S \geq \int_A^B \frac{\delta Q}{T}.$$

Essendo  $n = p_0 V_0 / RT_0$ , la variazione di entropia del gas risulta:

$$\Delta S = n C_p \ln \frac{T_1}{T_0} = \frac{p_0 V_0}{RT_0} \frac{7}{2} R \ln \frac{T_1}{T_0} = 162 \text{ J/K}.$$

La variazione di entropia della sorgente è

$$\Delta S_{sorg} = \int_{T_0}^{T_1} \frac{\delta Q}{T_1} = \frac{n C_p \Delta T}{T_1} = 117 \text{ J/K}.$$

**4.** Un recipiente isolato di volume  $V = 0,1 \text{ m}^3$  è diviso in due parti uguali  $A$  e  $B$  da un setto adiabatico. In  $A$  è contenuto una mole di  $O_2$  alla temperatura di  $10^\circ \text{C}$ ; in  $B$  sono contenute due moli di  $N_2$  alla temperatura di  $50^\circ \text{C}$ . Rimosso il setto viene raggiunto lo stato di equilibrio finale. Supponendo i gas ideali, determinare temperatura e pressione finali e la variazione di entropia del sistema.

In un sistema isolato la variazione di energia interna totale è nulla:

$$\Delta U = \Delta U_A + \Delta U_B = 0, \quad \Rightarrow \quad n_A C_V (T_f - T_A) + n_B C_V (T_f - T_B) = 0.$$

Si ricava:

$$T_f = \frac{n_A T_A + n_B T_B}{n_A + n_B} = 309,6 \text{ K} \quad p_f = (n_A + n_B) \frac{RT_f}{V} = 7,7 \cdot 10^4 \text{ Pa}.$$

È ovvia l'irreversibilità del processo, quindi la variazione di entropia va calcolata come se ciascun gas eseguisse un'espansione libera. Pertanto:

$$\begin{aligned} \Delta S_A &= n_A C_V \ln \frac{T_f}{T_A} + n_A R \ln \frac{V_A + V_B}{V_A} = 7,62 \text{ J/K} \\ \Delta S_B &= n_B C_V \ln \frac{T_f}{T_B} + n_B R \ln \frac{V_A + V_B}{V_B} = 9,76 \text{ J/K}. \end{aligned} \tag{1}$$

La variazione totale risulta

$$\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B = 17,38 \text{ J/K}.$$

È molto importante notare che il risultato è corretto in quanto i gas sono diversi. Per evidenziare questo aspetto si osservi che dalle equazioni di stato

$$p_f (V_A + V_B) = (n_A + n_B) RT_f; \quad p_A V_A = n_A RT_A,$$

si ricava:

$$\frac{V_A + V_B}{V_A} = \frac{n_A + n_B}{n_A} \frac{T_f}{T_A} \frac{p_A}{p_f}.$$

Quindi la prima delle (1) si scrive:

$$\begin{aligned} \Delta S_A &= n_A C_V \ln \frac{T_f}{T_A} + n_A R \left( \ln \frac{n_A + n_B}{n_A} + \ln \frac{T_f}{T_A} + \ln \frac{p_A}{p_f} \right) = \\ &= n_A C_p \ln \frac{T_f}{T_A} + n_A R \ln \frac{p_A}{p_f} + n_A R \ln \frac{n_A + n_B}{n_A} \end{aligned} \tag{2}$$

Analogamente la seconda delle (1);

$$\Delta S_B = n_B C_p \ln \frac{T_f}{T_B} + n_A R \ln \frac{p_B}{p_f} + n_A R \ln \frac{n_A + n_B}{n_B}. \quad (3)$$

Nelle (2) e (3) compaiono i termini relativi all'entropia di mescolamento che complessivamente vale:

$$\Delta S_M = R \left( n_A \ln \frac{n_A + n_B}{n_A} + n_B \ln \frac{n_A + n_B}{n_B} \right),$$

che per gas identici è nulla (Gibbs). In tal caso va fatta molta attenzione in quanto le variazioni di entropia, come apparirebbe spontaneo, non sono date dalle (1) bensì dalle:

$$\begin{aligned} \Delta S_A &= n_A C_p \ln \frac{T_f}{T_A} + n_A R \ln \frac{p_A}{p_f} \\ \Delta S_B &= n_B C_p \ln \frac{T_f}{T_B} + n_B R \ln \frac{p_B}{p_f}. \end{aligned}$$

Tali espressioni sono conseguenza dei diversi valori della pressione e della temperatura nelle due parti. Se  $p$  e  $T$  sono costanti la variazione di entropia risulta  $\Delta S = 0$ .

**5.** Un recipiente isolato è diviso in due parti uguali da una parete fissa, di capacità termica trascurabile, ciascuna contenente una mole dello stesso gas ideale biatomico. In una parte la temperatura è  $T_1 = 300\text{ K}$ , nell'altra  $T_2 = 400\text{ K}$ . Si calcoli la variazione di entropia del sistema nelle seguenti situazioni:

- a) nella parete è praticato un piccolo foro che permette l'interdiffusione dei gas;
- b) la parete viene rimossa.
- c) la parete è diatermica;

La situazione è analoga a quella del problema precedente. Essendo i gas uguali nella variazione di entropia manca il termine di mescolamento; quindi le situazioni a) e b) sono compatibili con quanto discusso prima. Per quanto riguarda la situazione c) si osservi che l'equilibrio finale, nel processo spontaneo, viene raggiunto semplicemente attraverso la conduzione del calore, quindi la variazione di entropia nei casi prospettati è la stessa.

La temperatura d'equilibrio va ricavata tenendo presente, come prima, che l'energia interna è costante:

$$\Delta U = \Delta U_A + \Delta U_B = 0,$$

ed essendo  $n_A = n_B$ ,

$$C_V(T_f - T_1) = C_V(T_2 - T_f), \quad \Rightarrow \quad T_f = \frac{T_1 + T_2}{2}.$$

Tenuto conto che la variazione di entropia di mescolamento è nulla, dalle equazioni di stato si ricava:

$$\frac{p_A}{p_f} = \frac{n_A}{n_A + n_B} \frac{V_A + V_B}{V_A} \frac{T_A}{T_f} = \frac{T_A}{T_f},$$

la variazione di entropia risulta

$$\Delta S = nC_V \left( \ln \frac{T_1 + T_2}{2T_1} + \ln \frac{T_1 + T_2}{2T_2} \right) = 0,1 \text{ cal/K}.$$

**6.** Un recipiente con pareti rigide e capacità termica trascurabile, contiene 15 moli di azoto, in equilibrio termodinamico, alla temperatura  $T_1$ . Il sistema viene posto in contatto con una sorgente alla temperatura di  $0^\circ\text{C}$ , attraverso una parete diatermica. Raggiunto il nuovo equilibrio, si osserva che la variazione di entropia della sorgente è  $\Delta S_{\text{sorg}} = 750 \text{ J/K}$ . Calcolare la variazione di entropia del gas.

La trasformazione è irreversibile, ma la variazione di entropia della sorgente è sempre pari al rapporto tra il calore assorbito (ceduto dal gas) e la sua temperatura, ossia

$$\Delta S_{sorg} = \frac{Q}{T_2}, \quad Q = T_2 \Delta S_{sorg} = 204750 \text{ J}$$

dove  $T_2 = 273 \text{ K}$ . Essendo  $Q = nC_V(T_1 - T_2)$ , risulta:

$$T_1 = T_2 + \frac{Q}{nC_V} = 930 \text{ K}.$$

Si sono considerati attivi i gradi di libertà di vibrazione ( $C_V = 5R/2$ ).

La variazione di entropia del gas risulta:

$$\Delta S = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1} = -382 \text{ J/K}.$$

**7.** Un grammo d'acqua nella transizione liquido-vapore ha una variazione di energia interna  $\Delta U = 500 \text{ cal}$ . Calcolare la variazione di entropia della transizione di fase ritenendo trascurabile il volume del liquido,  $V_l$ , rispetto a quello del vapore,  $V_g$ , e considerando quest'ultimo come un gas ideale. Assumere costante il calore di evaporazione (calore latente) e pari a  $\lambda_e = 2260 \text{ J/gm}$ .

Dalla prima legge della termodinamica:

$$\Delta U = Q - \mathcal{L} = m\lambda_e - p(V_g - V_l) = m\lambda_e - \frac{m}{M}RT,$$

dove  $m$  ed  $M$  sono la massa ed il peso molecolare dell'acqua. Si ricava

$$T = \lambda_e \frac{M}{R} - \frac{M\Delta U}{mR} = 368,2 \text{ K}.$$

La variazione di entropia risulta:

$$\Delta S = \frac{m\lambda_e}{T} = 6,14 \text{ J/K}.$$

**8.** Un gas ideale, a contatto con una sorgente a temperatura  $T = 300 \text{ K}$ , ha una variazione di entropia  $\Delta S = 10 \text{ J/K}$ . Si calcoli il massimo lavoro ottenibile.

In una trasformazione isoterma,

$$\Delta S \geq \frac{Q}{T}, \quad T\Delta S \geq \Delta U + \mathcal{L}, \quad \mathcal{L} \leq T\Delta S - \Delta U, \quad \mathcal{L} \leq -\Delta F.$$

Il lavoro ottenibile è pari alla diminuzione della funzione di Helmholtz se la trasformazione è reversibile, minore se la trasformazione è irreversibile. Trattandosi di un gas ideale:  $\Delta U = 0$ , quindi

$$\mathcal{L} \leq T\Delta S.$$

Il lavoro massimo si ottiene nella trasformazione reversibile:

$$\mathcal{L} = T\Delta S = 3000 \text{ J}.$$

**9.** Un cilindro munito di pistone perfettamente scorrevole, contiene 0,3 moli di azoto alla pressione  $p$ . Il sistema è in equilibrio termico con un bagno di acqua e ghiaccio fondente in cui sono presenti 150 gm di ghiaccio alla pressione  $p_0 = 1 \text{ atm}$ . Il gas viene fatto espandere reversibilmente finché la sua pressione diventa uguale a  $p_0$  e al termine del processo si

osserva che sono presenti 160 gm di ghiaccio. Calcolare la pressione iniziale del gas e la variazione di entropia dell'universo. (Entalpia di fusione del ghiaccio  $\Delta H = 334 \text{ kJ/kg}$ ).

Durante l'espansione, isoterma reversibile, il gas ha assorbito dal bagno una quantità di calore pari a

$$Q = m\Delta H = 3340 \text{ J},$$

dove  $m = 10 \text{ gm}$  è la differenza tra le masse del ghiaccio presente alla fine e quello iniziale.

D'altra parte nell'isoterma,

$$Q = \mathcal{L} = nRT_0 \ln \frac{V_0}{V} = nRT_0 \ln \frac{p}{p_0}, \quad \ln \frac{p}{p_0} = \frac{3340}{nRT_0},$$

da cui:

$$p = p_0 \exp \left[ \frac{3340}{nRT_0} \right] \approx 135 \text{ atm}.$$

La variazioni di entropia del bagno è

$$\Delta S_b = -\frac{Q}{T_0} = -\frac{3340}{273} = -12,2 \text{ J/K}.$$

Ma il processo è reversibile, dunque la variazione di entropia del gas è uguale ed opposta a quella del bagno. La variazione di entropia dell'universo è zero.

**10.** Un cilindro adiabatico munito di pistone perfettamente scorrevole, contiene  $n = 5 \text{ mol}$  di gas ideale biatomico in equilibrio. Raddoppiando bruscamente la pressione esterna, il gas raggiunge lo stato di equilibrio finale. Sapendo che volume e temperatura iniziali sono  $V_1$  e  $T_1 = 300 \text{ K}$ , calcolare le variazioni di entalpia e di entropia tra i due stati. Supporre che i gradi di libertà di vibrazione del gas non siano attivi.

Dalla prima legge della termodinamica, per  $Q = 0$  si ha

$$\Delta U = -\mathcal{L}, \quad \Rightarrow \quad nC_V(T_2 - T_1) = 2p_1(V_1 - V_2).$$

Tenendo presente l'equazione di stato, si ricava

$$nC_V(T_2 - T_1) = 2p_1 \left( \frac{nRT_1}{p_1} - \frac{nRT_2}{2p_1} \right).$$

Da cui

$$T_2 = \frac{2\gamma - 1}{\gamma} T_1 = 385,7 \text{ K},$$

essendo, per un gas biatomico,  $\gamma = 1,4$ .

La variazione di entalpia risulta

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = C_p(T_2 - T_1) = 12,46 \text{ kJ}.$$

La variazione di entropia:

$$\Delta S = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{T_2}{2T_1} = 7,8 \text{ J/K},$$

dove si è tenuto conto dell'equazione di stato.

**11.** Due moli di gas ideale monoatomico vengono compresse isotericamente e reversibilmente alla temperatura  $T_A$  fino a dimezzarne il volume. Una volta raggiunto lo stato finale il gas viene isolato dalla sorgente facendolo espandere liberamente, fino a ripristinare lo stato iniziale. Calcolare la variazione di entropia dell'universo.

Nello universo termodinamico, costituito dal gas e dalla sorgente, è presente una trasformazione irreversibile pertanto, per la legge di accrescimento dell'entropia si ha

$$\Delta S_u = \Delta S_{isot} + \Delta S_{irr} + \Delta S_{sorg} > 0.$$

Ma la variazione di entropia del gas nel ciclo è nulla:

$$\Delta S_{isot} + \Delta S_{irr} = 0, \quad \Delta S_{irr} = -\Delta S_{isot}; \quad (1)$$

pertanto:

$$\Delta S_u = \Delta S_{sorg} > 0.$$

Per la seconda delle (1) la variazione di entropia della sorgente è uguale ed opposta a quella dell'isoterma; quindi

$$\Delta S_{sorg} = \Delta S_{irr} = -nR \ln \frac{V_B}{V_A} = 2R \ln 2 \approx 11,5 \text{ J/K} > 0,$$

in quanto  $V_B < V_A$ . Pertanto la variazione di entropia del sistema (universo) è uguale alla variazione di entropia della sorgente, che è anche la variazione di entropia dell'espansione libera.

**12.** Un cubetto di ghiaccio di massa  $m = 15 \text{ gm}$  alla temperatura  $\theta_0 = 0^\circ \text{C}$ , viene posto in un bicchiere d'acqua alla temperatura  $\theta_1 = 27^\circ \text{C}$ , in equilibrio con l'ambiente esterno. Il sistema evolve fino a ritornare all'equilibrio iniziale. Calcolare la variazione di entropia del ghiaccio, dell'acqua, del bicchiere e dell'ambiente. (Calore di fusione del ghiaccio  $\lambda = 80 \text{ cal/gm}$ )

Assumendo costante il calore specifico del ghiaccio e pari a  $1 \text{ cal/(gm} \cdot \text{K)}$ , si ha

$$\Delta S_{gh} = \frac{m\lambda}{T_0} + mc \ln \frac{T_1}{T_0} = 5,8 \text{ cal/K}.$$

Le variazioni di entropia dell'acqua e del bicchiere sono nulle in quanto lo stato finale è uguale allo stato iniziale:

$$\Delta S_{acq} = 0, \quad \Delta S_{bic} = 0.$$

La variazione di entropia dell'ambiente esterno, considerando quest'ultimo come una sorgente ideale, è data dal rapporto tra il calore  $Q$  fornito al sistema e la temperatura costante dell'ambiente:

$$\Delta S_{amb} = \frac{Q}{T_1} = -\frac{m\lambda + mc(T_1 - T_0)}{T_1} = -5,3 \text{ cal/K},$$

La variazione di entropia dell'universo risulta

$$\Delta S_u = \Delta S_{gh} + \Delta S_{amb} = 0,5 \text{ cal/K}.$$

**13.** In un thermos contenente una massa  $m_1 = 2 \text{ kg}$  di acqua alla temperatura  $\theta_1 = 10^\circ \text{C}$ , viene aggiunta una massa d'acqua  $m_2 = 4 \text{ kg}$  alla temperatura  $\theta_2 = 25^\circ \text{C}$ . Calcolare la variazione di energia interna e la variazione di entropia del sistema (universo).

Il sistema è adiabatico e, contenendo acqua a pressione costante, non scambia lavoro con l'esterno; dunque si tratta di un sistema isolato. Si deduce che la variazione di energia interna è nulla,  $\Delta U = 0$ . Pertanto, detta  $\Delta U_1$  la variazione di energia interna della massa d'acqua  $m_1$  e  $\Delta U_2$  quella della massa  $m_2$ , si ha

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 = 0. \quad (1)$$

Supponendo costante il calore specifico dell'acqua nell'intervallo di temperature considerato e detta  $T_E$  la temperatura assoluta di equilibrio raggiunta dal sistema, la (1) si scrive:

$$cm_1(T_E - T_1) + cm_2(T_E - T_2) = 0, \quad \Rightarrow \quad T_E = \frac{m_1 T_1 + m_2 T_2}{m_1 + m_2} = 293 \text{ K}.$$

La variazione di entropia è pari alla somma delle variazioni di entropia delle masse d'acqua che passano dallo stato di equilibrio termico iniziale a quello finale a temperatura  $T_E$ .

Il processo è ovviamente irreversibile. Per il calcolo delle variazioni di entropia occorre considerare un processo reversibile che congiunga gli stati iniziali e finali delle masse d'acqua. Come è stato più volte sottolineato, tale processo consiste nel porre la massa  $m_1$  a contatto con un insieme infinito di sorgenti a temperature crescenti, comprese tra  $T_1$  e  $T_E$ , e attendendo, ogni volta, l'equilibrio termico dell'acqua che scambia la quantità di calore  $\delta Q$  alla temperatura  $T$  di ogni sorgente con cui è stata posta in contatto. Lo stesso processo va effettuato per la massa  $m_2$  che stavolta viene raffreddata, mettendola in contatto con l'insieme infinito di sorgenti a temperature decrescenti, comprese tra  $T_2$  a  $T_E$ . Poiché la variazione infinitesima di entropia in ognuno di tali processi è  $dS = \delta Q/T$ , la variazione totale risulta:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_E} \frac{\delta Q}{T} + \int_{T_2}^{T_E} \frac{\delta Q}{T} = m_1 c \int_{T_1}^{T_E} \frac{dT}{T} + m_2 c \int_{T_2}^{T_E} \frac{dT}{T}, \quad (2)$$

ed essendo  $c = 1 \text{ cal}/(gm \cdot K)$ , si ha

$$\Delta S = m_1 \ln \frac{T_E}{T_1} + m_2 \ln \frac{T_E}{T_2} = 1,77 \text{ cal}/K.$$

Va notato che, sebbene il secondo termine sia negativo, ossia indichi una diminuzione di entropia, il termine che prevale è il primo; quindi si ha un aumento di entropia, come dev'essere in ogni processo irreversibile. La (2), essendo il sistema isolato, è anche la variazione di entropia dell'universo.

**14.** Un sistema termodinamico isolato è costituito da  $n = 5 \text{ mol}$  di gas ideale biatomico in contatto con una sorgente termica (termostato) a temperatura  $\theta = 20^\circ C$ . Inizialmente il gas è alla pressione  $p_0$  e successivamente viene fatto espandere fino a raggiungere la pressione  $p_1 = p_0/10$ . Sapendo che nell'espansione la sorgente ha ceduto la quantità di calore  $Q = 6 \text{ kcal}$ , si determini la variazione di entropia del gas e si stabilisca se la trasformazione è reversibile o meno.

L'espansione del gas avviene a temperatura costante, quindi detto  $V_0$  il volume iniziale, la sua variazione di entropia risulta:

$$\Delta S_{gas} = nR \ln \frac{V_1}{V_0} = nR \ln \frac{p_0}{p_1} = 95,7 \text{ J}/K.$$

La variazione di entropia della sorgente è

$$\Delta S_{sorg} = -\frac{Q}{T} = -85,7 \text{ J}/K.$$

La variazione di entropia del sistema:

$$\Delta S = \Delta S_{gas} + \Delta S_{sorg} = 10 \text{ J}/K.$$

Il processo è irreversibile.

**15.** Un cilindro rigido e adiabatico è diviso in due parti da un setto di superficie  $S = 40 \text{ cm}^2$ , anch'esso adiabatico, che può scorrere al suo interno. Una parte, di volume  $V_1 = 6 \ell$ , contiene  $2 \text{ mol}$  di gas ideale biatomico; l'altra parte, di volume  $V_2 = 3 \ell$  contiene  $1,3 \text{ mol}$  dello stesso gas. Inizialmente la pressione nelle due parti è  $p = 10 \text{ atm}$  ed il sistema si trova in equilibrio meccanico col setto in una certa posizione. Bloccato il setto in tale posizione e facendo venir meno la sua adiabaticità, si calcoli la forza che agisce su di esso e la variazione di entropia del sistema.

Le temperature iniziali dei gas vanno determinate mediante l'equazione di stato:

$$T_1 = \frac{pV_1}{n_1 R} = 365 \text{ K}, \quad T_2 = \frac{pV_2}{n_2 R} = 281 \text{ K}.$$



Una volta che il setto diventa diatermico, calore fluisce da una parte all'altra e viene raggiunta la temperatura finale  $T_f$ . Tenuto conto che l'energia interna dell'intero sistema è costante, nel processo la sua variazione è nulla:

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 = 0.$$

Essendo,

$$\Delta U_1 = n_1 C_V \Delta T_1, \quad \Delta U_2 = n_2 C_V \Delta T_2$$

si ha

$$\Delta U = n_1 C_V (T_f - T_1) + n_2 C_V (T_f - T_2) = 0.$$

Da cui:

$$T_f = \frac{n_1 C_V T_1 + n_2 C_V T_2}{n_1 C_V + n_2 C_V} = 332 \text{ K}.$$

La forza che agisce sul setto risulta

$$F = S(p_2 - p_1) = S R T_f \left( \frac{n_2}{V_2} - \frac{n_1}{V_1} \right) = 1103,5 \text{ N}.$$

La variazione di entropia del sistema:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = n_1 C_V \ln \frac{T_f}{T_1} + n_2 C_V \ln \frac{T_f}{T_2} = 0,56 \text{ J/K}.$$

**16.** Un litro d'acqua a pressione atmosferica ed alla temperatura  $T_0 = 300 \text{ K}$ , posto in un recipiente adiabatico, viene scaldato mediante un mulinello che compie  $1000 \text{ giri/min}$ , azionato da un motore che, a regime, esercita un momento  $M = 10 \text{ Nm}$ . Calcolare la variazione di entropia dell'acqua dopo  $1 \text{ min}$  di funzionamento del mulinello. ( $c_p = c = 1 \text{ cal/gm K}$ )

È il caso del lavoro esterno adiabatico ( $Q = 0$ ) fatto su un sistema, pertanto

$$\Delta U = -\mathcal{L}, \quad \mathcal{L}_{est} = m c_p \Delta T.$$

Da cui:

$$\Delta T = \frac{\mathcal{L}_{est}}{m c_p} = \frac{M \varphi}{m c_p} = \frac{M 10^3 2\pi}{10^3 4,18} = 15 \text{ K}.$$

La variazione di entropia risulta:

$$\Delta S = m c_p \ln \frac{T_f}{T_0} = 49 \text{ cal/K}.$$

**17.** Un recipiente adiabatico contiene una mole di gas ideale monoatomico che, da uno stato  $A$  di equilibrio viene improvvisamente fatto espandere, raggiungendo uno stato finale  $B$ , anch'esso di equilibrio. Calcolare la variazione di entropia sapendo che nello stato  $A$  la pressione è  $p_A = 4p_B$ .

La variazione di entropia è data da

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_B}{T_A} - R \ln \frac{p_B}{p_A}. \quad (1)$$

Ma,

$$\mathcal{L} = p_B (V_B - V_A) = -C_V (T_B - T_A).$$

Usando l'equazione di stato:

$$Rp_B \left( \frac{T_B}{p_B} - \frac{T_A}{4p_B} \right) = -C_V(T_B - T_A).$$

Si trae:

$$\frac{T_B}{T_A} = \frac{R/4 + C_V}{R + C_V} = \frac{7}{10},$$

Quindi la (1) fornisce

$$\Delta S = \frac{5}{2}R \ln \frac{7}{10} - R \ln \frac{1}{4} = 4,12 J/K.$$

**18.** Due moli di gas ideale monoatomico sono contenute in un recipiente alla temperatura  $T_A = 300 K$ . Al fine di dimezzare pressione e volume iniziali  $p_A, V_A$ , il gas viene sottoposto a due trasformazioni consecutive: una compressione isoterma reversibile  $AB$ , che dimezza il volume; una isocora irreversibile  $BC$ , realizzata ponendo il gas a contatto con una sorgente a temperatura  $T_C$ , che ne dimezza la pressione. Calcolare le quantità di calore scambiate con le sorgenti e la variazione di entropia dell'universo (gas e sorgenti).

Nell'isoterma  $AB$ ,  $\Delta U = 0$ , è

$$Q_{AB} = nRT_A \ln \frac{V_B}{V_A} = -2RT_A \ln 2 = -3456 J, \quad (1)$$

calore viene ceduto.

Nell'isocora irreversibile  $BC$ ,  $\mathcal{L} = 0$ ,

$$Q_{BC} = nC_V(T_C - T_A) = -\frac{9}{4}RT_A = 5609 J, \quad (2)$$

essendo  $T_C = T_A/4$ . Calore viene ceduto.

Variazione di entropia dell'universo:

$$\begin{aligned} \Delta S_u &= \Delta S_{gas} + \Delta S_{T_A} + \Delta S_{T_C} = \\ &= nC_V \ln \frac{T_C}{T_A} + nR \ln \frac{V_C}{V_A} + \frac{Q_{AB}}{T_A} + \frac{Q_{BC}}{T_C} = 9R - 6R \ln 2 = 40,23 J/K, \end{aligned}$$

dove si è tenuto conto delle (1) e (2) e si è assunto il segno positivo per il calore assorbito dalle sorgenti.

**19.** Un corpo di capacità termica  $C = 15 cal/K$ , costante nell'intervallo di temperature considerato, si trova alla temperatura  $\theta_0 = 0^\circ C$ . Esso viene riscaldato fino alla temperatura  $\theta_1 = 200^\circ C$  in due modi diversi.

Ponendolo a contatto con una sorgente a temperatura  $\theta_1$ .

Ponendolo a contatto con una sorgente a temperatura  $\theta_2 = 150^\circ C$  e, dopo aver raggiunto l'equilibrio, con la sorgente a temperatura  $\theta_1$ .

Calcolare la variazione di entropia del corpo e del sistema corpo e sorgenti nei due casi.

L'entropia è una grandezza estensiva quindi, detta  $\Delta S_C$  la variazione di entropia del corpo, in entrambi i casi risulta:

$$\Delta S_C = C \ln \frac{T_1}{T_0} = 8,24 cal/K.$$

Nel primo caso la variazione di entropia della sorgente è

$$\Delta S_{T_1} = -\frac{C(T_1 - T_0)}{T_1} = -6,3 cal/K,$$

e la variazione di entropia corpo e sorgente (universo):

$$\Delta S_u = \Delta S_C + \Delta D_{T_1} = 1,95 \text{ cal/K}.$$

Nel secondo caso la variazione di entropia delle sorgenti è

$$\Delta S_{T_1} + \Delta S_{T_2} = -\frac{C(T_1 - T_2)}{T_1} - \frac{C(T_1 - T_2)}{T_2} = -6,9 \text{ cal/K},$$

e la variazione di entropia corpo e sorgenti:

$$\Delta S_u = \Delta S_C + \Delta S_{T_1} + \Delta S_{T_2} = 1,4 \text{ cal/K}.$$

**20.** Un recipiente cilindrico adiabatico è diviso in due parti  $A$  e  $B$  da un pistone di massa trascurabile, perfettamente scorrevole, anch'esso adiabatico. In  $A$  sono contenute  $10 \text{ mol}$  di gas ideale biatomico alla temperatura  $T_A = 600 \text{ K}$ ; in  $B$  sono contenute  $5 \text{ mol}$  dello stesso tipo di gas a temperatura  $T_B = 300 \text{ K}$ . Inizialmente i gas sono in equilibrio ed alla stessa pressione, occupando un volume complessivo  $V_0 = 0,12 \text{ m}^3$ . Successivamente nel pistone si verifica una perdita di isolamento e calore inizia a fluire da  $A$  verso  $B$ , finché non viene raggiunto l'equilibrio finale. Calcolare la variazione di entropia del sistema.

Il problema è simile a molti altri in cui si verificano processi irreversibili. Nel sistema isolato l'energia interna totale è costante, quindi

$$\Delta U = \Delta U_A + \Delta U_B = 0,$$

da cui,

$$n_A C_V (T_f - T_A) + n_B C_V (T_f - T_B) = 0, \quad \Rightarrow \quad T_f = 500 \text{ K}.$$

Poiché i gas inizialmente hanno la stessa pressione, si ha

$$\frac{V_A}{V_B} = \frac{n_A T_A}{n_B T_B} = 4, \quad V_A + V_B = 120 \ell \quad \Rightarrow \quad V_A = 96 \ell, \quad V_B = 24 \ell.$$

All'equilibrio finale (stesse pressioni e temperature):

$$\frac{V_A^f}{V_B^f} = \frac{n_A}{n_B} = 2, \quad V_A^f + V_B^f = 120 \ell \quad \Rightarrow \quad V_A^f = 80 \ell \quad V_B^f = 40 \ell.$$

La variazione di entropia del sistema (universo) risulta:

$$\Delta S = n_A C_V \ln \frac{T_f}{T_A} + n_A R \ln \frac{V_A^f}{V_A} + n_B C_V \ln \frac{T_f}{T_B} + n_B R \ln \frac{V_B^f}{V_B} = 27,84 \text{ J/K}.$$

**21.** Una mole di gas ideale monoatomico alla temperatura  $T_A = 300 \text{ K}$ , compie un ciclo  $ABCA$  nel quale:  $AB$  è una espansione libera;  $BC$  una compressione adiabatica irreversibile;  $CA$  una isobara reversibile che riporta il gas nello stato iniziale. Sapendo che nella compressione adiabatica viene impiegato il lavoro  $\mathcal{L} = 200 \text{ J}$ , calcolare la variazione di entropia del sistema (universo).

Si osserva che nell'espansione libera del gas ideale la temperatura rimane costante, dunque  $T_A = T_B$ . Inoltre nella compressione  $BC$  si ha

$$nC_V (T_C - T_B) - \mathcal{L} = 0, \quad \Rightarrow \quad T_C = T_B + \frac{\mathcal{L}}{nC_V} = T_A + \frac{2}{3} \frac{\mathcal{L}}{R} = 316 \text{ K}.$$

La variazione di entropia dell'universo è data da

$$\Delta S_u = \Delta S_{gas} + \Delta S_{ext}.$$

La variazione di entropia del gas è nulla perché compie un ciclo.  $\Delta S_{ext}$  è pari alla somma delle variazioni di entropia dell'ambiente esterno, che si riducono solo a quella relativa alla compressione isobara  $CA$ :

$$-\Delta S_{CA} = - \int_{T_C}^{T_A} nC_p \frac{dT}{T} = C_p \ln \frac{T_C}{T_A}.$$

Infatti nella compressione  $BC$  viene esercitato sul gas lavoro adiabatico esterno. Dunque la variazione di entropia dell'universo risulta

$$\Delta S_u = C_p \ln \frac{T_C}{T_A} = 0,26 \text{ cal/K}.$$

**22.** Una mole di gas ideale monoatomico compie una trasformazione reversibile la cui equazione nel piano di Gibbs  $(T, S)$  è

$$T = T_0 + a(S - S_0) - b(S - S_0)^2,$$

con  $a = 5 \text{ K}^2 \text{ mol/J}$ ,  $b = 0,8 \text{ K}^3 \text{ mol}^2/\text{J}^2$ . Sapendo che la temperatura finale coincide con quella iniziale  $T_0 = 300 \text{ K}$ , calcolare la quantità di calore ed il lavoro associati alla trasformazione.

Nel diagramma  $T, S$  la trasformazione è rappresentata da un'arco di parabola ad asse verticale e concavità volta in basso quindi, per un certo valore dell'entropia  $S_1 \neq S_0$ , si avrà un altro valore della temperatura pari a  $T_0$ . Segue che fra questi due estremi,

$$\Delta U = 0, \quad Q = \mathcal{L}.$$

Il calore associato alla trasformazione è

$$\begin{aligned} Q &= \int_{S_0}^{S_1} T dS = \int_{S_0}^{S_1} [T_0 + a(S - S_0) - b(S - S_0)^2] dS \\ &= T_0(S_1 - S_0) + \frac{1}{2}a(S_1 - S_0)^2 - \frac{1}{3}b(S_1 - S_0)^3. \end{aligned}$$

Dall'equazione della trasformazione, per  $T = T_0$  si ha

$$S_1 - S_0 = \frac{a}{b} = 6,25 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)}.$$

Sostituendo nella precedente:

$$Q = \mathcal{L} = 1,9 \text{ kJ}.$$

**23.** In un recipiente adiabatico contenente una massa  $m_1 = 56 \text{ gm}$  di acqua, alla temperatura  $\theta_1 = 23^\circ \text{C}$ , viene introdotto un pezzo di ghiaccio di massa  $m_2 = 12 \text{ gm}$  alla temperatura  $\theta_2 = -15^\circ \text{C}$  e si attende l'equilibrio, in cui il ghiaccio si è completamente sciolto. Calcolare la variazione di entropia del sistema; (calore specifico del ghiaccio  $c_2 = 1900 \text{ J/kg} \cdot \text{K}$ , entalpia di fusione (calore latente)  $\lambda_f = 333 \text{ kJ/kg}$ ).

Come in tutti gli altri problemi di questo tipo, la variazione di entropia totale consta di vari termini; in questo caso concernenti: l'aumento di temperatura del ghiaccio fino alla temperatura di fusione, la fusione del ghiaccio e l'acqua che, insieme a quella di fusione, passa alla temperatura di equilibrio finale  $T_E$ . Per ricavare quest'ultima, come al solito, si osserva che l'entalpia totale del sistema è costante e la sua variazione è pari a zero:

$$m_2 c_2 (T_0 - T_2) + m_2 \lambda_f + m_2 c (T_E - T_0) + m_1 c (T_E - T_1) = 0, \quad (1)$$

dove  $T_0 = 273,15 K$ ,  $T_E$  è la temperatura finale d'equilibrio,  $c = 1 \text{ cal/gm} \cdot K$  il calore specifico dell'acqua. Dalla (1) si ricava

$$T_E = \frac{m_2 c T_0 + m_1 c T_1 - m_2 c_2 (T_0 - T_2) - m_2 \lambda_f}{(m_1 + m_2) c} = 276,68 K.$$

La variazione di entropia del sistema risulta:

$$\begin{aligned} \Delta S &= \Delta S_{gh} + \Delta S_{fus} + \Delta S_{acq} = \\ &= m_2 c_2 \ln \frac{T_0}{T_2} + \frac{m_2 \lambda_f}{T_0} + m_1 c \ln \frac{T_E}{T_1} + m_2 c \ln \frac{T_E}{T_0} = 0,79 J/K. \end{aligned}$$

**24.** Un recipiente cilindrico isolato, di volume  $V_0 = 40 \ell$  è diviso in due parti uguali da una parete di sezione  $S = 100 \text{ cm}^2$  e volume trascurabile, perfettamente scorrevole. In una delle due parti è contenuta una mole di gas ideale monoatomico, mentre l'altra parte è vuota. La parete mobile è mantenuta in equilibrio da una molla di costante elastica  $k = 10^4 \text{ N/m}$ , compressa di  $\Delta l = 0,1 \text{ m}$ . Praticando un piccolo foro nella parete, il gas diffonde nella parte vuota. Calcolare la variazione di energia interna e di entropia del gas. Trascurare la capacità termica del sistema.

La pressione ed il volume dello stato iniziale sono:

$$p_1 = \frac{k \Delta l}{S} = 10^5 \text{ Pa}; \quad T_1 = \frac{p_1 V_1}{n R} = 240,6 K; \quad (V_1 = V_0/2).$$

L'energia interna del sistema è costante,

$$\Delta U = \Delta U_{gas} + \Delta U_{molla} = 0,$$

ed essendo:

$$\Delta U_{molla} = 0 - \frac{1}{2} k (\Delta l)^2 = -\frac{1}{2} k (\Delta l)^2$$

(l'energia finale della molla è nulla,  $\Delta l = 0$ ), si ha

$$\Delta U_{gas} = n C_V (T_2 - T_1) = \frac{1}{2} k (\Delta l)^2 = 50 J.$$

Si ottiene:

$$T_2 = T_1 + \frac{\Delta U_{gas}}{n C_V} = 244,6 K; \quad p_2 = \frac{n R T_2}{V_2} = \frac{n R T_2}{V_0} = 0,51 \text{ Pa}.$$

La variazione di entropia risulta:

$$\Delta S = n C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + n R \ln \frac{V_0}{V_0/2} = 5,94 J/K.$$

**25.** Due moli di gas ideale biatomico sono contenute in recipiente alla temperatura  $T_A = 300 K$ . Al fine di dimezzare volume e pressione iniziali, il gas viene sottoposto a due trasformazioni reversibili consecutive: compressione adiabatica  $AB$  che ne dimezza il volume; isocora  $BC$  che dimezza la pressione. Calcolare il lavoro di compressione e le variazioni di entropia del gas e delle sorgenti (ritenere congelata la vibrazione). Il lavoro di compressione è pari all'aumento di energia interna del gas,

$$\mathcal{L}_{AB} = \Delta U = n C_V (T_B - T_A) = 5 R T_A \left( \frac{T_B}{T_A} - 1 \right).$$

Usando l'equazione dell'adiabatica reversibile

$$T_A V_A^{\gamma-1} = T_B V_B^{\gamma-1},$$

si ha:

$$\mathcal{L} = 5RT_A \left[ \left( \frac{V_A}{V_B} \right)^{\gamma-1} - 1 \right] = 5RT_A (2^{\gamma-1} - 1) = 3982,7 \text{ J}.$$

Tenuto conto che, per l'equazione di stato, si ricava  $T_C = T_A/4$ , la variazione di entropia del gas è

$$\Delta S_{gas} = nC_V \ln \frac{T_C}{T_A} + nR \ln \frac{V_C}{V_A} = -69,1 \text{ J/K}.$$

Poiché il processo è reversibile, la variazione di entropia delle sorgenti risulta:

$$\Delta S_{sorg} = -\Delta S_{gas}.$$

**26.** Una macchina termica funziona tra due sorgenti alle temperature  $\theta_1 = 400^\circ\text{C}$  e  $\theta_2 = 900^\circ\text{C}$ , fornendo una potenza  $W = 20 \text{ Mwatt}$ , con rendimento pari al 50% di una macchina di Carnot che funziona tra le stesse sorgenti. Calcolare i calori scambiati e la variazione di entropia dell'universo in ogni ora di funzionamento, supponendo che la macchina compia un numero intero di cicli.

Il rendimento della macchina è

$$\eta = 0,5 \left( 1 - \frac{T_1}{T_2} \right) = 0,21;$$

il lavoro erogato in un'ora:

$$\mathcal{L} = 3,6 \cdot 10^3 \cdot 2 \cdot 10^7 = 7,2 \cdot 10^{10} \text{ J}.$$

Le quantità di calore scambiate:

$$Q_2 = \frac{\mathcal{L}}{\eta} = 3,42 \cdot 10^{11} \text{ J}; \quad Q_1 = Q_2 - \mathcal{L} = 2,7 \cdot 10^{11} \text{ J}.$$

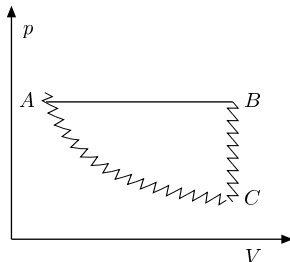
La variazione di entropia dell'universo è uguale a quella delle sorgenti, in quanto la variazione di entropia della macchina, lavorando ciclicamente, è nulla;

$$\Delta S_u = \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 1,8 \cdot 10^8 \text{ J/K}.$$

**27.** Una mole di gas ideale monoatomico esegue una trasformazione isobara tra gli stati  $A$  e  $B$ , compiendo il lavoro  $\mathcal{L} = 10^3 \text{ J}$ . Il gas può raggiungere lo stato finale  $B$  attraverso un processo irreversibile costituito da due trasformazioni:

una trasformazione  $AC$  in cui il gas è posto a contatto con una sorgente a temperatura  $T_A$ , fino ad assumere il volume  $V_B$ ; una compressione isocora  $CB$ , fino ad assumere la temperatura  $T_B$ .

Calcolare il calore scambiato nella trasformazione isobara ed il lavoro massimo ottenibile nel processo irreversibile ( $T_A = 300\text{ K}$ ).



La quantità di calore scambiata nella trasformazione isobara è pari alla variazione di entalpia del gas,

$$Q = \Delta H = C_p(T_B - T_A) = \Delta U + \mathcal{L}, \quad (1)$$

indipendente dal tipo di trasformazione. Infatti l'energia interna è una funzione di stato ed il lavoro è pari a

$$\mathcal{L} = p(V_B - V_A) = R(T_B - T_A), \quad (2)$$

anch'esso indipendente dal tipo di trasformazione. Dalla (2) si ricava

$$T_B - T_A = \frac{\mathcal{L}}{R}, \quad \Rightarrow \quad T_B = T_A + \frac{\mathcal{L}}{R} = 420,28\text{ K}. \quad (3)$$

Sostituendo nella (1) si ottiene

$$Q = \Delta H = C_p \frac{\mathcal{L}}{R} = 2500\text{ J}.$$

Per determinare il lavoro ottenibile nel secondo processo si può applicare la legge di accrescimento dell'entropia,

$$\Delta S_{sorg} + \Delta S_{gas} \geq 0.$$

Assumendo il segno di uguaglianza (lavoro massimo), si ha:

$$-\frac{\mathcal{L}_{max}}{T_A} - C_V \ln \frac{T_B}{T_A} + C_p \ln \frac{T_B}{T_A} = 0,$$

dove i primi due termini rappresentano la variazione di entropia delle sorgenti, il terzo la variazione di entropia del gas con  $T_B$  è dato dalla seconda delle (3). Si ottiene:

$$\mathcal{L}_{max} = T_A \left( C_p \ln \frac{T_B}{T_A} - C_V \ln \frac{T_B}{T_A} \right) = 840,5\text{ J}. \quad (4)$$

Poiché le trasformazioni  $AC$  e  $BC$  sono irreversibili, il lavoro ottenibile è sicuramente minore. Si noti che nella situazione prospettata dal problema non è necessario ricorrere alla legge di accrescimento dell'entropia; infatti la (4), essendo  $p_A = p_B$  è proprio uguale a lavoro dell'isoterma reversibile  $AC$ .

**28.** Un cubetto di ghiaccio di massa  $m_0$  alla temperatura  $\theta_0 = 0^\circ\text{C}$  viene immerso in una massa d'acqua  $m_1 = 0,1\text{ kg}$ , alla temperatura  $\theta_1 = 27^\circ\text{C}$ , posta in un thermos, di capacità termica trascurabile. Determinare la massima quantità di ghiaccio che può essere sciolta e la variazione di entropia del sistema; (calore di fusione del ghiaccio  $\lambda_f = 80\text{ cal/gm}$ ).

L'entalpia del sistema è costante, dunque

$$\Delta H = \Delta H_{gh} + \Delta H_{acq} = 0,$$

ossia, indicando con  $\theta_E$  la temperatura di equilibrio e ponendo per l'acqua  $c_p = 1 \text{ cal/gm} \cdot K$ ,

$$m_0 \lambda_f + m_0 c_{gh}(\theta_E - \theta_0) + m_1 c_p(\theta_E - \theta_1) = 0.$$

La massima quantità di ghiaccio che può essere sciolta si ha quando la temperatura del sistema diventa  $\theta_E = \theta_0 = 0^\circ C$ . Pertanto, dalla relazione precedente si ha:

$$m_0 = \frac{m_1 c_p(\theta_1 - \theta_E)}{\lambda_f} = 34 \text{ gm}.$$

Si osservi inoltre che il specifico del ghiaccio a  $0^\circ C$ , pari a  $c_{gh} = 0,48 \text{ cal/gm} \cdot K$ , non interviene in quanto la temperatura di equilibrio è  $0^\circ C$ . La variazione di entropia del sistema risulta:

$$\Delta S = \Delta S_{gh} + \Delta S_{acq} = \frac{m_0 \lambda_f}{T_0} + m_1 c_p \ln \frac{T_1}{T_0} = 80,2 \text{ J/K}.$$

Si noti che la temperatura dell'acqua di fusione del ghiaccio resta a  $0^\circ C$ , quindi non muta il suo stato.

**29.** Un corpo di capacità termica  $C = 2 \text{ kcal/K}$ , costante nell'intervallo di temperature considerato, è in equilibrio termico con una sorgente a temperatura  $T_1 = 1000 \text{ K}$ . Esso viene posto direttamente in contatto con una sorgente a temperatura  $T_2 = 500 \text{ K}$  quindi, raggiunto il nuovo equilibrio, viene riportato in contatto con la sorgente a temperatura  $T_1$ . Calcolare la variazione di entropia del sistema corpo sorgenti (universo).

Il corpo non scambia calore reversibilmente, quindi il processo è irreversibile. La variazione di entropia del corpo è nulla perché ritorna nelle condizioni iniziali. Dunque la variazione di entropia dell'universo è pari a quella delle sorgenti:

$$\Delta S_1 = -\frac{C(T_1 - T_2)}{T_1} = -1 \text{ kcal/K}, \quad \Delta S_2 = \frac{C(T_1 - T_2)}{T_2} = 2 \text{ kcal/K}.$$

Quindi,

$$\Delta S_u = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \frac{C(T_1 - T_2)^2}{T_1 T_2} = 1 \text{ kcal/K}.$$



**PROBLEMI SULLE MACCHINE TERMICHE**  
**A cura del Prof. T.Papa**

**1.** Il funzionamento di una macchina a vapore può essere approssimato a quello di una macchina di Carnot, che assorbe calore alla temperatura  $\theta_2$  della caldaia e cede calore alla temperatura  $\theta_1$  del condensatore. La quantità d'acqua per unità di tempo, prodotta nel condensatore è  $dm/dt = 2\text{ kg/min}$ . Determinare la potenza della macchina sapendo che  $\theta_2 = 200^\circ\text{C}$ ,  $\theta_1 = 30^\circ\text{C}$  e che la variazione d'entalpia di evaporazione dell'acqua nel condensatore è  $\Delta H = 43,8\text{ kJ/mol}$ .

Per un ciclo di Carnot:

$$\frac{Q_2}{T_2} = \frac{Q_1}{T_1}; \quad \Rightarrow \quad Q_2 = Q_1 \frac{T_2}{T_1}.$$

La potenza erogata risulta,

$$W = \frac{\mathcal{L}}{\Delta t} = \frac{Q_2 - Q_1}{\Delta t} = \frac{Q_1}{\Delta t} \left( \frac{T_2}{T_1} - 1 \right).$$

Essendo

$$\frac{Q_1}{\Delta t} = \frac{dm}{dt} \Delta H,$$

si ottiene:

$$W = \frac{dm}{dt} \Delta H \left( \frac{T_2}{T_1} - 1 \right) = 45,5\text{ kW}.$$

Si faccia attenzione alle unità di misura (peso molecolare dell'acqua: 18).

**2.** Un gas ideale biatomico esegue un ciclo costituito da una isobara  $AB$  che ne raddoppia il volume, una politropica  $BC$  di equazione  $pV^2 = \text{cost}$  e da una isoterma  $CA$ . Calcolare il rendimento del ciclo.

Dall'equazione di stato e dall'equazione della politropica si trae:

$$T_B = 2T_A, \quad T_C = T_A, \quad T_B V_B = T_C V_C, \quad V_C = 4V_A.$$

Le quantità di calore coinvolte nel ciclo sono:

$$\begin{aligned} Q_{AB} &= nC_p(T_B - T_A) = nC_p T_A > 0 \\ Q_{BC} &= nC_\delta(T_C - T_B) = -nC_\delta T_A < 0 \\ Q_{CA} &= nRT_A \ln \frac{V_A}{V_C} = -nRT_A \ln 4 < 0, \end{aligned}$$

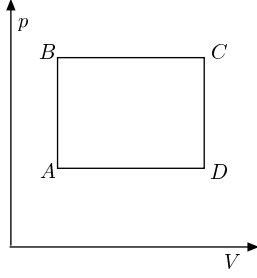
con

$$C_\delta = C_V + \frac{R}{1 - \delta} = \frac{3}{2}R.$$

Il rendimento risulta:

$$\eta = 1 - \frac{Q_{BC} + Q_{CA}}{Q_{AB}} = 1 - \frac{C_\delta + \ln 4}{C_p} \approx 18\%.$$

**3.** Una mole di gas ideale biatomico compie un ciclo costituito dalle seguenti trasformazioni reversibili: isocora  $AB$ , isobara  $BC$ , isocora  $CD$  ed una isobara  $DA$  che chiude il ciclo. Calcolare il rendimento del ciclo conoscendo la variazione di energia interna  $\Delta U_{AB} = 4\text{ kJ}$ , la variazione di entalpia  $\Delta H_{BC} = 14\text{ kJ}$  e la temperatura  $T_B = 700\text{ K}$ . Si supponga che la vibrazione molecolare non sia attiva.



Il rendimento è dato da

$$\eta = \frac{\mathcal{L}}{Q_a}, \quad \eta = 1 - \frac{Q_c}{Q_a}, \quad (1)$$

dove  $Q_a$  è il calore assorbito e  $Q_c$  quello ceduto. Nel ciclo in esame:

$$Q_a = Q_{AB} + Q_{BC}, \quad Q_c = Q_{CD} + Q_{DA},$$

dove:

$$\begin{aligned} Q_{AB} &= \Delta U_{AB} = C_V(T_B - T_A) & Q_{CD} &= \Delta U_{CD} = C_V(T_C - T_D) \\ Q_{BC} &= \Delta H_{BC} = C_p(T_C - T_B) & Q_{DA} &= \Delta H_{DA} = C_p(T_D - T_A). \end{aligned} \quad (2)$$

Per calcolare il rendimento si può usare la prima delle (1). In tal caso,

$$\begin{aligned} \mathcal{L} &= (p_B - p_A)(V_C - V_B) = \left(p_B - p_B \frac{T_A}{T_B}\right) \left(V_B \frac{T_C}{T_B} - V_B\right) \\ &= p_B V_B \left(1 - \frac{T_A}{T_B}\right) \left(\frac{T_C}{T_B} - 1\right) = \frac{p_B V_B}{T_B^2} (T_B - T_A)(T_C - T_B) \\ &= \frac{R}{T_B} (T_B - T_A)(T_C - T_B). \end{aligned}$$

Ma,

$$(T_B - T_A) = \frac{\Delta U_{AB}}{C_V}; \quad (T_C - T_B) = \frac{\Delta H_{BC}}{C_p},$$

pertanto:

$$\mathcal{L} = \frac{R}{T_B} \frac{\Delta H_{BC}}{C_p} \frac{\Delta U_{AB}}{C_V}.$$

Tenendo conto delle (2), il rendimento formulato con la prima delle (1) risulta:

$$\eta = \frac{R}{T_B} \frac{\Delta H_{BC} \Delta U_{AB}}{C_V C_p (\Delta U_{AB} + \Delta H_{BC})} = 6\%$$

Ovviamente si ottiene lo stesso risultato dalla seconda delle (1) che si scrive.

$$\eta = 1 - \frac{\Delta U_{CD} + \Delta H_{DA}}{\Delta U_{AB} + \Delta H_{BC}}. \quad (3)$$

Osservando che dall'equazione di stato si ha

$$\frac{T_A}{T_B} = \frac{T_D}{T_C},$$

si riconosce che

$$\begin{aligned} \Delta U_{CD} &= C_V(T_C - T_D) = C_V T_C \left(1 - \frac{T_D}{T_C}\right) = C_V T_C \left(1 - \frac{T_A}{T_B}\right) \\ &= C_V \frac{T_C}{T_B} (T_B - T_A) = \frac{T_C}{T_B} \Delta U_{AB}. \end{aligned}$$

Analogamente:

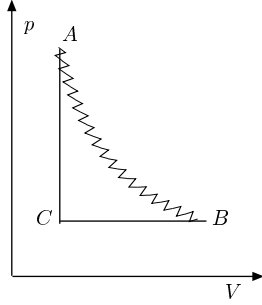
$$\Delta H_{DA} = \frac{T_D}{T_C} \Delta H_{BC} = \frac{T_A}{T_B} \Delta H_{BC}.$$

La (3) diventa

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{\Delta U_{AB} + \Delta H_{BC} - \Delta U_{AB} T_C / T_B - \Delta H_{BC} T_A / T_B}{\Delta U_{AB} + \Delta H_{BC}} \\ &= \frac{(1 - T_C / T_B) \Delta U_{AB} + (1 - T_A / T_B) \Delta H_{BC}}{\Delta U_{AB} + \Delta H_{BC}} \\ &= \frac{(T_B - T_C) \Delta U_{AB} + (T_B - T_A) \Delta H_{BC}}{T_B (\Delta U_{AB} + \Delta H_{BC})} \\ &= \frac{-\Delta H_{BC} \Delta U_{AB} / C_p + \Delta U_{AB} \Delta H_{BC} / C_V}{T_B (\Delta U_{AB} + \Delta H_{BC})} = \frac{R}{T_B C_V C_p} \frac{\Delta U_{AB} \Delta H_{BC}}{(\Delta U_{AB} + \Delta H_{BC})}, \end{aligned}$$

come prima.

**4.** Una mole di gas ideale monoatomico compie un ciclo  $ABC$ , in cui  $AB$  è una espansione adiabatica irreversibile,  $BC$  una isobara reversibile che riporta il gas al volume iniziale,  $CA$  una isocora reversibile che chiude il ciclo. Sapendo che  $T_A = 2T_B$  e  $\Delta S_{BC} + \Delta S_{CA} = -6 J/K$ , calcolarne il rendimento.



$$\eta = 1 - \frac{Q_{BC}}{Q_{CA}} = 1 - \frac{C_p (T_B - T_C)}{C_V (T_A - T_C)} = 1 - \gamma \frac{T_B / T_C - 1}{T_A / T_C - 1}. \quad (1)$$

Dall'equazione di stato si ha:

$$\frac{T_B}{T_C} = \frac{V_B}{V_C} = \frac{V_B}{V_A}, \quad \Rightarrow \quad T_C = T_B \frac{V_A}{V_B}.$$

La (1) diventa,

$$\eta = 1 - \gamma \frac{V_B / V_A - 1}{T_A V_B / T_B V_A - 1} = 1 - \gamma \frac{V_B / V_A - 1}{2 V_B / V_A - 1}. \quad (2)$$

Per ricavare il rapporto  $V_B / V_A$ , si osservi che la variazione di entropia del ciclo è nulla

$$\Delta S_{AB} + \Delta S_{BC} + \Delta S_{CA} = 0, \quad \Rightarrow \quad \Delta S_{AB} - 6 = 0. \quad (3)$$

Poiché

$$\Delta S_{AB} = C_V \ln \frac{T_B}{T_A} + R \ln \frac{V_B}{V_A}, \quad T_A = 2T_B,$$

sostituendo nella (3) si ha

$$C_V \ln \frac{1}{2} + R \ln \frac{V_B}{V_A} = 6.$$

Quindi, dividendo per  $C_V$ ,

$$\ln \frac{1}{2} + \frac{R}{C_V} \ln \frac{V_B}{V_A} = \frac{6}{C_V}.$$

Essendo

$$\frac{R}{C_V} = \frac{C_p - C_V}{C_V} = \gamma - 1,$$

si ottiene

$$\ln \frac{1}{2} + \ln \left( \frac{V_B}{V_A} \right)^{\gamma-1} = \frac{6}{C_V}.$$

ovvero,

$$\ln \frac{1}{2} \left( \frac{V_B}{V_A} \right)^{\gamma-1} = \frac{6}{C_V}.$$

Si ottiene:

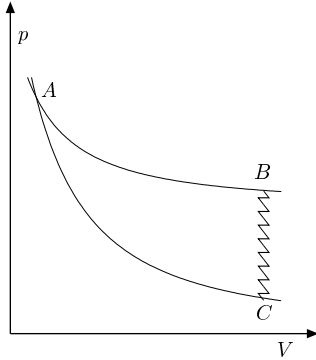
$$\frac{V_B}{V_A} = 2^{1/\gamma-1} e^{6/[C_V(\gamma-1)]} = 2^{3/2} e^{6/R} = 5,8.$$

Sostituendo nella (2) si ottiene:

$$\eta = 0,248.$$

Si rammenti che per il gas ideale monoatomico  $\gamma = 1,66$ .

**5.** Una mole di gas ideale monoatomico esegue un ciclo composto da una espansione isoterma reversibile  $AB$  che ne raddoppia il volume, da una trasformazione isocora irreversibile  $BC$ , realizzata ponendo il gas a contatto con una sorgente a temperatura  $T_C$ , e da una adiabatica reversibile  $CA$  che chiude il ciclo. Calcolare il rendimento e la variazione di entropia dell'universo.



Il rendimento è dato da

$$\eta = 1 - \frac{Q_{BC}}{Q_{AB}}, \quad (1)$$

dove le quantità di calore assorbito  $Q_{AB}$  e ceduto  $Q_{BC}$  sono,

$$Q_{AB} = nRT_A \ln \frac{V_B}{V_A}, \quad Q_{BC} = nC_V(T_B - T_C). \quad (2)$$

Dall'equazione dell'adiabatica reversibile si ha

$$T_A V_A^{\gamma-1} = T_C V_C^{\gamma-1}, \quad \Rightarrow \quad T_C = T_A \left( \frac{V_A}{V_B} \right)^{\gamma-1}. \quad (3)$$

Sostituendo la (3) e la (2) nella (1) e ricordando che per il gas ideale monotamico  $\gamma = 1,66$ , si ottiene

$$\eta = 1 - \frac{3}{2} \frac{1 - (V_A/V_B)^{\gamma-1}}{\ln V_B/V_A} = 0,2.$$

Per quanto riguarda la variazione di entropia dell'universo si osservi che se il ciclo fosse reversibile tale variazione sarebbe nulla. Poiché la trasformazione isocora è irreversibile si ha necessariamente una variazione di entropia delle sorgenti, in quanto la variazione di entropia dell'intero ciclo è nulla. Pertanto denotando con  $S^*$  l'entropia delle sorgenti, si ha

$$\Delta S_u = \Delta S_{AB}^* + \Delta S_{BC}^*.$$

Ma

$$\begin{aligned} \Delta S_{AB}^* &= -R \ln \frac{V_B}{V_A} = -5,76 \text{ J/K}, \\ \Delta S_{BC}^* &= C_V \frac{T_B - T_C}{T_C} = C_V \left[ \left( \frac{V_B}{V_A} \right)^{\gamma-1} - 1 \right] = 7,23 \text{ J/K} \end{aligned}$$

tenuto conto, per la (3), che  $T_A = T_B$ . Pertanto

$$\Delta S_u = 1,47 \text{ J/K}.$$

**6.** Un gas ideale monoatomico compie un ciclo reversibile, costituito da una espansione isoterma  $AB$ , dove il gas raddoppia il volume, da una isocora  $BC$  e da una adiabatica  $CA$ . Calcolare il rendimento del ciclo.

Detta  $T$  la temperatura assoluta dell'isoterma e  $T_C$  quella dello stato  $C$ , si ha

$$\eta = 1 - \frac{Q_{ced}}{Q_{ass}} = 1 - \frac{C_V(T - T_C)}{RT \ln V_B/V_A}. \quad (1)$$

Per ricavare  $T_C$ , si osservi che nel ciclo la variazione di entropia è nulla:

$$\Delta S = C_V \ln \frac{T_C}{T} + R \ln \frac{V_B}{V_A} = 0 \quad \Rightarrow \quad T_C = T 2^{-2/3}. \quad (2)$$

Lo stesso risultato si ottiene considerando gli stati  $A$  e  $C$  dell'adiabatica. Sostituendo la (2) nella (1), si ottiene:

$$\eta = 1 - \frac{C_V T (1 - 2^{-2/3})}{RT \ln 2} = 0,2.$$

**7.** Per mantenere un ambiente alla temperatura costante  $\theta_A = 20^\circ\text{C}$ , quando la temperatura esterna è  $\theta_E = -3^\circ\text{C}$ , occorre una quantità di calore per unità di tempo  $dQ/dt$ . Per ottenere lo scopo si può usare:

- a) una stufa elettrica che trasforma direttamente in calore l'energia elettrica assorbita,
- b) una pompa di calore ideale che, prelevando calore dall'esterno (a temperatura  $\theta_E$ ), ceda calore all'ambiente (a temperatura  $\theta_A$ ) assorbendo lavoro meccanico.

Supponendo che il lavoro meccanico sia fornito alla pompa di calore da un motore elettrico avente un rendimento  $\eta_e = 0,9$ , si determini il rapporto tra le potenze elettriche utilizzate nei due metodi. Il rendimento del motore elettrico, analogamente ad ogni altro rendimento, è definito come il rapporto tra la potenza meccanica erogata e la potenza elettrica assorbita.

Detta  $W_m$  la potenza meccanica erogata dal motore e  $W_e$  la potenza elettrica assorbita, si ha

$$\eta_e = \frac{W_m}{W_e}; \quad (1)$$

mentre il rendimento della pompa di calore ideale, supponendo che sia l'esterno che l'ambiente da riscaldare possano essere approssimati a sorgenti, è dato da

$$\eta = 1 - \frac{T_E}{T_A}. \quad (2)$$

Con la stufa si ottiene la conversione diretta di potenza elettrica in calore nell'unità di tempo, quindi detta  $W_e^s$  la potenza elettrica assorbita, si ha

$$\frac{dQ}{dt} = W_e^s,$$

mentre con la pompa di calore, detta  $W_e^p$  la potenza elettrica assorbita, si ha

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{W_m}{\eta} = \frac{\eta_e}{\eta} W_e^p,$$

dove si è tenuto conto della (1). Pertanto:

$$\frac{W_e^s}{W_e^p} = \frac{\eta_e}{\eta} = \eta_e \frac{T_A}{T_A - T_E} = 11,46. \quad (3)$$

Ciò significa che la potenza elettrica impegnata dalla stufa risulta 11,46 volte la potenza elettrica impegnata dalla pompa di calore.

Si noti che la (3) può essere scritta

$$\frac{W_e^s}{W_e^p} = \eta_e \left( 1 + \frac{T_E}{T_A - T_E} \right),$$

dove:

$$e_m = \frac{T_E}{T_A - T_E}$$

è l'efficienza frigorifera massima della macchina di Carnot inversa. L'efficienza frigorifera in generale è data dal rapporto tra il calore prelevato dalla sorgente fredda ed il lavoro occorrente. L'efficienza frigorifera aumenta al diminuire del salto di temperatura  $T_A - T_E$ .

**8.** Due moli di gas ideale biatomico compiono un ciclo  $ABCA$ , dove  $AB$  è una espansione reversibile in cui il gas è in equilibrio termico con una sorgente costituita da ghiaccio in presenza della sua acqua di fusione, passando da un volume  $V_A = 10 \ell$  ad un volume  $V_B = 15 \ell$ ;  $BC$  una trasformazione adiabatica reversibile, con la quale il gas ritorna al suo volume iniziale;  $CA$  una trasformazione in cui il gas, posto nuovamente a contatto con la sorgente, ritorna rapidamente allo stato iniziale. Calcolare il lavoro del ciclo e la variazione di entropia del sistema (universo).

Nella trasformazione  $AB$ , isoterma,  $T_A = T_B = 273 K$ . La temperatura in  $C$ , va ricavata ricorrendo all'equazione dell'adiabatica reversibile,

$$T_C V_C^{\gamma-1} = T_B V_B^{\gamma-1}, \quad \Rightarrow \quad T_C = T_A \left( \frac{V_B}{V_A} \right)^{\gamma-1} = 321 K.$$

Il lavoro compiuto nel ciclo è

$$\mathcal{L} = \mathcal{L}_{AB} + \mathcal{L}_{BC} = nRT_A \ln \frac{V_B}{V_A} - nC_V(T_C - T_A) = -154,7 J.$$

La variazione di entropia dell'universo dev'essere maggiore di zero in quanto il ciclo contiene una trasformazione irreversibile (isocora  $CA$ ). Ma, la variazione di entropia del ciclo è nulla, pertanto la variazione di entropia dell'universo è uguale alla variazione di entropia della sorgente. Questa cede calore lungo la trasformazione  $AB$  ed assorbe calore lungo  $CA$ ; pertanto

$$\Delta S_u = \Delta S_{sorg} = -\frac{Q_{AB}}{T_A} + \frac{Q_{CA}}{T_A}.$$

Ossia

$$\Delta S_{sorg} = -nR \ln \frac{V_B}{V_A} + \frac{nC_V(T_C - T_A)}{T_A} = -6,76 + 7,30 = 0,56 J/K.$$

**9.** Una mole di gas ideale monoatomico compie un ciclo  $ABCD$  in cui  $AB$  è una isoterma reversibile a temperatura  $T_2 = 350 K$ ,  $BC$  una isocora irreversibile,  $CD$  una isoterma reversibile a temperatura  $T_1 = 250 K$ ,  $DA$  una adiabatica reversibile. calcolare il lavoro compiuto nel ciclo ed il calore scambiato nella trasformazione  $BC$ ; ( $V_B = 3V_A = 9 \ell$ ).

Non è noto il volume  $V_D$ , ma usando l'equazione dell'adiabatica reversibile si ha

$$T_2^{1/(\gamma-1)} V_A = T_1^{1/(\gamma-1)} V_D, \quad \Rightarrow \quad V_D = \left( \frac{T_2}{T_1} \right)^{1/(\gamma-1)} V_A = 4,99 \ell.$$

Il lavoro del ciclo è dato da

$$\mathcal{L} = \mathcal{L}_{AB} + \mathcal{L}_{CD} + \mathcal{L}_{DA}, \quad (1)$$

dove:

$$\begin{aligned}\mathcal{L}_{AB} &= RT_2 \ln \frac{V_B}{V_A} = 3195 \text{ J} \\ \mathcal{L}_{CD} &= RT_1 \ln \frac{V_D}{V_B} = -1225,2 \text{ J} \\ \mathcal{L}_{DA} &= -C_V(T_2 - T_1) = -\frac{3}{2}R(T_2 - T_1) = -1246,5 \text{ J}.\end{aligned}$$

Sostituendo nella (1) si ottiene

$$\mathcal{L} = 723,3 \text{ J}.$$

Poiché nel ciclo

$$\Delta U = 0, \quad \Rightarrow \quad Q_{ciclo} = Q_{AB} + Q_{BC} + Q_{CD} = \mathcal{L}, \quad (2)$$

ed essendo

$$Q_{AB} = \mathcal{L}_{AB}, \quad Q_{CD} = \mathcal{L}_{CD},$$

sostituendo nella (2), si ricava:

$$Q_{BC} = \mathcal{L} - \mathcal{L}_{AB} - \mathcal{L}_{CD} = -1246,5 \text{ J}.$$

**10.** Un gas ideale compie un ciclo  $ABCD$ , in cui:  $AB$  è una espansione ottenuta ponendo il gas a contatto con una sorgente a temperatura  $T_1$  e dimezzando la pressione esterna;  $BC$  una trasformazione adiabatica reversibile che raffredda il gas dalla temperatura  $T_1$  alla temperatura  $T_2$ ;  $CD$  una compressione ottenuta ponendo il gas a contatto con una sorgente a temperatura  $T_2$  e raddoppiando la pressione esterna;  $DA$  una compressione adiabatica reversibile che riporta il gas nello stato iniziale. Determinare il rapporto tra il rendimento del ciclo e quello della macchina di Carnot che lavora tra le stesse sorgenti. ( $T_1 = 900 \text{ K}$ ,  $T_2 = 300 \text{ K}$ )

Le trasformazioni  $AB$  e  $CD$  sono evidentemente irreversibili. Poiché per entrambe gli stati iniziali e finali sono alle stesse temperature, rispettivamente  $T_1$  e  $T_2$ , si ha

$$V_B = 2V_A, \quad V_C = 2V_D, \quad \Delta U_{AB} = 0, \quad \Delta U_{CD} = 0.$$

Inoltre:

$$\begin{aligned}Q_{AB} &= \mathcal{L}_{AB} = p_B(V_B - V_A) = \frac{p_A V_A}{2} = \frac{nRT_1}{2} > 0 \\ Q_{CD} &= \mathcal{L}_{CD} = p_D(V_D - V_C) = -P_D V_D = -nRT_2 < 0.\end{aligned}$$

Pertanto i rendimenti  $\eta$  del ciclo e  $\eta_C$  della macchina di Carnot risultano:

$$\eta = 1 - \frac{Q_{CD}}{Q_{AB}} = 1 - \frac{2T_2}{T_1} = \frac{1}{3}, \quad \eta_C = 1 - \frac{T_2}{T_1} = \frac{2}{3}, \quad \eta = \frac{\eta_C}{2}.$$

**11.** Una macchina frigorifera lavora scambiando calore con l'ambiente esterno a temperatura  $\theta_0$ , da considerare come una sorgente ideale. Calcolare il lavoro minimo occorrente per solidificare una massa  $m$  di acqua inizialmente in equilibrio a temperatura ambiente. (calore di fusione dell'acqua,  $\lambda_f = 80 \text{ cal/gm}$ ,  $m = 1 \text{ kg}$ ,  $\theta_0 = 27^\circ \text{C}$ )

Il lavoro minimo si realizza in condizioni di reversibilità. Per la legge di accrescimento dell'entropia, la variazione di entropia dell'universo (frigorifero, acqua, ambiente) dev'essere maggiore o uguale a zero,  $\Delta S_u \geq 0$ , dove il segno di uguaglianza vale per processi reversibili. Pertanto, dette  $\Delta S_{acq}$ ,  $\Delta S_{frig}$  e  $\Delta S_{amb}$  rispettivamente, le variazioni di entropia dell'acqua, del frigorifero e dell'ambiente, si ha

$$\Delta S_u = \Delta S_{acq} + \Delta S_{frig} + \Delta S_{amb} = 0.$$

Ma  $\Delta S_{frig} = 0$  in quanto la macchina lavora ciclicamente, quindi:

$$\Delta S_{acq} + \Delta S_{amb} = 0. \quad (1)$$

La variazione di entropia dell'acqua risulta:

$$\Delta S_{acq} = mc_p \ln \frac{T_0}{T_1} - \frac{m\lambda_f}{T_1}, \quad (2)$$

dove  $c_p \approx 1 \text{ cal/gm} \cdot K$  è il calore specifico a pressione costante e  $T_1 = 273,15$ .

La variazione di entropia dell'ambiente:

$$\Delta S_{amb} = \frac{Q + \mathcal{L}_{min}}{T_0}, \quad (3)$$

dove  $Q$  è il calore sottratto all'acqua,

$$Q = mc_p(T_0 - T_1) + m\lambda_f. \quad (4)$$

Sostituendo le (2) e (3) nella (1) e tenuto conto della (4), si ricava:

$$\mathcal{L}_{min} = -T_0 mc_p \ln \frac{T_1}{T_0} + \frac{T_0}{T_1} m\lambda_f - mc_p(T_0 - T_1) - m\lambda_f = 9,2 \text{ kcal} = 38,45 \text{ kJ}.$$

Al lavoro può essere attribuito il segno negativo in quanto viene assorbito dal frigorifero.

**12.** Due moli di gas ideale biatomico scambiano calore con due sorgenti a temperatura  $T_1$  e  $T_2 = 4T_1/5$ , compiendo un ciclo  $ABCD A$ , dove:  $AB$  è una espansione isoterma reversibile che ne raddoppia il volume;  $BC$  una trasformazione a volume costante che raffredda il gas, posto a contatto con la sorgente a temperatura  $T_2$ ;  $CD$  una compressione isoterma reversibile che riconduce il volume a quello iniziale;  $DA$  una trasformazione a volume costante che riscalda il gas, posto a contatto con la sorgente a temperatura  $T_1$ . Calcolare il rendimento del ciclo. Ritenere congelati i gradi di libertà vibrazionali.

Il rendimento è

$$\eta = 1 - \frac{Q_{ced}}{Q_{ass}},$$

dove:



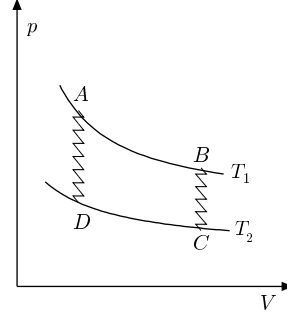
$$Q_{ced} = Q_{BC} + Q_{CD} \quad Q_{ass} = Q_{AB} + Q_{DA}.$$

Essendo:

$$\begin{aligned} Q_{BC} &= nC_V(T_2 - T_1), & Q_{CD} &= nRT_2 \ln \frac{V_A}{V_B} \\ Q_{AB} &= nRT_1 \ln \frac{V_B}{V_A}, & Q_{DA} &= nC_V(T_1 - T_2), \end{aligned}$$

si ottiene:

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} \frac{\ln 2 + \frac{5}{2} \left( \frac{T_1}{T_2} - 1 \right)}{\ln 2 + \frac{5}{2} \left( 1 - \frac{T_2}{T_1} \right)} = 1 - \frac{4}{5} \frac{\ln 2 + \frac{5}{8}}{\ln 2 + \frac{1}{2}} = 0,11.$$



Si noti che il rendimento risulterebbe lo stesso se le trasformazioni isocore fossero reversibili.

**13.** Una mole di gas ideale monoatomico descrive un ciclo  $ABCA$  costituito da una adiabatica reversibile  $AB$ , una isoterma reversibile  $BC$  ed una isocora irreversibile  $CA$ , durante la quale il gas è posto in contatto con una sorgente a temperatura  $T_A$ . Sapendo che  $V_B/V_A = 2$ , calcolare il rendimento e le variazioni di entropia della sorgente e del gas durante la trasformazione isocora.

Il calore viene assorbito lungo l'isocora  $CA$ :

$$Q_{CA} = nC_V(T_A - T_B),$$

essendo  $T_C = T_B$ . Il calore ceduto, lungo la compressione isoterma, è

$$Q_{BC} = nRT_B \ln \frac{V_B}{V_A},$$

essendo  $V_C = V_A$ . Pertanto:

$$\eta = 1 - \frac{nRT_B \ln(V_B/V_A)}{nC_V(T_A - T_B)} = 1 - \frac{R}{C_V} \frac{\ln(V_B/V_A)}{(T_A/T_B - 1)}.$$

Poiché,

$$\frac{T_B}{T_A} = \left( \frac{V_A}{V_B} \right)^{\gamma-1}, \quad \frac{R}{C_V} = \gamma - 1 = \frac{2}{3},$$

si ottiene:

$$\eta = 1 - \frac{2}{3} \frac{\ln 2}{2^{2/3} - 1} = 0,21.$$

Variazioni di entropia:

$$\begin{aligned} \Delta S_{sorg} &= -\frac{Q_{CA}}{T_A} = -\frac{nC_V(T_A - T_B)}{T_A} = -nC_V \left( 1 - \frac{T_B}{T_A} \right) \\ &= -nC_V \left[ 1 - \left( \frac{V_A}{V_B} \right)^{\gamma-1} \right] = -4,61 \text{ J/K} \\ \Delta S_{BC} &= nR \ln \frac{V_A}{V_B} = R \ln \frac{1}{2} = -5,76 \text{ J/K}. \end{aligned}$$

Si verifica che la variazione di entropia dell'universo è maggiore di zero. Infatti la somma delle variazioni di entropia delle sorgenti, sorgente a temperatura  $T_A$  e sorgente relativa all'isoterma  $BC$ , risulta maggiore di zero.

**14.** Un gas ideale monoatomico compie il ciclo reversibile  $ABCA$  in cui:  $AB$  è una adiabatica che ne raddoppia il volume;  $BC$  una isobara che riporta il volume a quello iniziale;  $CA$  una isocora che riporta il gas nello stato iniziale. Calcolare il rendimento.

Il calore viene assorbito lungo la trasformazione isocora  $CA$  e ceduto lungo l'isobara  $BC$ , pertanto

$$\eta = 1 - \frac{Q_{BC}}{Q_{CA}} = 1 - \frac{nC_p(T_B - T_C)}{nC_V(T_A - T_C)} = 1 - \gamma \frac{T_B/T_C - 1}{T_A/T_C - 1}. \quad (1)$$

Nell'isobara, essendo  $V_B = 2V_A$ , si ha:

$$\frac{V_B}{V_C} = \frac{V_B}{V_A} = \frac{T_B}{T_C} = 2 \quad (2)$$

Dall'equazione dell'adiabatica:

$$\frac{T_A}{T_B} = \left(\frac{V_B}{V_A}\right)^{\gamma-1} = 2^{\gamma-1}, \quad T_A = T_B 2^{\gamma-1},$$

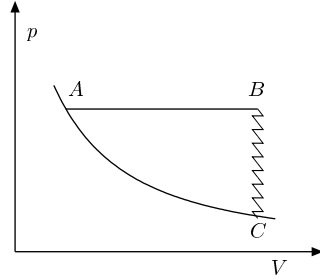
e tenendo conto della (2):

$$T_A = T_C 2^\gamma, \quad \frac{T_A}{T_C} = 2^\gamma. \quad (3)$$

Sostituendo le (2) e (3) nella (1) si ottiene:

$$\eta = 0,23.$$

**15.** Un gas ideale monoatomico esegue un ciclo  $ABCA$  in cui:  $AB$  è una espansione isobara che ne raddoppia il volume;  $BC$  Una trasformazione isocora irreversibile, realizzata ponendo il gas a contatto il gas con una sorgente a temperatura  $T_C$ ;  $CA$  una compressione isoterma reversibile. Calcolare il rendimento del ciclo e la variazione di entropia dell'universo.



Problema analogo ad altri. Nel ciclo, irreversibile, calore viene assorbito lungo l'isobara. ■

$$Q_{AB} = nC_p(T_B - T_A),$$

ceduto nell'isocora  $BC$  e nell'isoterma  $CA$ :

$$Q_{BC} = nC_V(T_B - T_C) = nC_V(T_B - T_A)$$

$$Q_{CA} = nRT_A \ln \frac{V_A}{V_C} = nRT_A \ln \frac{V_A}{V_B}.$$

Dunque,

$$\eta = 1 - \frac{nC_V(T_B - T_A) + nRT_A \ln(V_B/V_A)}{nC_p(T_B - T_A)} = 1 - \frac{C_V(T_B/T_A - 1) + R \ln(V_B/V_A)}{C_p(T_B/T_A - 1)}.$$

Essendo  $T_B/T_A = V_B/V_A = 2$ , si ottiene:

$$\eta = 1 - \frac{C_V + R \ln 2}{C_p} = 0,12.$$

La variazione di entropia nel ciclo è nulla, quindi la variazione di entropia dell'universo è pari alla variazione di entropia delle sorgenti.

$$\Delta S_u = \Delta S_{sorg} = -C_p \ln \frac{T_B}{T_A} - R \ln \frac{V_A}{V_C} - C_V \frac{T_C - T_B}{T_C} = 16,3 \text{ J/K}.$$

Si noti che  $T_C = T_A$ .

**16.** Un gas ideale monoatomico esegue un ciclo reversibile  $ABCA$  in cui:  $AB$  è una espansione isoterma, alla fine della quale  $V_B/V_A = 1,3$ ;  $BC$  una espansione adiabatica dove  $V_C/V_B = 1,2$ ;  $CA$  una politropica di equazione  $pV^\delta = \text{cost}$  che riporta il gas nello stato iniziale. Determinare il valore  $\delta$  della politropica.

Nel ciclo la variazione entropia è nulla:

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_B}{V_A} + nC_V \ln \frac{T_A}{T_C} + nR \ln \frac{V_A}{V_C} = 0.$$

Si ricava:

$$\left(\frac{V_B}{V_C}\right)^R = \left(\frac{T_C}{T_A}\right)^{C_V}. \quad (1)$$

Tenuto conto dall'equazione della politropica e dell'equazione di stato del gas, si ha:

$$p_A V_A^\delta = p_C V_C^\delta, \quad \Rightarrow \quad T_A V_A^{\delta-1} = T_C V_C^{\delta-1},$$

da cui:

$$\frac{T_C}{T_A} = \left(\frac{V_A}{V_C}\right)^{(\delta-1)}.$$

Sostituendo nella (1), si ottiene:

$$\delta = 1 + \frac{2}{3} \left( \frac{\ln(V_B/V_C)}{\ln(V_A/V_C)} \right) = 1,27.$$

**17.** Una macchina termica reversibile assorbe una quantità di calore  $Q_0$  da una sorgente costituita da una miscela di acqua e ghiaccio in equilibrio ( $T_0 = 273 \text{ K}$ ), e cede calore ad una mole di gas ideale, in maniera tale che la temperatura  $T_1$  di quest'ultimo rimanga costante. Si determini l'aumento percentuale di volume del gas, in corrispondenza alla solidificazione di una massa  $m = 5 \text{ gm}$  di acqua. (Calore di fusione del ghiaccio  $\lambda_f = 80 \text{ cal/gm}$ ).

Il gas compie una espansione isoterma reversibile a temperatura  $T_1$ , quindi può essere considerato come una sorgente. Il processo è interamente reversibile; la variazione di entropia dell'universo (macchina e sorgenti) è uguale a zero. La macchina è una macchina di Carnot che opera tra le temperature  $T_0$  e  $T_1$ , quindi,

$$\frac{Q_0}{T_0} = \frac{Q_1}{T_1}, \quad \Rightarrow \quad Q_1 = Q_0 \frac{T_1}{T_0} = m\lambda_f \frac{T_1}{T_0},$$

dove  $Q_1$  è il calore ceduto al gas. D'altra parte nell'espansione isoterma si ha:

$$Q_1 = nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = m\lambda_f \frac{T_1}{T_0}, \quad \Rightarrow \quad \frac{V_2}{V_1} = \exp \left[ \frac{m\lambda_f}{nRT_0} \right].$$

Segue:

$$\frac{V_2 - V_1}{V_1} = \frac{V_2}{V_1} - 1 = \exp \left[ \frac{m\lambda_f}{nRT_0} \right] - 1 = 0,193 = 19,3\%.$$

**18.** Due corpi  $A$  e  $B$  identici, di capacità termica  $C = 10 \text{ cal/K}$ , costante nell'intervallo di temperature considerato, sono rispettivamente alle temperature  $T_A = 400 \text{ K}$  e  $T_B = 300 \text{ K}$ .

Determinare il lavoro massimo ottenibile da una macchina che scambia calore con i due corpi.

La macchina assorbe calore dal corpo a temperatura più elevata e ne cede al corpo a temperatura più bassa, finché, raggiunta la temperatura di equilibrio, si arresta. Il lavoro massimo viene ottenuto in condizioni di reversibilità. Pertanto, per la legge di accrescimento dell'entropia, la variazione di entropia dell'universo è pari a zero.

$$\Delta S_u = \Delta S_A + \Delta S_B + \Delta S_{macch} = 0.$$

La variazione di entropia della macchina è nulla. Le variazioni di entropia dei corpi sono rispettivamente:

$$\Delta S_A = C \ln \frac{T_f}{T_A}, \quad \Delta S_B = C \ln \frac{T_f}{T_B},$$

quindi:

$$C \ln \frac{T_f}{T_A} + C \ln \frac{T_f}{T_B} = 0, \quad \ln \frac{T_f^2}{T_A T_B} = 0 \quad \Rightarrow \quad T_f = \sqrt{T_A T_B} = 346,4 \text{ K}.$$

Il lavoro risulta:

$$\mathcal{L} = Q_A - Q_B = C(T_A - T_f) - C(T_f - T_B) = C(T_A + T_B - 2T_f) = 72 \text{ cal} = 301 \text{ J}.$$

**19.** Un motore termico, assimilabile alla macchina di Carnot, lavora tra le sorgenti a temperature  $\theta_1 = 150^\circ\text{C}$  e  $\theta_2 = 0^\circ\text{C}$  ed, a regime, compie 2 *giri/s*. Determinare la potenza del motore sapendo che la quantità di calore ceduta in ogni ciclo è  $Q_2 = 1500 \text{ J}$ .

Nella macchina di Carnot si ha

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}, \quad \Rightarrow \quad Q_1 = Q_2 \frac{T_2}{T_1} = 2,32 \text{ kJ}.$$

Il lavoro risulta

$$\mathcal{L} = Q_1 - Q_2 = 0,824 \text{ kJ},$$

la potenza:

$$W = \frac{\mathcal{L}}{\Delta t} = \frac{0,824}{0,5} = 1,6 \text{ kW}.$$

**20.** Una macchina termica funziona scambiando calore con due sorgenti alle temperature  $T_A = 300 \text{ K}$  e  $T_B = 250 \text{ K}$ . Dopo un certo numero di cicli essa produce un lavoro  $\mathcal{L} = 30 \text{ cal}$ , mentre la variazione di entropia dell'universo risulta  $\Delta S_u = 0,02 \text{ cal/K}$ . Ricavare il rendimento della macchina.

Si ha un aumento dell'entropia dell'universo, quindi la macchina è irreversibile. Poiché la variazione di entropia di quest'ultima, che lavora ciclicamente, è nulla, si ha variazione di entropia delle sorgenti;

$$\Delta S_u = \frac{Q_B}{T_B} - \frac{Q_A}{T_A}. \quad (1)$$

Tenuto conto che

$$\mathcal{L} = Q_A - Q_B, \quad Q_B = Q_A - \mathcal{L},$$

sostituendo nella (1), si ricava:

$$Q_A = \frac{\Delta S_u + \mathcal{L}/T_B}{1/T_B - 1/T_A}.$$

Il rendimento risulta:

$$\eta = \frac{\mathcal{L}}{Q_A} = \frac{\mathcal{L}(1/T_B - 1/T_A)}{\Delta S_u + \mathcal{L}/T_B} = 0,14.$$

**21.** Una macchina di Carnot funziona in senso inverso tra le sorgenti a temperature  $\theta_1 = 0^\circ C$  e  $\theta_2 = 100^\circ C$ . Le sorgenti sono costituite da due grandi masse d'acqua che mantengono costante la loro temperatura. Sapendo che la potenza necessaria al funzionamento della macchina è  $W = 798 \text{ watt}$ , determinare quanto ghiaccio si forma nella sorgente fredda in un'ora; (calore di fusione dell'acqua  $\lambda_f = 798 \text{ cal/gm}$ ).

Indicando con  $Q_1$  il calore sottratto alla sorgente fredda e ricordando la definizione di efficienza frigorifera  $e$ , si ha:

$$e = \frac{Q_1}{\mathcal{L}} = \frac{Q_1}{W \Delta t} = \frac{T_1}{T_2 - T_1}, \quad \Rightarrow \quad Q_1 = \frac{T_1}{T_2 - T_1} W \Delta t.$$

Tenendo presente che  $\Delta t = 3600 \text{ s}$ , la massa di ghiaccio prodotta risulta:

$$m = \frac{Q_1}{\lambda_f} = \frac{T_1}{T_2 - T_1} \frac{W \Delta t}{\lambda_f} = 2,35 \text{ kg}.$$

**22.** Un gas ideale monoatomico, nello stato iniziale  $p_A = 32,8 \text{ atm}$ ,  $V_A = 2 \text{ l}$ ,  $T_A = 400 \text{ K}$ , esegue il ciclo  $ABCD A$  dove:  $AB$  è un'espansione isoterma reversibile a temperatura  $T_1 = T_A$ ,  $BC$  una espansione adiabatica reversibile,  $CD$  una compressione isoterma reversibile a temperatura  $T_2 = T_D$ ,  $DA$  una isocora irreversibile, che riporta il gas nello stato iniziale. Quest'ultima trasformazione può essere realizzata in due modi:

- a) ponendo il gas a contatto con la sorgente a temperatura  $T_1$
- b) effettuando lavoro adiabatico esterno  $\mathcal{L}$ .

Calcolare il rendimento nei due casi e la variazione di entropia delle sorgenti nel caso b); ( $V_B = 8 \text{ l}$ ,  $T_2 = 250 \text{ K}$ ).

Le quantità di calore coinvolte nel ciclo sono:

$$Q_{AB} = nRT_1 \ln \frac{V_B}{V_A} = 90,9 \text{ l} \cdot \text{atm}; \quad n = \frac{p_A V_A}{RT_A} = 2 \text{ mol}$$

$$Q_{BC} = 0$$

$$Q_{CD} = nRT_2 \ln \frac{V_D}{V_C} = -85,7 \text{ l} \cdot \text{atm}; \quad V_D = V_A, \quad V_C = V_B \left( \frac{T_1}{T_2} \right)^{1/(\gamma-1)}$$

$$Q_{DA} = nC_V(T_1 - T_2) = 36,9 \text{ l} \cdot \text{atm}.$$

Nel primo caso il rendimento risulta:

$$\eta = 1 - \frac{Q_{CD}}{Q_{AB} + Q_{DA}} = 0,33.$$

Nel secondo caso nel gas viene dissipato lavoro adiabatico, che determina la stessa variazione di energia interna del primo caso. Pertanto il rendimento è lo stesso. Si rammenti che il rendimento di una macchina è, in generale, definito dal rapporto tra il lavoro utile ottenuto e l'energia, di qualsiasi genere, impiegata.

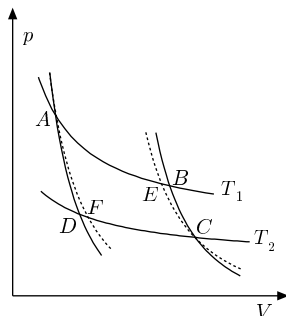
La variazione di entropia delle sorgenti, caso b), è

$$\Delta S_{sorg} = -\frac{Q_{AB}}{T_1} + \frac{Q_{CD}}{T_2} = 0,12 \text{ l} \cdot \text{atm/K}.$$

**23.** Una macchina di Carnot opera tra le sorgenti a temperature  $T_1 = 600 \text{ K}$  e  $T_2 = 300 \text{ K}$ , utilizzando una mole di  $He$ . Una seconda macchina opera tra le stesse sorgenti, utilizzando una mole di  $H_2$ . Supponendo che i gas possano essere assimilati a gas ideali e che nei due cicli, le pressioni minima e massima siano le stesse, determinare la differenza tra i lavori ottenibili dalle macchine.

Per il teorema di Carnot il rendimento delle macchine è lo stesso (indipendente dalla sostanza),

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} = \frac{\mathcal{L}^{(He)}}{Q_1^{(He)}} = \frac{\mathcal{L}^{(H_2)}}{Q_1^{(H_2)}}, \quad \Rightarrow \quad \mathcal{L}^{(He)} - \mathcal{L}^{(H_2)} = \eta \left( Q_1^{(He)} - Q_1^{(H_2)} \right). \quad (1)$$



Indichiamo con  $ABCD$  il ciclo dell'elio e con  $AECF$  il ciclo dell'idrogeno; essi differiscono per la pendenza delle adiabatiche in cui, per l'elio (gas monoatomico)  $\gamma_1 = 5/3$  e per l'idrogeno (gas biatomico)  $\gamma_2 = 7/5$ . Nei due cicli la pressione massima è  $p_A$  e quella minima  $p_C$ . Dalle equazioni delle adiabatiche reversibili si ha,

$$\begin{aligned} p_B T_1^{\gamma_1/(1-\gamma_1)} &= p_C T_2^{\gamma_1/(1-\gamma_1)} \\ p_E T_1^{\gamma_2/(1-\gamma_2)} &= p_C T_2^{\gamma_2/(1-\gamma_2)}. \end{aligned} \quad (2)$$

D'altra parte,

$$Q_1^{(He)} = RT_1 \ln \frac{p_A}{p_B}, \quad Q_1^{(H_2)} = RT_1 \ln \frac{p_A}{p_E},$$

quindi per la (1) si ha:

$$\Delta \mathcal{L} = \eta RT_1 \ln \frac{p_E}{p_B} = R(T_1 - T_2) \ln \frac{p_E}{p_B}. \quad (3)$$

Dividendo membro a membro le (2):

$$\frac{p_E}{p_B} = \left( \frac{T_2}{T_1} \right)^{[(\gamma_2/(1-\gamma_2)) - \gamma_1/(1-\gamma_1)]};$$

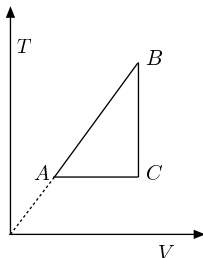
Sostituendo nella (3) e ricordando i valori di  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$ , si ottiene:

$$\Delta \mathcal{L} = R(T_1 - T_2) \left( \frac{\gamma_2}{1-\gamma_2} - \frac{\gamma_1}{1-\gamma_1} \right) \ln \frac{T_2}{T_1} = R(T_1 - T_2) \ln \frac{T_1}{T_2} = 1728 J.$$

**24.** Un gas ideale monoatomico, nel diagramma  $V$ - $T$ , compie un ciclo  $ABCA$  rappresentato da un triangolo rettangolo, come in figura. Sapendo che  $T_B = 3T_A$ , calcolare il rendimento.

Dalla figura si riconosce che nella trasformazione  $AB$  il rapporto  $T/V = c$  è costante, quindi si tratta di una isobara;  $BC$  è una isocora;  $CA$  una isoterma. Usando l'equazione di stato, si ha

$$\frac{V_B}{V_A} = \frac{T_B}{T_A} = 3, \quad \Rightarrow \quad V_B = V_C = 3V_A.$$



Le quantità di calore scambiate sono:

$$\begin{aligned} Q_{AB} &= C_p(T_B - T_A), \\ Q_{BC} &= C_V(T_B - T_C), \\ Q_{CA} &= RT_A \ln \frac{V_C}{V_A}. \end{aligned}$$

Il rendimento risulta

$$\eta = 1 - \frac{Q_{BC} + Q_{CA}}{Q_{AB}} = 0,18.$$

**25.** Un gas ideale biatomico esegue il ciclo  $ABCA$ , in cui:  $AB$  è una espansione isobara che raddoppia il volume iniziale,  $V_B = 2V_A$ ;  $BC$  un raffreddamento isocoro, ottenuto ponendo il gas in contatto con una sorgente a temperatura  $T_C$ ;  $CA$  una compressione isoterma che riporta il gas nelle condizioni iniziali. Calcolare il rendimento del ciclo e la variazione di entropia molare dell'universo.

Dall'equazione di stato, relativa all'isobara, si ha

$$\frac{T_B}{T_A} = \frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_A} = 2.$$

Le quantità di calore scambiate nel ciclo sono:

$$Q_{AB} = nC_p(T_B - T_A) = nC_pT_A,$$

assorbita;

$$Q_{BC} = nC_V(T_B - T_C) = nC_V(T_B - T_A) = nC_VT_A,$$

ceduta;

$$Q_{CA} = nRT_A \ln \frac{V_C}{V_A} = nRT_A \ln \frac{V_B}{V_A} = nRT_A \ln 2,$$

ceduta. Il rendimento risulta:

$$\eta = 1 - \frac{Q_{BC} + Q_{CA}}{Q_{AB}} = 1 - \frac{C_V + R \ln 2}{C_p} = 8,8\%$$

Il ciclo contiene una trasformazione irreversibile: l'isocora che raffredda il gas posto a contatto con la sorgente a temperatura  $T_C = T_A$ , pertanto risulta irreversibile. Ma la sua variazione di entropia è nulla, dunque la variazione di entropia dell'universo è uguale alla variazione di entropia delle sorgenti. Denotando con  $\Delta S^*$  tali variazioni, per  $n = 1$ , si ha:

$$\begin{aligned} \Delta S_u &= \Delta S_{AB}^* + \Delta S_{BC}^* + \Delta S_{CA}^* \\ &= -C_p \ln \frac{T_B}{T_A} - \frac{Q_{BC}}{T_A} - R \ln \frac{V_A}{V_B} \\ &= -C_p \ln 2 + C_V + R \ln 2 = 6,4 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}. \end{aligned}$$

**26.** Una mole di gas ideale monoatomico compie il ciclo reversibile  $ABCA$  in cui:  $AB$  è una isoterma;  $BC$  una isobara dove  $V_C = V_A/2$ ;  $CA$  una trasformazione dove è costante il rapporto pressione volume. Calcolare il rendimento del ciclo.

La trasformazione  $CA$  è una politropica del tipo

$$pV^{-1} = \text{cost}, \quad \Rightarrow \quad \frac{p_A}{V_A} = \frac{p_C}{V_C}, \quad \Rightarrow \quad p_C = \frac{p_A}{2}, \quad T_C = \frac{T_A}{4}.$$

Essendo nella politropica  $\delta = -1$ , il suo calore molare risulta:

$$C_\delta = C_V + \frac{R}{1 - \delta} = C_V + \frac{R}{2}.$$

Nella trasformazione  $AB$  si ha

$$p_A V_A = p_B V_B = p_C V_B, \quad \Rightarrow \quad V_A = \frac{V_B}{2}.$$

Quantità di calore scambiate:

$$Q_{AB} = RT_A \ln \frac{V_B}{V_A}, \quad Q_{CA} = C_\delta (T_A - T_C),$$

assorbite.

$$Q_{BC} = C_p (T_A - T_C),$$

ceduta.

Pertanto:

$$\eta = 1 - \frac{C_p (1 - T_C/T_A)}{R \ln(V_B/V_A) + C_\delta (1 - T_C/T_A)} = 0.14.$$

**27.** Una mole di gas biatomico di equazione di stato,

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right) V = RT,$$

esegue un ciclo  $ABCD A$  in cui:  $AB$  è una isoterma reversibile, in cui la temperatura della sorgente è  $T_1 = 400 \text{ K}$ ;  $BC$  una isocora ottenuta ponendo il gas a diretto contatto con una sorgente alla temperatura  $T_2 = 200 \text{ K}$ ;  $CD$  una compressione isoterma reversibile alla temperatura  $T_2$ ;  $DA$  una isocora ottenuta ponendo il gas in contatto con la sorgente a temperatura  $T_1$  e che riporta il sistema nello stato iniziale. Calcolare il rendimento del ciclo. Assumere  $C_V = 5R/2$  e  $V_B = 4V_A$ .

Per la prima legge della termodinamica

$$\delta Q = dU + p dV = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right] dV.$$

Tenuto conto che

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p,$$

si ottiene:

$$\delta Q = C_V dT + RT \frac{dV}{V}.$$

Pertanto:

$$Q_{AB} = RT_1 \ln \frac{V_B}{V_A} = RT_1 \ln 4.$$

Inoltre:

$$Q_{BC} = C_V (T_B - T_C), \quad Q_{CD} = RT_2 \ln \frac{V_D}{V_C}, \quad Q_{DA} = C_V (T_A - T_D).$$

Il rendimento risulta,

$$\eta = 1 - \frac{Q_{BC} + Q_{CD}}{Q_{AB} + Q_{DA}} = \frac{R(T_1 - T_2) \ln 4}{RT_1 \ln 4 + 5R(T_1 - T_2)/2} = 0,26.$$



**Problemi sulle Funzioni Termodinamiche**  
**A cura del Prof. T.Papa**

**1.** Una mole di gas, di equazione di stato

$$p = \frac{RT}{V} - \frac{a}{V^2},$$

con  $a$  costante positiva, è contenuta in un cilindro diatermico, chiuso da un pistone scorrevole. Inizialmente il gas è in equilibrio ed occupa il volume  $V_A$  alla pressione  $p_A$ , mentre nell'ambiente esterno la pressione è  $p_0 < p_A$  e la temperatura  $T_0$ . Calcolare le variazioni di energia interna, di entalpia e di entropia, una volta che il gas, espandendosi, raggiunge l'equilibrio finale.

L'espansione è irreversibile ma gli stati iniziale e finale hanno la stessa temperatura. Per le grandezze di stato di cui si vuole calcolare la variazione, si ha:

$$\begin{aligned} dU &= C_V dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \\ dH &= dU + d(pV) \\ dS &= C_V \frac{dT}{T} + \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV. \end{aligned} \tag{1}$$

Rammentando che

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p,$$

ed essendo uguale la temperatura negli stati iniziale e finale, si ha

$$\Delta U = \int_A^B \frac{a}{v^2} dV = a \frac{V_B - V_A}{V_A V_B} > 0.$$

Per la seconda delle (1) la variazione di entalpia è

$$\Delta H = \Delta U + p_B V_B - p_A V_A,$$

e, tenuto conto dell'equazione di stato,

$$\Delta H = 2a \frac{V_B - V_A}{V_A V_B}.$$

Per quanto riguarda la variazione di entropia, dalla terza delle (1) si ottiene:

$$\Delta S = R \ln \frac{V_B}{V_A}.$$

Si osservi che sia la variazione di energia interna che le variazioni di entalpia e di entropia dipendono dal volume.

**2.** Una certa quantità di ossigeno, da considerare come gas ideale, è contenuto in un recipiente cilindrico adiabatico, munito di pistone anch'esso adiabatico. Il gas, di volume iniziale  $V_0 = 1 \text{ m}^3$ , viene fatto espandere contro una pressione esterna  $p = 10^5 \text{ Pa}$ , fino ad aumentare il volume del 50%. determinare la variazione di entalpia del gas.

La variazione di entalpia è data da

$$\Delta H = nC_p \Delta T. \tag{1}$$

D'altra parte, per la prima legge della termodinamica,

$$\Delta U + \mathcal{L} = 0, \quad \Rightarrow \quad nC_V \Delta T = -\mathcal{L} = -p \Delta V,$$

da cui:

$$\Delta T = -\frac{p\Delta V}{nC_V}.$$

Sostituendo nella (1) ed essendo  $\Delta V = 0,5V_0$ , si ottiene:

$$\Delta H = -\gamma p\Delta V = -\gamma \mathcal{L} = -70 \text{ kJ}.$$

**3.** In un involucro adiabatico un corpo  $A$ , massa  $m_A$ , temperatura  $\theta_A = 50^\circ C$ , è posto in contatto termico con un corpo  $B$ , massa  $m_B$ , temperatura  $\theta_B = 40^\circ C$ . Il sistema raggiunge la temperatura di equilibrio  $\theta_1 = 48^\circ C$ . Viceversa, ponendo  $A$  in contatto termico con un corpo  $C$ , massa  $m_C = 4m_B$ , temperatura  $\theta_C = 40^\circ C$ , viene raggiunta la temperatura di equilibrio  $\theta_2 = 45^\circ C$ . Determinare il rapporto  $r = c_p^{(C)}/c_p^{(B)}$  tra i calori specifici a pressione costante dei corpi  $B$  e  $C$ .

Il sistema ha entalpia costante, pertanto nelle due situazioni si ha:

$$\Delta H = \Delta H_A + \Delta H_B = 0, \quad \Delta H = \Delta H_A + \Delta H_C = 0,$$

ossia:

$$\begin{aligned} m_A c_p^{(A)}(\theta_A - \theta_1) &= m_B c_p^{(B)}(\theta_1 - \theta_B) \\ m_A c_p^{(A)}(\theta_A - \theta_2) &= m_C c_p^{(C)}(\theta_2 - \theta_C). \end{aligned}$$

Dividendo membro a membro e sostituendo i valori numerici:

$$\frac{\theta_A - \theta_1}{\theta_A - \theta_2} = \frac{m_B c_p^{(B)}(\theta_1 - \theta_B)}{m_C c_p^{(C)}(\theta_2 - \theta_C)},$$

si ottiene

$$r = \frac{c_p^{(C)}}{c_p^{(B)}} = 1.$$

I corpi sono dello stesso materiale.