

10. Esercizi sul Secondo Principio della Termodinamica

<http://campus.cib.unibo.it/2464/>

December 16, 2010

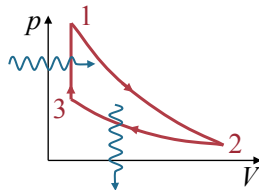
Esercizio 1 (II)

- Nella trasformazione adiabatica quasi-statica 1→2 vale la formula di Poisson (in un gas perfetto monoatomico $\gamma = 5/3$):

$$pV^\gamma = p_1V_1^\gamma \Rightarrow pV^{5/3} = p_1V_1^{5/3}$$

- Per cui il lavoro compiuto dal sistema in tale trasformazione si può scrivere come:

$$\begin{aligned} L_{1 \rightarrow 2} &= \int_{V_1}^{V_2} p dV = p_1 V_1^{5/3} \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^{5/3}} = p_1 V_1^{5/3} \int_{V_1}^{V_2} V^{-5/3} dV = p_1 V_1^{5/3} \left[\frac{V^{-2/3}}{-2/3} \right]_{V_1}^{V_2} = \\ &= p_1 V_1^{5/3} \left(-\frac{3}{2} \right) \left[V_2^{-2/3} - V_1^{-2/3} \right] = \frac{3}{2} p_1 V_1^{5/3} V_1^{-2/3} \left[1 - \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{-2/3} \right] = \\ &= \frac{3}{2} p_1 V_1 \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{2/3} \right] \end{aligned}$$



Esercizio 1

- Una mole di **gas perfetto monoatomico** è inizialmente in equilibrio in uno stato 1, alla **temperatura** $T_1 = (400 + \xi)$ K in un **volume** $V_1 = 10^{-2}$ m³.
- A un certo istante il gas viene portato a uno stato 2 da un'**espansione adiabatica quasi-statica 1→2**. In tale trasformazione il gas compie un **lavoro** pari a $L_{1 \rightarrow 2} = 800$ J.
- Calcolare il **rapporto** V_1/V_2 , essendo V_2 il volume del gas al termine di tale trasformazione 1→2.
- A questo punto, tramite la successione di una **compressione 2→3 isoterma** e una **trasformazione 3→1 isocora** (entrambe **quasi-statiche**) il sistema è riportato alle condizioni iniziali.
- Calcolare il **rendimento** del ciclo.
- $\xi = 775$.

Esercizio 1 (III)

- Da cui, utilizzando l'equazione di stato dei gas perfetti:

$$L_{1 \rightarrow 2} = \frac{3}{2} p_1 V_1 \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{2/3} \right] \Rightarrow 1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{2/3} = \frac{2}{3} \frac{L_{1 \rightarrow 2}}{p_1 V_1}$$

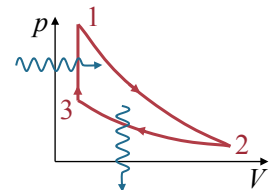
$$\left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{2/3} = 1 - \frac{2}{3} \frac{L_{1 \rightarrow 2}}{nRT_1}$$

$$\frac{V_1}{V_2} = \left(1 - \frac{2}{3} \frac{L_{1 \rightarrow 2}}{nRT_1} \right)^{3/2}$$

- Introducendo i dati del problema:

$$T_1 = (400 + \xi) \text{ K} = (400 + 775) \text{ K} = 1175 \text{ K}$$

$$\frac{V_1}{V_2} = \left(1 - \frac{2}{3} \frac{800 \text{ J}}{1 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 1175 \text{ K}} \right)^{3/2}$$



Esercizio 1 (IV)

- Ovvero (prendiamo il risultato con 6 cifre perché lo riutilizzeremo in una sottrazione):

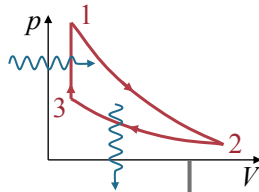
$$\frac{V_1}{V_2} = \left(1 - \frac{2}{3} \frac{800}{8.314 \times 1175}\right)^{3/2} = \left(1 - \frac{2}{3} \cdot 0.0818921\right)^{3/2} = (1 - 0.0545947)^{3/2} = 0.94541^{3/2} = 0.919236$$

- A questo punto, per calcolare il rendimento dobbiamo trovare i calori scambiati dal sistema nelle trasformazioni 2→3 e 3→1 (nella trasformazione 1→2 non si scambia calore in quanto essa è adiabatica).
- Calcoliamo la temperatura dello stato 2 con la formula di Poisson:

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} \Rightarrow T_1 V_1^{2/3} = T_2 V_2^{2/3}$$

$$T_2 = T_1 \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{2/3} = T_1 \left(1 - \frac{2}{3} \frac{L_{1 \rightarrow 2}}{nRT_1}\right)^{2/3}$$

$$= 1175 \text{ K} \times 0.94541 = 1110.86 \text{ K}$$



Esercizio 1 (V)

- La trasformazione 2→3 è **isoterma** ($\Delta U_{2 \rightarrow 3} = 0$), per cui il **calore** in essa assorbito è **uguale** al **lavoro** da essa compiuto:

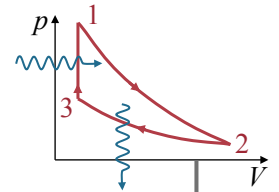
$$Q_{2 \rightarrow 3} = L_{2 \rightarrow 3} = \int_{V_2}^{V_3} p dV = \int_{V_2}^{V_3} nRT_2 \frac{dV}{V} = nRT_2 \ln \frac{V_3}{V_2} < 0$$

- Dunque nella trasformazione 2→3 il sistema **cede calore**.
- La trasformazione 3→1 è **isocora**, per cui in essa **non** si compie **lavoro**.
- Dopo un **ciclo completo** il sistema ritorna nello stato iniziale ($\Delta U_{\text{ciclo}} = 0$), per cui:

$$\overbrace{Q_{1 \rightarrow 2}}^{=0} + \overbrace{Q_{2 \rightarrow 3}}^{<0} + \overbrace{Q_{3 \rightarrow 1}}^{=0} = \overbrace{L_{1 \rightarrow 2}}^{>0} + \overbrace{L_{2 \rightarrow 3}}^{<0} + \overbrace{L_{3 \rightarrow 1}}^{=0}$$

$$Q_{3 \rightarrow 1} = L_{1 \rightarrow 2} = 800 \text{ J} > 0$$

- Dunque nella trasformazione 3→1 il sistema **assorbe calore**.



Esercizio 1 (VI)

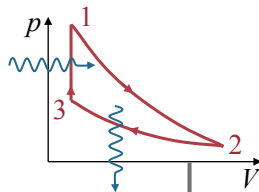
- Il rendimento sarà perciò:

$$\eta = 1 - \frac{|Q_-|}{|Q_+|} = 1 + \frac{Q_-}{Q_+} = 1 + \frac{Q_{2 \rightarrow 3}}{Q_{3 \rightarrow 1}} = 1 + \frac{nRT_2 \ln \frac{V_3}{V_2}}{L_{1 \rightarrow 2}}$$

- Introducendo i dati del problema, si ha:

$$\eta = 1 + \frac{1 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 1110.86 \text{ K} \times \ln 0.919236}{800 \text{ J}}$$

$$= 1 + \frac{8.314 \times 1110.86 \times \ln 0.919236}{800} = 0.0278$$



Esercizio 2

- Un blocco di **ferro**, avente **massa** $m_1 = \frac{\xi}{500}$ kg e **calore specifico** $c_1 = 444 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$, alla **temperatura** $t_1 = 300 \text{ }^\circ\text{C}$, viene posto a **contatto** con un blocco di **piombo**, avente **massa** $m_2 = \frac{\sqrt{\xi}}{16}$ kg e **calore specifico** $c_2 = 167 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$, alla **temperatura** $t_2 = 0 \text{ }^\circ\text{C}$.

- I due blocchi non scambiano calore con alcun altro sistema.
- (a) Trovare la **temperatura dei due blocchi** (in $^\circ\text{C}$) una volta che è stato raggiunto l'**equilibrio termodinamico**.
- (b) Trovare la **variazione di entropia** del blocco di **ferro**.
- (c) Trovare la **variazione di entropia** del blocco di **piombo**.
- $\xi = 775$

Esercizio 2 (II)

- Nel raggiungimento dell'equilibrio termico, l'**energia interna complessiva** $U_1 + U_2$ **non cambia** in quanto il sistema non scambia calore con l'ambiente. Detta T_e la temperatura di equilibrio, e C_1 e C_2 le capacità termiche dei due blocchi, si ha:

$$U_i = U_{i1} + U_{i2} = C_1 T_1 + C_2 T_2$$

$$U_f = U_{f1} + U_{f2} = C_1 T_e + C_2 T_e = (C_1 + C_2) T_e$$

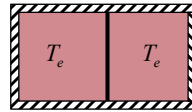
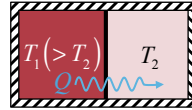
$$U_i = U_f \Rightarrow C_1 T_1 + C_2 T_2 = (C_1 + C_2) T_e$$

$$T_e = \frac{C_1 T_1 + C_2 T_2}{C_1 + C_2} = \frac{m_1 c_1 T_1 + m_2 c_2 T_2}{m_1 c_1 + m_2 c_2}$$

- Introducendo i dati del problema:

$$m_1 = \frac{\xi}{500} \text{ kg} = \frac{775}{500} \text{ kg} = 1.55 \text{ kg} \quad T_1 = 273.15 + t_1 = 273.15 + 300 = 573.15 \text{ K}$$

$$m_2 = \frac{\sqrt{\xi}}{16} \text{ kg} = \frac{\sqrt{775}}{16} \text{ kg} = 1.74 \text{ kg} \quad T_2 = 273.15 + t_2 = 273.15 + 0 = 273.15 \text{ K}$$



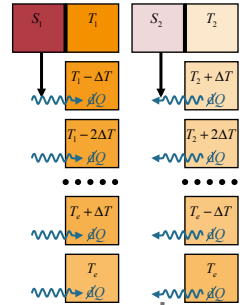
Esercizio 2 (III)

- Si ha:

$$T_e = \frac{m_1 c_1 T_1 + m_2 c_2 T_2}{m_1 c_1 + m_2 c_2} = \frac{1.55 \times 444 \times 573.15 + 1.73993 \times 167 \times 273.15}{1.55 \times 444 + 1.73993 \times 167} \text{ K} = 484.09 \text{ K}$$

$$t_e = 484.09 - 273.15 = 211^\circ \text{C}$$

- Poiché la trasformazione che stiamo considerando è **irreversibile**, per calcolare la variazione di entropia, occorre trovare, separatamente per i 2 blocchi, una trasformazione **reversibile** che colleghi lo **stesso stato iniziale** con lo **stesso stato finale**.



- Tali trasformazioni si ottengono ponendo, separatamente, i 2 sistemi a contatto con una **successione infinita di termostati** a temperatura via via decrescente da T_1 a T_e (blocco di ferro) e a temperatura via via crescente da T_2 a T_e (blocco di piombo).

Esercizio 2 (IV)

- Per tali trasformazioni reversibili la variazione di entropia si scrive:

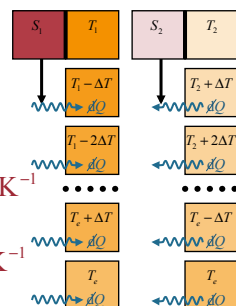
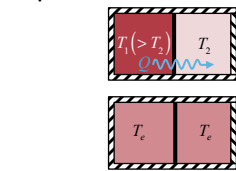
$$\Delta S_{Fe} = \int_i^f \frac{dQ_{rev}}{T} = \int_{T_1}^{T_e} \frac{C_1 dT}{T} = C_1 \ln \frac{T_e}{T_1} = m_1 c_1 \ln \frac{T_e}{T_1} < 0$$

$$\Delta S_{Pb} = \int_i^f \frac{dQ_{rev}}{T} = \int_{T_2}^{T_e} \frac{C_2 dT}{T} = C_2 \ln \frac{T_e}{T_2} = m_2 c_2 \ln \frac{T_e}{T_2} > 0$$

- Sostituendo i dati del problema si ha:

$$\Delta S_{Fe} = m_1 c_1 \ln \frac{T_e}{T_1} = 1.55 \times 444 \times \ln \frac{484.09}{573.15} \text{ JK}^{-1} = -116 \text{ JK}^{-1}$$

$$\Delta S_{Pb} = m_2 c_2 \ln \frac{T_e}{T_2} = 1.74 \times 167 \times \ln \frac{484.09}{273.15} \text{ JK}^{-1} = 166 \text{ JK}^{-1}$$



Esercizio 3

- Un blocco di **ferro**, avente **massa** $m_1 = \frac{\xi}{1000}$ kg e **calore specifico** $c_1 = 444 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$, alla **temperatura** $T_1 = (10 + 2\xi)^\circ \text{C}$, viene lasciato cadere nell'acqua del **mare**, a **temperatura** $T_2 = 10^\circ \text{C}$.

- Trovare:

- (a) quanto **varia l'entropia** del **blocco di ferro** nel raggiungimento dell'equilibrio termico;
- (b) quanto **varia l'entropia** del **mare** nel raggiungimento dell'equilibrio termico;
- (c) quanto **varia l'entropia** dell'**universo** nel raggiungimento dell'equilibrio termico.

- Si supponga che blocco e mare non scambino calore con altri sistemi.

$$\xi = 853.$$



Esercizio 3 (II)

- Poiché il **mare** ha capacità termica enormemente superiore a quella del blocco di ferro, esso si comporta come un **termostato**: l'equilibrio termico viene raggiunto alla **temperatura del mare**, la quale **non si modifica**.
- Il blocco di **ferro** modifica la propria temperatura fino a **raggiungere la temperatura del mare**. Dunque **cede calore a temperatura via via decrescente** dalla temperatura iniziale del blocco di ferro alla temperatura del mare.
- Per calcolare la variazione di entropia del **blocco di ferro** ci riferiamo a una trasformazione reversibile in cui esso viene messo a contatto con una **successione infinita di termostati** a temperatura via via decrescente.
- Il **mare** mantiene costante la sua temperatura, dunque **assorbe calore sempre alla stessa temperatura**.



Esercizio 3 (IV)

- Sostituendo i dati del problema:

$$\Delta S_{Fe} = m_{Fe} c_{Fe} \ln \frac{T_m}{T_{Fe}} = \frac{853}{1000} \times 444 \times \ln \frac{283.15}{283.15 + 2 \times 853} = -738 \text{ J/K} < 0$$

$$\Delta S_m = -m_{Fe} c_{Fe} \frac{T_m - T_{Fe}}{T_m} = \frac{853}{1000} \times 444 \times \frac{2 \times 853}{283.15} = 2281 \text{ J/K} > 0$$

$$\Delta S_u = \Delta S_{Fe} + \Delta S_m = -738 \text{ J/K} + 2281 \text{ J/K} = 1543 \text{ J/K} > 0$$



Esercizio 3 (III)

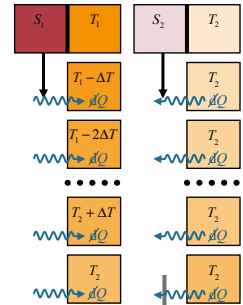
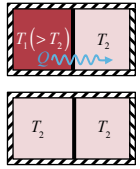
- Avremo perciò:

$$\Delta S_{Fe} = \int_i^f \frac{\delta Q_{Fe}}{T} = C_{Fe} \int_{T_{Fe}}^{T_m} \frac{dT}{T} = C_{Fe} \ln \frac{T_m}{T_{Fe}} = m_{Fe} c_{Fe} \ln \frac{T_m}{T_{Fe}}$$

$$\Delta S_m = \int_i^f \frac{\delta Q_m}{T_m} = \int_i^f \frac{-\delta Q_{Fe}}{T_m} = -\frac{1}{T_m} \int_i^f \delta Q_{Fe} =$$

$$= -\frac{C_{Fe}}{T_m} \int_{T_{Fe}}^{T_m} dT = -C_{Fe} \frac{T_m - T_{Fe}}{T_m} = -m_{Fe} c_{Fe} \frac{T_m - T_{Fe}}{T_m}$$

$$\Delta S_u = \Delta S_{Fe} + \Delta S_m$$



Esercizio 4

- Il **punto di fusione** normale del piombo è pari a 327 °C e il **calore latente di fusione** del piombo è 23 J/g.
- Calcolare la **variazione di entropia** di ζ kg di piombo durante la **fusione** alla temperatura di 327 °C.
- $\zeta = 27$.



Esercizio 4 (II)

- Il calore assorbito nella fusione da ξ kg di piombo è pari a:

$$Q = ml = \xi \text{ kg} \times 23000 \text{ J kg}^{-1} = 27 \times 23000 \text{ J} = 621 \text{ kJ}$$
- Il calore viene assorbito a temperatura costante (il punto di fusione normale).
- La variazione di entropia sarà perciò:

$$\Delta S = \int_i^f \frac{\delta Q}{T_{PFN}} = \frac{1}{T_{PFN}} \int_i^f \delta Q = \frac{Q}{T_{PFN}} = \frac{621}{327 + 273.15} \text{ kJ/K} = 1.035 \text{ kJ/K}$$



Esercizio 5 (II)

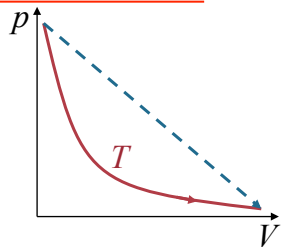
- Nel caso di un **gas ideale** si ha:

$$\left. \begin{array}{l} Q = 0 \\ L = 0 \end{array} \right\} \Rightarrow \Delta U = Q - L = 0 \Rightarrow \Delta T = 0$$

$$U = U(T)$$

- Per calcolare la variazione di entropia, essendo l'**espansione libera** un processo **irreversibile**, dobbiamo trovare una trasformazione reversibile avente lo stesso stato iniziale e lo stesso stato finale.

- Non può essere un'adiabatica reversibile (perché la temperatura diminuirebbe).
- Può essere invece un'**isoterma reversibile** (nella quale la temperatura non varia, ma c'è scambio di calore e con l'ambiente e produzione di lavoro sull'ambiente).



Esercizio 5

- Due moli di gas si **espandono liberamente**, in un recipiente **adiabatico**, dal **volume iniziale** $V_i = 1 \text{ dm}^3$ al **volume finale** $V_f = V_i(1 + \xi/500)$.
- La **temperatura iniziale** del gas è $T_i = 200 \text{ K}$.
- Calcolare la **variazione di temperatura** e la **variazione di entropia** nell'ipotesi:
 - Che il gas sia **ideale**;
 - Che il gas segua l'equazione di stato di **Van der Waals** con covolume molare $b = 3.04 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$, costante della pressione interna $a = 0.551 \text{ J m}^3 \text{ mol}^{-2}$ e calore molare a volume costante $c_V = 28.1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.
- $\xi = 1000$.

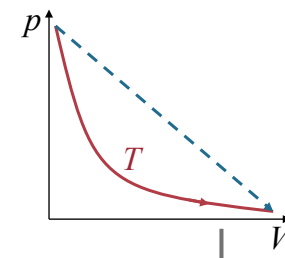
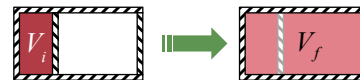


Esercizio 5 (III)

- Lungo tale trasformazione isoterma reversibile si ha:

$$\Delta S = \int_{rev} \frac{dQ_{rev}}{T} = \int_{V_i}^{V_f} \frac{p dV}{T} = \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} \frac{dV}{T} = nR \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

$$= 2 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \ln 3 = 18.3 \text{ J/K}$$



Esercizio 5 (IV)

- Nel caso di un **gas di Van der Waals** la variazione di temperatura non è nulla:

$$\left. \begin{array}{l} Q=0 \\ L=0 \end{array} \right\} \Rightarrow \Delta U = Q - L = 0 \left\{ \Rightarrow \Delta T \neq 0 \right.$$

$$U = U(T, V)$$

- Per trovarla consideriamo:

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

$$\left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = C_V = nc_V \\ \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} \text{Definizione di capacità termica} \\ \text{Equazione dell'energia interna} \end{array} \right.$$



Esercizio 5 (VI)

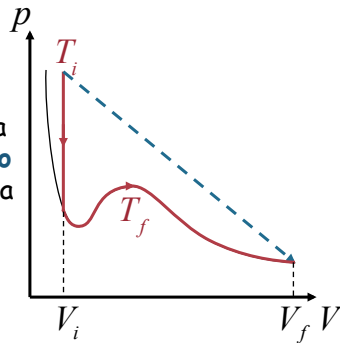
$$dU = nc_V dT + a \frac{n^2}{V^2} dV$$

- Integriamo ora questa espressione su di una **trasformazione reversibile che connette lo stato iniziale allo stato finale**, composta da un'**isocora** e un'**isoterma** (vedi figura):

$$\int_{U_i}^{U_f} dU = nc_V \int_{T_i}^{T_f} dT + an^2 \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V^2}$$

$$\Delta U = nc_V \Delta T + an^2 \left[-\frac{1}{V} \right]_{V_i}^{V_f} \Rightarrow nc_V \Delta T = an^2 \left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_i} \right)$$

$$\Delta T = \frac{an}{c_V} \left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_i} \right)$$



Esercizio 5 (V)

- Nel nostro caso:

$$\left(p + a \frac{n^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - a \frac{n^2}{V^2}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{nR}{V - nb}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p = T \frac{nR}{V - nb} - \frac{nRT}{V - nb} + a \frac{n^2}{V^2} = a \frac{n^2}{V^2}$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV = nc_V dT + a \frac{n^2}{V^2} dV$$



Esercizio 5 (VII)

- Sostituendo i valori numerici:

$$\Delta T = \frac{an}{c_V} \left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_i} \right) = \frac{0.551 \times 2}{28.1} \left(\frac{1}{0.003} - \frac{1}{0.001} \right) = -26.1 \text{ K}$$

- Per calcolare la variazione di entropia utilizziamo la prima equazione del TdS:

$$T dS = nc_V dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV$$



- Si ha:

$$dS = nc_V \frac{dT}{T} + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV = nc_V \frac{dT}{T} + \frac{nR}{V - nb} dV$$

Esercizio 5 (VIII)

$$dS = nc_V \frac{dT}{T} + \frac{nR}{V-nb} dV$$

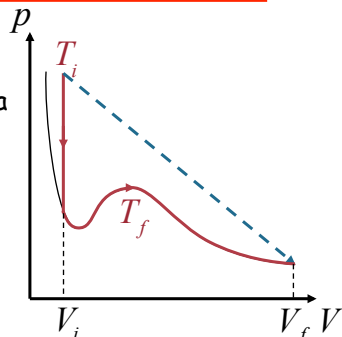
- Integriamo ora questa espressione su di una trasformazione reversibile che connette lo stato iniziale allo stato finale, composta da un'isocora e un'isoterma (vedi figura):

$$\Delta S = nc_V \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} + nR \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V-nb} =$$

$$= nc_V \ln \frac{T_f}{T_i} + nR \ln \frac{V_f - nb}{V_i - nb} =$$

$$= 2 \times 28.1 \times \ln \frac{200 - 26}{200} + 2 \times 8.31 \times \ln \frac{0.003 - 2 \times 0.00003}{0.001 - 2 \times 0.00003} =$$

$$= -7.82 + 18.95 = 11.1 \text{ J/K}$$

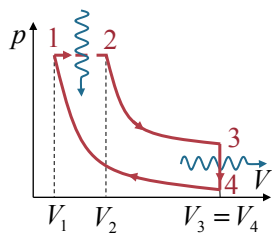


Esercizio 6

- Una mole di **gas perfetto monoatomico**, inizialmente all'equilibrio termodinamico a temperatura $T_1 = 300 \text{ K}$ e volume $V_1 = 1 \text{ dm}^3$, compie un **ciclo** costituito dalle seguenti trasformazioni:
 - **1 → 2: espansione isobara** ottenuta ponendo in contatto il sistema con un **termostato a temperatura T_2** incognita;
 - **2 → 3: espansione adiabatica quasi-statica**;
 - **3 → 4: abbassamento isocoro quasi-statico della temperatura**;
 - **4 → 1: compressione adiabatica quasi-statica**.
- Sapendo che $V_2 = 2 V_1$ e $V_3 = 3 V_1$ determinare:
 - Le **temperature** T_2 , T_3 e T_4 .
 - Il **rendimento** η del ciclo.
 - La **variazione di entropia del sistema** ΔS_S e la variazione di entropia dell'**ambiente** ΔS_A in un **ciclo**.

Esercizio 6 (II)

- Iniziamo **tracciando qualitativamente il diagramma di Clapeyron** relativo al ciclo descritto dal problema.
- Si osservi che la trasformazione **1 → 2** è disegnata tratteggiata perché è **irreversibile** in quanto c' è una differenza finita di temperatura tra il sistema e il termostato:
 - la temperatura del sistema non è omogenea;
 - la temperatura del sistema nella parte più vicina alla superficie diatermica che lo separa dal termostato è maggiore che nelle altre parti del sistema.
- Procediamo ora calcolando le coordinate termodinamiche p , V e T negli stati 1, 2, 3 e 4.



Esercizio 6 (III)

- Stato 1:**

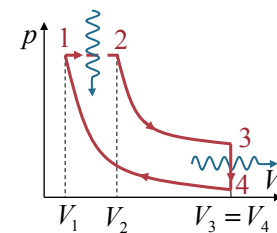
$$T_1 = 300 \text{ K}, V_1 = 1 \text{ dm}^3, p_1 = \frac{nRT_1}{V_1} = \frac{1 \times 8.314 \times 300}{0.001} = 24.9 \times 10^5 \text{ Pa}$$
- Stato 2:**

$$V_2 = 2V_1 = 2 \text{ dm}^3, p_2 = p_1 = 24.9 \times 10^5 \text{ Pa}, T_2 = \frac{p_2 V_2}{nR} = \frac{p_1 2V_1}{nR} = 2T_1 = 600 \text{ K}$$
- Stato 3 (essendo 2 → 3 l'espansione adiabatica quasi-statica di un gas perfetto monoatomico):**

$$V_3 = 3V_1 = 3 \text{ dm}^3, p_2 V_2^\gamma = p_3 V_3^\gamma, T_2 V_2^{\gamma-1} = T_3 V_3^{\gamma-1}$$

$$p_3 = p_2 \left(\frac{V_2}{V_3}\right)^\gamma = p_2 \left(\frac{V_2}{V_3}\right)^{\frac{5}{3}} = 24.9 \times 10^5 \times \left(\frac{2}{3}\right)^{\frac{5}{3}} = 12.7 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$T_3 = T_2 \left(\frac{V_2}{V_3}\right)^{\gamma-1} = T_2 \left(\frac{V_2}{V_3}\right)^{\frac{2}{3}} = 600 \times \left(\frac{2}{3}\right)^{\frac{2}{3}} = 457.9 \text{ K}$$





Esercizio 6 (IV)

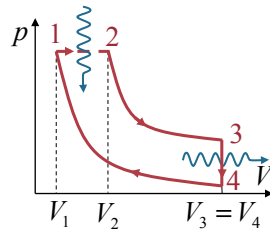
- **Stato 4** (essendo $4 \rightarrow 1$ la compressione adiabatica quasi-statica di un gas perfetto monoatomico):

$$V_4 = V_3 = 3V_1 = 3 \text{ dm}^3, \quad p_4 V_4^\gamma = p_1 V_1^\gamma, \quad T_4 V_4^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1}$$

$$p_4 = p_1 \left(\frac{V_1}{V_4} \right)^\gamma = p_1 \left(\frac{V_1}{V_4} \right)^{\frac{5}{3}} = 24.9 \times 10^5 \times \left(\frac{1}{3} \right)^{\frac{5}{3}} = 3.99 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$T_4 = T_1 \left(\frac{V_1}{V_4} \right)^{\gamma-1} = T_1 \left(\frac{V_1}{V_4} \right)^{\frac{2}{3}} = 300 \times \left(\frac{1}{3} \right)^{\frac{2}{3}} = 144.2 \text{ K}$$

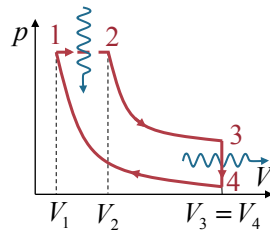
- Per calcolare il rendimento dobbiamo valutare il calore scambiato nelle trasformazioni $1 \rightarrow 2$ e $3 \rightarrow 4$ (le altre 2 sono adiabatiche).



Esercizio 6 (VI)

- L'**entropia dell'ambiente** si modifica soltanto nelle trasformazioni $1 \rightarrow 2$ e $3 \rightarrow 4$ (nelle altre due non c'è scambio di calore in quanto sono adiabatiche).
- Nella trasformazione $1 \rightarrow 2$ (irreversibile) il **calore** viene **ceduto dal termostato sempre alla temperatura T_2** (la trasformazione è ottenuta ponendo in contatto il sistema con un termostato a temperatura T_2).
- Nella trasformazione $3 \rightarrow 4$ (quasi-statica) il **calore** viene **scambiato a temperatura via via decrescente tra T_3 e T_4** .
- Inoltre la trasformazione $3 \rightarrow 4$, essendo quasi-statica, è anche reversibile, per cui la variazione dell'entropia dell'universo in essa è nulla, e, di conseguenza, la variazione dell'entropia dell'ambiente in essa è opposta alla variazione di entropia del sistema.

$$\Delta S_{U(3 \rightarrow 4)} = 0 \Rightarrow \Delta S_{A(3 \rightarrow 4)} = -\Delta S_{S(3 \rightarrow 4)}$$



Esercizio 6 (V)

- La trasformazione $1 \rightarrow 2$ è **isobara**, mentre la $3 \rightarrow 4$ è **isocora**, per cui:

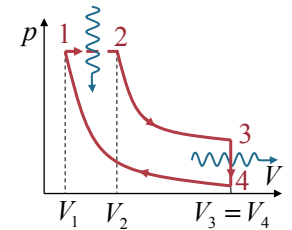
$$Q_{1 \rightarrow 2} = C_p (T_2 - T_1) = \frac{5}{2} R (2T_1 - T_1) = \frac{5}{2} R T_1 = \frac{5}{2} 8.314 \times 300 = 6.24 \text{ kJ} > 0$$

$$Q_{3 \rightarrow 4} = C_v (T_4 - T_3) = \frac{3}{2} R (T_4 - T_3) = \frac{3}{2} 8.314 \times (144.2 - 457.9) = -3.91 \text{ kJ} < 0$$

$$\eta = 1 + \frac{Q_{3 \rightarrow 4}}{Q_{1 \rightarrow 2}} = 1 - \frac{|Q_{3 \rightarrow 4}|}{|Q_{1 \rightarrow 2}|} = 1 - \frac{3.91}{6.24} = 0.373$$

- La variazione di entropia del sistema in un ciclo è nulla in quanto l'entropia è una funzione di stato e lo stato del sistema, dopo un ciclo, ritorna a essere quello iniziale.

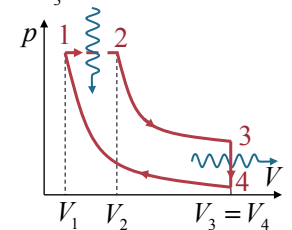
$$\Delta S_{S(1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 1)} = 0$$



Esercizio 6 (VII)

- Abbiamo dunque:

$$\begin{aligned} \Delta S_{A(1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 1)} &= \Delta S_{A(1 \rightarrow 2)} + \Delta S_{A(3 \rightarrow 4)} = \Delta S_{A(1 \rightarrow 2)} - \Delta S_{S(3 \rightarrow 4)} = \\ &= -\frac{1}{T_2} \int \delta Q_S - \int_{3 \rightarrow 4} \frac{\delta Q_S}{T} = -\frac{|Q_{1 \rightarrow 2}|}{T_2} - \int_{T_3}^{T_4} \frac{C_v dT}{T} = \\ &= -\frac{\frac{5}{2} R T_1}{T_2} - \frac{3}{2} R \int_{T_3}^{T_4} \frac{dT}{T} = -\frac{5}{2} R \frac{T_1}{T_2} - \frac{3}{2} R \ln \frac{T_4}{T_3} = \\ &= -\frac{5}{2} 8.314 \frac{300}{600} - \frac{3}{2} 8.314 \ln \frac{144.2}{457.8} = \\ &= -10.393 + 14.407 = 4.01 \text{ J/K} \end{aligned}$$





Esercizio 7

- Una mole di **gas perfetto monoatomico**, inizialmente all'equilibrio termodinamico a temperatura $T_1 = 300$ K e volume $V_1 = 1$ dm³, compie un ciclo costituito dalle seguenti trasformazioni:
 - 1 → 2: espansione isobara quasi-statica;**
 - 2 → 3: espansione libera adiabatica;**
 - 3 → 4: abbassamento isocoro quasi-statico della temperatura;**
 - 4 → 1: compressione adiabatica quasi-statica.**
- Sapendo che $V_2 = 2 V_1$ e $V_3 = 3 V_1$ determinare:
 - Le **temperature** T_2 , T_3 e T_4 .
 - Il **rendimento** η del ciclo.
 - La **variazione di entropia** del **sistema** ΔS_S e la variazione di entropia dell'**ambiente** ΔS_A in un **ciclo**.



Esercizio 7 (III)

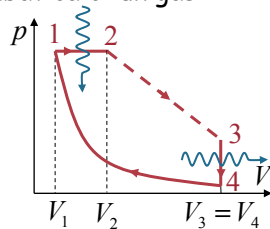
- Stato 1:**

$$T_1 = 300 \text{ K}, V_1 = 1 \text{ dm}^3, p_1 = \frac{nRT_1}{V_1} = \frac{1 \times 8.314 \times 300}{0.001} = 24.9 \times 10^5 \text{ Pa}$$
- Stato 2:**

$$V_2 = 2V_1 = 2 \text{ dm}^3, p_2 = p_1 = 24.9 \times 10^5 \text{ Pa}, T_2 = \frac{p_2 V_2}{nR} = \frac{p_1 2V_1}{nR} = 2T_1 = 600 \text{ K}$$
- Stato 3** (essendo 2 → 3 un'espansione libera adiabatica di un gas perfetto):

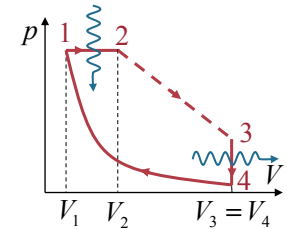
$$V_3 = 3V_1 = 3 \text{ dm}^3, T_3 = T_2 = 600 \text{ K}$$

$$p_3 = \frac{nRT_3}{V_3} = \frac{nRT_2}{3V_1} = \frac{nR2T_1}{3V_1} = \frac{2}{3} \frac{nRT_1}{V_1} = \frac{2}{3} p_1 = \frac{2}{3} 24.9 \times 10^5 \text{ Pa} = 16.6 \times 10^5 \text{ Pa}$$



Esercizio 7 (II)

- Iniziamo **tracciando qualitativamente il diagramma di Clapeyron** relativo al ciclo descritto dal problema.
- Si osservi che la trasformazione **2 → 3** è disegnata tratteggiata perché è **irreversibile** (è un'espansione libera):
 - la temperatura del sistema non è omogenea;
 - la pressione del sistema non è omogenea.
- Procediamo ora calcolando le coordinate termodinamiche p , V e T negli stati 1, 2, 3 e 4.



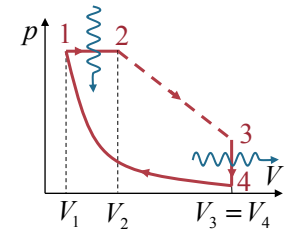
Esercizio 7 (IV)

- Stato 4** (essendo 4 → 1 la compressione adiabatica quasi-statica di un gas perfetto monoatomico):

$$V_4 = V_3 = 3V_1 = 3 \text{ dm}^3, p_4 V_4^\gamma = p_1 V_1^\gamma, T_4 V_4^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1}$$

$$p_4 = p_1 \left(\frac{V_1}{V_4} \right)^\gamma = p_1 \left(\frac{V_1}{3V_1} \right)^{\frac{5}{3}} = 24.9 \times 10^5 \times \left(\frac{1}{3} \right)^{\frac{5}{3}} = 3.99 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$T_4 = T_1 \left(\frac{V_1}{V_4} \right)^{\gamma-1} = T_1 \left(\frac{V_1}{3V_1} \right)^{\frac{2}{3}} = 300 \times \left(\frac{1}{3} \right)^{\frac{2}{3}} = 144.2 \text{ K}$$
- Per calcolare il rendimento dobbiamo valutare il calore scambiato nelle trasformazioni **1 → 2** e **3 → 4** (le altre 2 sono adiabatiche).



Esercizio 7 (V)

- La trasformazione 1→2 è isobara, mentre la 3→4 è isocora, per cui:

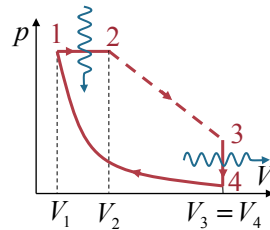
$$Q_{1\rightarrow 2} = C_p(T_2 - T_1) = \frac{5}{2}R(2T_1 - T_1) = \frac{5}{2}RT_1 = \frac{5}{2} \cdot 8.314 \times 300 = 6.236 \text{ kJ} > 0$$

$$Q_{3\rightarrow 4} = C_v(T_4 - T_3) = \frac{3}{2}R(T_4 - T_3) = \frac{3}{2} \cdot 8.314 \times (144.2 - 600) = -5.684 \text{ kJ} < 0$$

$$\eta = 1 + \frac{Q_{3\rightarrow 4}}{Q_{1\rightarrow 2}} = 1 - \frac{|Q_{3\rightarrow 4}|}{|Q_{1\rightarrow 2}|} = 1 - \frac{5.684}{6.236} = 0.0885$$

- La variazione di entropia del sistema in un ciclo è nulla in quanto l'entropia è una funzione di stato e lo stato del sistema, dopo un ciclo, ritorna a essere quello iniziale.

$$\Delta S_{S(1\rightarrow 2\rightarrow 3\rightarrow 4\rightarrow 1)} = 0$$



Esercizio 7 (VII) – I metodo

- Abbiamo dunque:

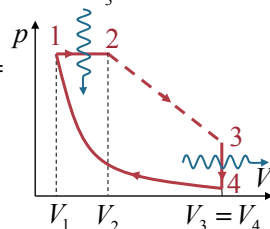
$$\Delta S_{A(1\rightarrow 2\rightarrow 3\rightarrow 4\rightarrow 1)} = \Delta S_{A(1\rightarrow 2)} + \Delta S_{A(3\rightarrow 4)} = -\Delta S_{S(1\rightarrow 2)} - \Delta S_{S(3\rightarrow 4)} =$$

$$= - \int_{1\rightarrow 2} \frac{\delta Q_S}{T} - \int_{3\rightarrow 4} \frac{\delta Q_S}{T} = - \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p dT}{T} - \int_{T_3}^{T_4} \frac{C_v dT}{T} =$$

$$= -nc_p \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} - nc_v \int_{T_3}^{T_4} \frac{dT}{T} = -\frac{5}{2}R \ln \frac{T_2}{T_1} - \frac{3}{2}R \ln \frac{T_4}{T_3} =$$

$$= -\frac{5}{2} \cdot 8.314 \ln \frac{600}{300} - \frac{3}{2} \cdot 8.314 \ln \frac{144.2}{600} =$$

$$= -14.407 + 17.780 = 3.37 \text{ J/K}$$

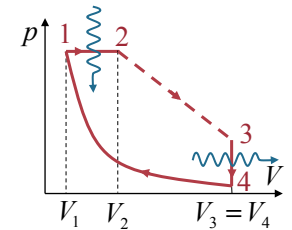


Esercizio 7 (VI) – I metodo

- L'entropia dell'ambiente si **modifica** soltanto nelle trasformazioni **1 → 2 e 3 → 4** (nelle altre due non c'è scambio di calore in quanto sono adiabatiche).
- Nella trasformazione **1 → 2** (quasi-statica) il **calore** viene **scambiato a temperatura via via crescente tra T₁ e T₂**.
- Nella trasformazione **3 → 4** (quasi-statica) il **calore** viene **scambiato a temperatura via via decrescente tra T₃ e T₄**.
- Inoltre le trasformazioni **1 → 2 e 3 → 4**, essendo quasi-statiche, sono anche **reversibili**, per cui la variazione dell'entropia dell'universo in esse è **nulla**, e, di conseguenza, la variazione dell'entropia dell'ambiente in esse è opposta alla variazione di entropia del sistema.

$$\Delta S_{U(1\rightarrow 2)} = 0 \Rightarrow \Delta S_{A(1\rightarrow 2)} = -\Delta S_{S(1\rightarrow 2)}$$

$$\Delta S_{U(3\rightarrow 4)} = 0 \Rightarrow \Delta S_{A(3\rightarrow 4)} = -\Delta S_{S(3\rightarrow 4)}$$



Esercizio 7 (VIII) – II metodo

- Vediamo ora un **metodo alternativo** per calcolare la variazione di entropia dell'ambiente in un ciclo.
- La variazione di entropia del **sistema** in un **ciclo** è **nulla** in quanto l'entropia è una funzione di stato e lo stato del sistema, dopo un ciclo, ritorna a essere quello iniziale:

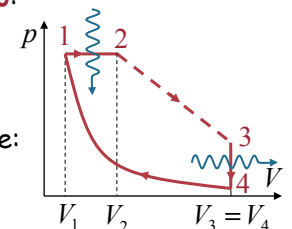
$$\Delta S_{S(1\rightarrow 2\rightarrow 3\rightarrow 4\rightarrow 1)} = 0$$

- Segue che la variazione di entropia dell'ambiente in un **ciclo** è **uguale** alla variazione di entropia dell'universo in un **ciclo**:

$$\Delta S_{A(1\rightarrow 2\rightarrow 3\rightarrow 4\rightarrow 1)} = \Delta S_{U(1\rightarrow 2\rightarrow 3\rightarrow 4\rightarrow 1)}$$

- L'entropia dell'universo **aumenta soltanto** nella trasformazione **2 → 3**, che è l'unica irreversibile:

$$\Delta S_{U(1\rightarrow 2\rightarrow 3\rightarrow 4\rightarrow 1)} = \Delta S_{U(2\rightarrow 3)}$$



Esercizio 7 (IX) – Il metodo

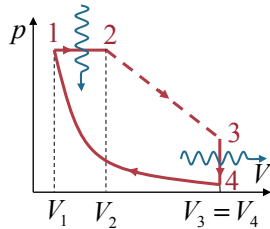
- Infine la variazione di entropia dell'**universo** nella trasformazione $2 \rightarrow 3$ è **uguale** alla variazione di entropia del **sistema** nella trasformazione $2 \rightarrow 3$ in quanto la trasformazione $2 \rightarrow 3$ è **adiabatica**:

$$\Delta S_{U(2 \rightarrow 3)} = \Delta S_{S(2 \rightarrow 3)}$$

- Riassumendo:

$$\Delta S_{A(1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 1)} = \Delta S_{U(1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 1)} = \Delta S_{U(2 \rightarrow 3)} = \Delta S_{S(2 \rightarrow 3)}$$

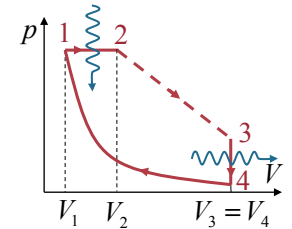
- La variazione di entropia del sistema nella $2 \rightarrow 3$ si può calcolare sostituendo alla espansione libera adiabatica una espansione isoterma quasi-statica (che è reversibile e ha gli stessi stati iniziale e finale).



Esercizio 7 (X) – Il metodo

- Abbiamo dunque:

$$\begin{aligned} \Delta S_{A(1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 1)} &= \Delta S_{S(2 \rightarrow 3)} = \int_{2 \rightarrow 3} \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \int_{V_2}^{V_3} \frac{p dV}{T} = \int_{V_2}^{V_3} \frac{nRT}{V} \frac{dV}{T} = nR \int_{V_2}^{V_3} \frac{dV}{V} = \\ &= nR \ln \frac{V_3}{V_2} = R \ln \frac{3}{2} = 3.37 \text{ J/K} \end{aligned}$$



Esercizio 8

- Una mole di **gas perfetto monoatomico**, inizialmente all'equilibrio termodinamico a temperatura $T_1 = 300 \text{ K}$ e volume $V_1 = 1 \text{ dm}^3$, compie un ciclo costituito dalle seguenti trasformazioni:
 - $1 \rightarrow 2$: **espansione isobara** ottenuta ponendo in **contatto** il sistema con un **termostato** a temperatura T_2 incognita;
 - $2 \rightarrow 3$: **espansione libera adiabatica**;
 - $3 \rightarrow 4$: **abbassamento isocoro della temperatura** ottenuto ponendo in **contatto** il sistema con un **termostato** a temperatura T_4 incognita;
 - $4 \rightarrow 1$: **compressione adiabatica quasi-statica**.
- Sapendo che $V_2 = 2 V_1$ e $V_3 = 3 V_1$ determinare:
 - Le **temperature** T_2 , T_3 e T_4 .
 - Il **rendimento** η del ciclo.
 - La **variazione di entropia** del **sistema** ΔS_S e la variazione di entropia dell'**ambiente** ΔS_A in un **ciclo**.

Esercizio 8 (II)

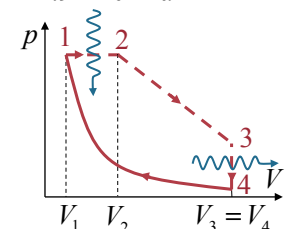
- Iniziamo **tracciando qualitativamente il diagramma di Clapeyron** relativo al ciclo descritto dal problema.
- Si osservi che le trasformazioni $1 \rightarrow 2$, $2 \rightarrow 3$ e $3 \rightarrow 4$ sono disegnate tratteggiate perché sono **irreversibili**.
- Procediamo ora calcolando le coordinate termodinamiche p , V e T negli stati 1, 2, 3 e 4.
- Stato 1:**

$$T_1 = 300 \text{ K}, V_1 = 1 \text{ dm}^3, p_1 = \frac{nRT_1}{V_1} = \frac{1 \times 8.314 \times 300}{0.001} = 24.9 \times 10^5 \text{ Pa}$$

- Stato 2:**

$$V_2 = 2V_1 = 2 \text{ dm}^3, p_2 = p_1 = 24.9 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$T_2 = \frac{p_2 V_2}{nR} = \frac{p_1 2V_1}{nR} = 2T_1 = 600 \text{ K}$$



Esercizio 8 (III)

- **Stato 3** (essendo $2 \rightarrow 3$ un'espansione libera adiabatica di un gas perfetto):

$$V_3 = 3V_1 = 3\text{dm}^3, \quad T_3 = T_2 = 600 \text{ K}$$

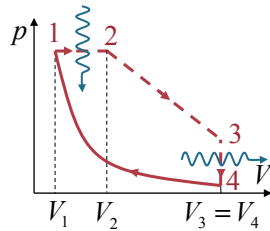
$$p_3 = \frac{nRT_3}{V_3} = \frac{nRT_2}{3V_1} = \frac{nR2T_1}{3V_1} = \frac{2}{3} \frac{nRT_1}{V_1} = \frac{2}{3} p_1 = \\ = \frac{2}{3} 24.9 \times 10^5 \text{ Pa} = 16.6 \times 10^5 \text{ Pa}$$

- **Stato 4** (essendo $4 \rightarrow 1$ la compressione adiabatica quasi-statica di un gas perfetto monoatomico):

$$V_4 = V_3 = 3V_1 = 3\text{dm}^3, \quad p_4 V_4^\gamma = p_1 V_1^\gamma, \quad T_4 V_4^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1}$$

$$p_4 = p_1 \left(\frac{V_1}{V_4} \right)^\gamma = 24.9 \times 10^5 \times \left(\frac{1}{3} \right)^3 = 3.99 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$T_4 = T_1 \left(\frac{V_1}{V_4} \right)^{\gamma-1} = T_1 \left(\frac{V_1}{V_4} \right)^{\frac{2}{3}} = 300 \times \left(\frac{1}{3} \right)^{\frac{2}{3}} = 144.2 \text{ K}$$



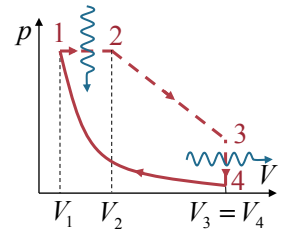
Esercizio 8 (IV)

- Per calcolare il rendimento dobbiamo valutare il calore scambiato nelle trasformazioni $1 \rightarrow 2$ e $3 \rightarrow 4$ (le altre 2 sono adiabatiche).
- La trasformazione $1 \rightarrow 2$ è isobara, mentre la $3 \rightarrow 4$ è isocora, per cui:

$$Q_{1 \rightarrow 2} = C_p (T_2 - T_1) = \frac{5}{2} R (2T_1 - T_1) = \frac{5}{2} R T_1 = \frac{5}{2} 8.314 \times 300 = 6.236 \text{ kJ} > 0$$

$$Q_{3 \rightarrow 4} = C_v (T_4 - T_3) = \frac{3}{2} R (T_4 - T_3) = \frac{3}{2} 8.314 \times (144.2 - 600) = -5.684 \text{ kJ} < 0$$

$$\eta = 1 + \frac{Q_{3 \rightarrow 4}}{Q_{1 \rightarrow 2}} = 1 - \frac{|Q_{3 \rightarrow 4}|}{|Q_{1 \rightarrow 2}|} = 1 - \frac{5.684}{6.236} = 0.0885$$



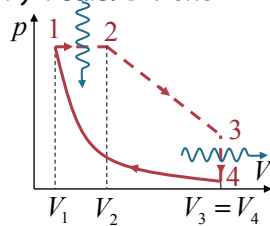
Esercizio 8 (V)

- La variazione di entropia del sistema in un ciclo è nulla in quanto l'entropia è una funzione di stato e lo stato del sistema, dopo un ciclo, ritorna a essere quello iniziale.

$$\Delta S_{S(1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 1)} = 0$$

- L'**entropia dell'ambiente** si **modifica** soltanto nelle trasformazioni $1 \rightarrow 2$ e $3 \rightarrow 4$ (nelle altre due non c'è scambio di calore in quanto sono adiabatiche).

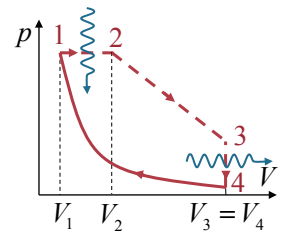
- Nelle trasformazioni $1 \rightarrow 2$ e $3 \rightarrow 4$ (irreversibili) il **calore** viene rispettivamente **ceduto** e **assorbito dai termostati sempre alle temperature T_2 e T_4** (le trasformazioni sono ottenute ponendo in contatto il sistema con un termostato a temperatura T_2 e T_4).



Esercizio 8 (VI)

- Abbiamo dunque:

$$\Delta S_{A(1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 1)} = \Delta S_{A(1 \rightarrow 2)} + \Delta S_{A(3 \rightarrow 4)} = -\frac{1}{T_2} \int \delta Q_S - \frac{1}{T_4} \int \delta Q_S = \\ = -\frac{|Q_{1 \rightarrow 2}|}{T_2} + \frac{|Q_{3 \rightarrow 4}|}{T_4} = -\frac{6.236 \times 10^3}{600} + \frac{5.684 \times 10^3}{144.2} = \\ = -10.393 + 39.417 = 29.0 \text{ J/K}$$





ALMA MATER STUDIORUM
UNIVERSITÀ DI BOLOGNA
SEDE DI FORLÌ

<http://campus.cib.unibo.it/2464/>

Domenico Galli

Dipartimento di Fisica

domenico.galli@unibo.it

<http://www.unibo.it/docenti/domenico.galli>

<https://lhcbweb.bo.infn.it/GalliDidattica>

ALMA MATER STUDIORUM - UNIVERSITÀ DI BOLOGNA - POLO SCIENTIFICO-DIDATTICO DI FORLÌ