

## 13 Cicli termodinamici. Entropia

(58 problemi, difficoltà 220, soglia 154)

### Formulario

#### Secondo principio della termodinamica

##### Formulazione di Kelvin-Planck

- a) È impossibile realizzare una macchina termica che trasformi completamente in lavoro il calore assorbito da una sorgente a temperatura uniforme.
- b) È impossibile realizzare una trasformazione il cui unico risultato sia la completa trasformazione di calore in lavoro.

##### Formulazione di Clausius

Il calore non può passare spontaneamente da un corpo freddo a uno caldo per differenza finita di temperatura

##### Rendimento di una macchina termica

Se  $Q_a$  è il calore complessivamente assorbito dal fluido operante in una macchina termica durante un ciclo e  $Q_c$  quello complessivamente ceduto, il rendimento della macchina è dato da

$$\eta = \frac{L}{Q_a} = 1 - \frac{Q_c}{Q_a},$$

dove  $L = Q_a - Q_c$  è il lavoro compiuto in un ciclo.

##### Fattore di qualità di una macchina frigorifera

Se  $Q_c$  è la quantità di calore strappata nel ciclo alla sorgente fredda e  $Q_a$  quella ceduta alla sorgente calda, il fattore di qualità è dato da

$$f = \frac{Q_c}{L},$$

dove  $L$  è il lavoro compiuto in un ciclo dall'esterno sul fluido operante nella macchina.

Se il ciclo è reversibile, risulta

$$f = \frac{1}{\eta} - 1,$$

$$\eta = \frac{1}{f + 1}.$$

Per un ciclo di Carnot si ha sempre, con il solito significato dei simboli:

$$\frac{Q_a}{Q_c} = \frac{T_{\max}}{T_{\min}}.$$

### Macchina operante con due scambi di calore

S'intende per tale una macchina termodinamica che in un ciclo scambia calore con due sole sorgenti e il cui fluido quindi subisce nel ciclo due trasformazioni isoterme.

### Teorema di Carnot

Tra tutte le macchine termiche operanti tra due temperature la macchina di Carnot è quella dotata del **massimo** rendimento.

Tra tutte le macchine frigorifere operanti tra due temperature la macchina di Carnot è quella dotata del **minimo** fattore di qualità.

### Disuguaglianza di Clausius

Per un ciclo qualsiasi devono essere sempre soddisfatte le seguenti relazioni

$$\left\{ \begin{array}{l} \oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \\ \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0, \end{array} \right.$$

dove il segno di uguaglianza vale per cicli reversibili e quello di disuguaglianza per quelli irreversibili; la prima si applica quando gli scambi di calore sono infinitesimi, la seconda quando sono finiti.

La validità di tale disuguaglianza costituisce la condizione necessaria e sufficiente per valutare l'attendibilità di un qualsiasi ciclo.

## Entropia

È una funzione di stato la cui variazione in un processo termodinamico è data da

$$\Delta S \geq \int \frac{\delta Q}{T},$$

dove il segno di uguaglianza vale per i processi reversibili, quello di disuguaglianza per quelli irreversibili.

Per una qualsiasi trasformazione di un gas perfetto la variazione di entropia si può calcolare con la seguente formula

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_f}{V_i} + n c_V \ln \frac{T_f}{T_i}.$$

In un ciclo la variazione di entropia del fluido operante è **sempre nulla** qualunque sia il carattere del ciclo (reversibile o irreversibile).

La variazione di entropia dell'ambiente esterno è invece positiva nei cicli irreversibili e nulla in quelli reversibili.

La variazione di entropia dell'universo termodinamico è positiva per i cicli irreversibili e nulla per quelli reversibili.

## Secondo principio della termodinamica nella formulazione di Clausius

L'entropia dell'universo è in continuo aumento

## Equazione di Boltzmann

$$S = k \ln W,$$

dove  $k$  è la costante di Boltzmann e  $W$  la probabilità termodinamica, intesa come il numero di stati dinamici corrispondenti a un dato stato termodinamico.

## Unità di misura

Entropia                      joule/kelvin (J/K)

## Problemi svolti

**13.1.** Una mole di ammoniaca gassosa (peso molecolare  $M = 17 \text{ g/mol}$ ) passa dallo stato 1 ( $p_1 = 4,0 \text{ atm}$ ,  $V_1 = 10 \text{ l}$ ) allo stato 2 ( $p_2 = 2,0 \text{ atm}$ ,  $V_2 = 20 \text{ l}$ ). Calcolare: a) la variazione di energia interna, b) la variazione di densità, c) la variazione di entropia. **(3)**

a) L'ammoniaca è tetraatomica, quindi  $c_V = 3 R$ , pertanto:

$$\Delta U = n c_V \Delta T = 3 n R \frac{(p_2 V_2 - p_1 V_1)}{n R} = 3(p_2 V_2 - p_1 V_1) = 0.$$

b) La densità di un gas perfetto è data da

$$\rho = \frac{p M}{R T},$$

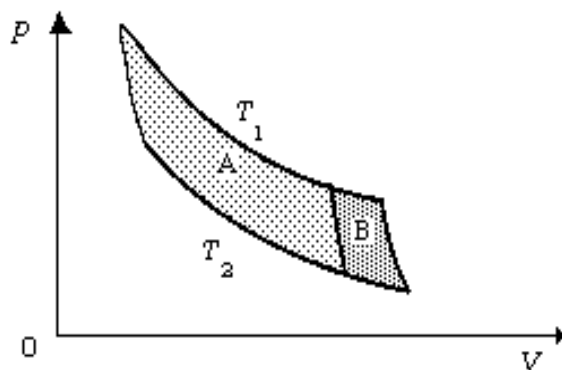
quindi

$$\begin{aligned} \Delta \rho = \rho_2 - \rho_1 &= \frac{M}{R} \left( \frac{p_2}{T_2} - \frac{p_1}{T_1} \right) = \frac{M}{R} \frac{p_2 - p_1}{T} = \frac{M}{R} \frac{p_2 - p_1}{\frac{p_1 V_1}{n R}} = \frac{M(p_2 - p_1)}{p_1 V_1} = \\ &= -\frac{17 \cdot 10^{-3} \cdot 2 \cdot 1,01 \cdot 10^5}{4 \cdot 1,01 \cdot 10^5 \cdot 10^{-2}} = -0,85 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}. \end{aligned}$$

c) Il fatto che la temperatura finale coincida con quella iniziale non ci autorizza a ritenere isotermico il processo; tuttavia possiamo utilizzare la relazione generale che consente di esprimere la variazione di entropia come

$$\Delta S = n R \ln \frac{V_2}{V_1} = R \ln 2 = 5,76 \frac{\text{J}}{\text{K}}.$$

**13.2.** Un ciclo di Carnot A viene eseguito tra due sorgenti a temperature  $T_1 = 800 \text{ K}$  e  $T_2 = 500 \text{ K}$ . L'area del ciclo A è quintupla di quella del ciclo di Carnot B contenuto in esso, e la quantità di calore assorbita dal fluido operante nel ciclo A vale  $Q_1 = 600 \text{ J}$ .



Calcolare: a) il lavoro compiuto nel ciclo B, b) la quantità di calore  $Q_4$  ceduta alla sorgente fredda nel ciclo B.

(4)

a) Il rendimento del ciclo A vale

$$\eta_A = 1 - \frac{T_2}{T_1} = 0,375 = 37,5\%,$$

ma è anche

$$\eta_A = 1 - \frac{Q_2}{Q_1},$$

da cui

$$Q_2 = (1 - \eta_A)Q_1 = 375 \text{ cal.}$$

Ne consegue che

$$L_A = Q_1 - Q_2 = 225 \text{ cal,}$$

e quindi

$$L_B = \frac{1}{5} L_A = 45 \text{ cal.}$$

b) I due cicli A e B hanno lo stesso rendimento dato che si svolgono tra le stesse temperature, perciò possiamo scrivere

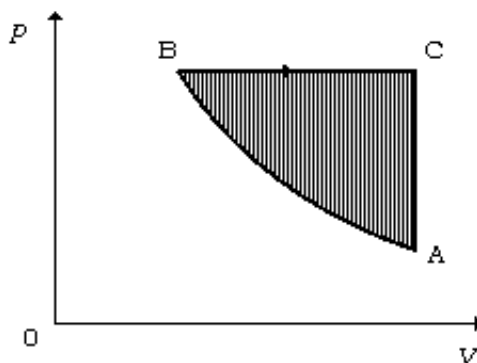
$$\eta_B = 1 - \frac{Q_4}{Q_3} = 1 - \frac{Q_4}{L_B + Q_4},$$

pertanto

$$Q_4 = \frac{L_B(1 - \eta_B)}{\eta_B} = 75 \text{ cal.}$$

**13.3.** Un ciclo termodinamico reversibile di un gas perfetto monoatomico comprende una compressione isoterma AB, un'espansione isobarica BC e una isovolumica CA. Se il rapporto tra la massima e la minima temperatura raggiunte dal gas nel ciclo è  $r = 2$ , a) stabilire se il ciclo è termico o frigorifero, b) calcolarne il parametro caratteristico, c) valutarne l'attendibilità. (5)

a) Innanzi tutto disegniamo il ciclo.



Essendo percorso in senso orario nel piano  $(p, V)$ , esso è termico. Il parametro caratteristico è quindi il rendimento, per il cui calcolo è necessario stabilire a priori i segni delle quantità di calore scambiate nelle tre trasformazioni. Nella trasformazione AB, isoterma,

$$Q_{AB} = L = n R T \ln \frac{V_B}{V_A} < 0;$$

nella BC:

$$Q_{BC} = n c_p (T_C - T_B) > 0;$$

nella CA:

$$Q_{CA} = n c_V (T_A - T_C) < 0.$$

b) Tenendo conto che  $T_A = T_B = T$  e che  $T_C/T_A = 2$ , il rendimento è dato da

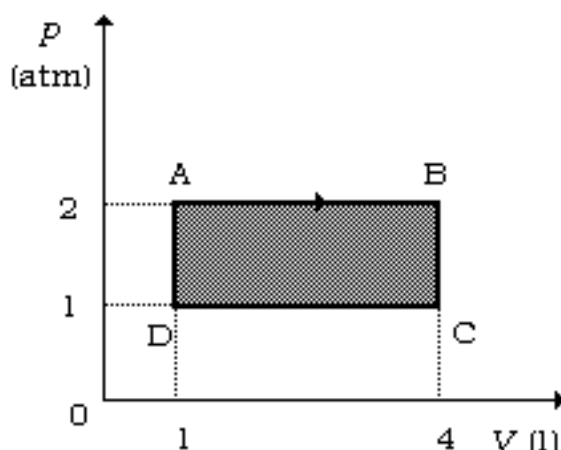
$$\begin{aligned} \eta &= 1 - \frac{Q_{AB} + Q_{CA}}{Q_{BC}} = 1 - \frac{n R T \ln \frac{V_A}{V_B} + n c_V (T_C - T)}{n c_p (T_C - T)} = \\ &= 1 - \frac{R T \ln \frac{V_A}{V_B} + \frac{3}{2} R (T_C - T)}{\frac{5}{2} R (T_C - T)} = 1 - \frac{T \ln \frac{V_C}{V_B} + \frac{3}{2} (T_C - T)}{\frac{5}{2} (T_C - T)} = \\ &= 1 - \frac{T \ln \frac{T_C}{T} + \frac{3}{2} (T_C - T)}{\frac{5}{2} (T_C - T)} = 1 - \frac{\ln r + \frac{3}{2} (r - 1)}{\frac{5}{2} (r - 1)} = 0,123 = 12,3 \%. \end{aligned}$$

c) Per verificare l'attendibilità del ciclo non è necessario alcun calcolo, perché un ciclo rappresentabile graficamente nel piano  $(p, V)$  è sempre attendibile, in quanto realmente esistente.

**13.4.** 0,2 mol di gas perfetto triatomico esegue nel piano  $(p, V)$  un ciclo termico reversibile formato da due isobare e da due isovolumiche, di cui sono dati i volumi  $V_i = 1$  l,  $V_f = 4$  l e le pressioni  $p_i = 1$  atm,  $p_f = 2$  atm. Calcolare: a) il rendimento del ciclo e b) quale deve essere la temperatura della sorgente fredda di un ciclo di Carnot che opera con questo stesso rendimento usando una sorgente calda la cui temperatura coincide con la massima temperatura del ciclo proposto.

(4)

a) Disegniamo innanzi tutto il ciclo:



Calcoliamo poi le quattro quantità di calore scambiate determinandone il segno:

$$Q_{AB} = n c_p (T_B - T_A) > 0, \text{ essendo } T_B > T_A;$$

$$Q_{BC} = n c_v (T_C - T_B) < 0, \text{ essendo } T_C < T_B;$$

$$Q_{CD} = n c_p (T_D - T_C) < 0, \text{ essendo } T_D < T_C;$$

$$Q_{DA} = n c_v (T_A - T_D) > 0, \text{ essendo } T_A > T_D.$$

Per stabilire senza fare calcoli quali siano le temperature maggiori, suggeriamo un criterio molto comodo in generale; immaginiamo le isoterme di Boyle passanti per i quattro punti A, B, C e D (chiamate **isoterme ausiliarie** o **di appoggio**): le isoterme più calde sono quelle più lontane dall'origine degli assi. Possiamo allora esprimere il rendimento del ciclo come

$$\begin{aligned} \eta &= 1 - \frac{Q_{BC} + Q_{CD}}{Q_{AB} + Q_{DA}} = 1 - \frac{c_v(T_B - T_C) + c_p(T_C - T_D)}{c_v(T_A - T_D) + c_p(T_B - T_A)} = \\ &= 1 - \frac{(T_B - T_C) + \gamma(T_C - T_D)}{(T_A - T_D) + \gamma(T_B - T_A)} = 1 - \frac{(p_B V_B - p_C V_C) + \gamma(p_C V_C - p_D V_D)}{(p_A V_A - p_D V_D) + \gamma(p_B V_B - p_A V_A)} = \\ &= 1 - \frac{4 + 3\gamma}{1 + 6\gamma} = 1 - \frac{4 + 4}{1 + 8} = \frac{1}{9} = 11,1 \%. \end{aligned}$$

**13.5.** Il ciclo di un motore a combustione interna, o **ciclo di Otto**, di un'auto è formato da due adiabatiche e due isovolumiche. Note  $T_A = 300 \text{ K}$  e  $T_B = 450 \text{ K}$ , calcolare il rendimento del ciclo, ipotizzato reversibile, per un gas perfetto; precisare se è più opportuno l'impiego di un gas monoatomico o biatomico. **(3)**

Il ciclo è termico e le quantità di calore scambiate sono:

$$Q_{BC} = n c_v (T_C - T_B) > 0$$

$$Q_{DA} = n c_v (T_A - T_D) < 0,$$

perciò

$$\eta = 1 - \frac{T_D - T_A}{T_C - T_B}.$$

Ora, da una delle equazioni di Poisson ricaviamo

$$\begin{aligned} T_C V_C^{\gamma-1} &= T_D V_D^{\gamma-1}, \\ T_B V_B^{\gamma-1} &= T_A V_A^{\gamma-1}, \end{aligned}$$

dividendo membro a membro le quali, con  $V_B = V_C$  e  $V_A = V_D$ , abbiamo

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

Applicando poi la regola del componendo:

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

da cui

$$\eta = 1 - \frac{T_A}{T_B} = 0,333 = 33,3 \, \%.$$

Il rendimento del ciclo di Otto è del tutto indipendente dal numero di gradi di libertà.

**13.6.** 1 mol di ammoniaca a temperatura  $T$  è contenuta in un recipiente a pareti e pistone mobile di massa trascurabile adiatermani il cui fondo, diatermano, è posto su una sorgente di calore che cede al gas la stessa quantità di calore  $Q_a$  di quando opera come sorgente calda in una macchina termica di rendimento  $\eta = 0,1$  nella quale la sorgente fredda riceve dal fluido  $Q_c = 8 \text{ kJ}$ . Sapendo che il volume finale è 1,5 volte quello iniziale e che la pressione esterna vale 1 atm, calcolare  $Q_a$  e  $T$ . **(4)**

È

$$\eta = \frac{L}{Q_a} = 1 - \frac{Q_c}{Q_a},$$

da cui

$$Q_a = \frac{Q_c}{1 - \eta} = \frac{8}{0,9} = 8,9 \text{ kJ}.$$

Inoltre, essendo il processo isobarico, la quantità di calore assorbita dal gas vale

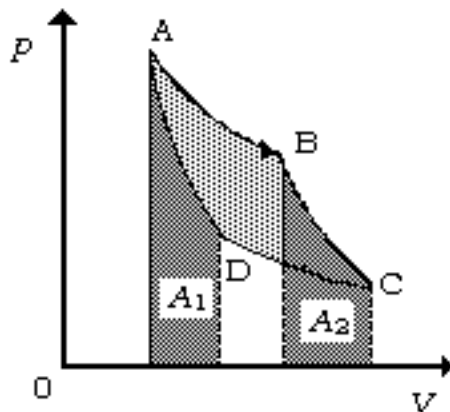
$$\begin{aligned} Q_a &= n c_p (T_f - T_i) = 4 n R \frac{p(V_f - V_i)}{n R} = 4 p \cdot 0,5 V_i = 2 p V_i = \\ &= 2 n R T, \end{aligned}$$



dove  $p$  è la pressione che si mantiene costantemente uguale alla pressione atmosferica esterna, essendo il pistone mobile e di massa trascurabile. Ne consegue che

$$T = \frac{Q_a}{2 n R} = \frac{8888}{2 \cdot 8,31} = 534,8 \text{ K.}$$

**13.7.** Nel ciclo di Carnot indicato in figura tra le due temperature  $T_1$  e  $T_2$ , calcolare il rapporto tra le aree  $A_1$  e  $A_2$  sottese dalle due adiabatichette sull'asse  $V$ . (4)



Nel piano  $(p, V)$  l'area sotto il profilo di una trasformazione rappresenta il lavoro compiuto, quindi

$$L_{BC} = -\Delta U_{BC} = U_B - U_C = n c_V (T_B - T_C),$$

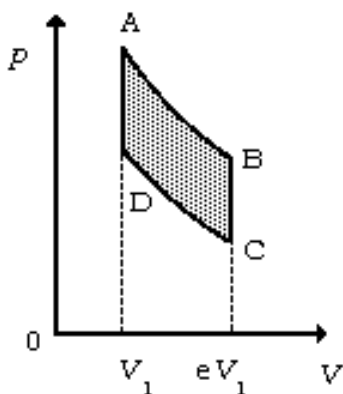
$$L_{DA} = -\Delta U_{DA} = U_A - U_D = n c_V (T_A - T_D),$$

ma

$$T_A = T_B \text{ e } T_C = T_D$$

quindi il rapporto tra le due aree (orientate) vale  $-1$ .

**13.8.** Un gas perfetto monoatomico esegue un ciclo formato da due isoterme, a temperature  $T_1$  e  $T_1/2$ , e due isocore con  $V_2 = e V_1$ ; calcolarne il rendimento. (3)



Il rendimento del ciclo è

$$\eta = 1 - \frac{Q_c}{Q_a}$$

con

$$Q_c = Q_{BC} + Q_{CD},$$

$$Q_a = Q_{AB} + Q_{DA}.$$

Essendo

$$Q_{AB} = n R T_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = n R T_1 \ln e = n R T_1,$$

$$Q_{BC} = n c_V (T_2 - T_1) = -\frac{3}{2} n R \frac{T_1}{2} = -\frac{3}{4} n R T_1,$$

$$Q_{CD} = -n R \frac{T_1}{2},$$

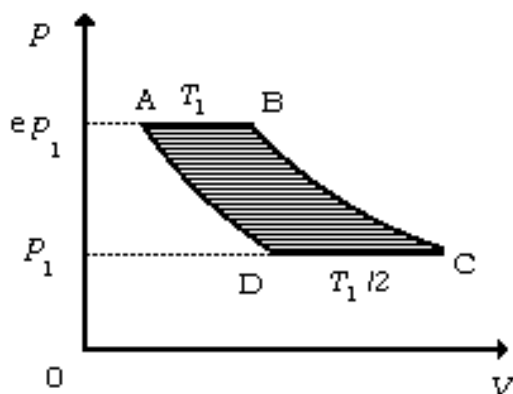
$$Q_{DA} = \frac{3}{4} n R T_1,$$

sarà

$$\eta = 1 - \frac{|Q_{BC} + Q_{CD}|}{Q_{AB} + Q_{DA}} = 1 - \frac{\frac{3}{4} n R T_1 + \frac{1}{2} n R T_1}{n R T_1 + \frac{3}{4} n R T_1} = 1 - \frac{\frac{5}{4}}{\frac{7}{4}} = 0,286 = 28,6 \ %.$$

**13.9.** Un gas perfetto monoatomico esegue un ciclo reversibile formato da due isoterme, a temperature  $T_1$  e  $T_1/2$ , e due isobare con  $p_2 = ep_1$ ; calcolarne il rendimento.

**(3)**



È

$$\eta = \frac{L}{Q_a} = 1 - \frac{Q_c}{Q_a},$$

da cui

$$Q_a = \frac{Q_c}{1 - \eta} = \frac{8}{0,9} = 8,9 \text{ kJ}.$$

Il rendimento del ciclo è

$$\eta = 1 - \frac{Q_c}{Q_a}$$

con

$$\begin{aligned} Q_c &= Q_{CD} + Q_{DA}, \\ Q_a &= Q_{AB} + Q_{BC}. \end{aligned}$$

Essendo

$$Q_{AB} = n c_p (T_1 - \frac{T_1}{2}) = \frac{5}{4} n R T_1,$$

$$Q_{BC} = n R T_1 \ln \frac{V_C}{V_B} = n R T_1 \ln \frac{p_B}{p_C} = n R T_1 \ln e = n R T_1,$$

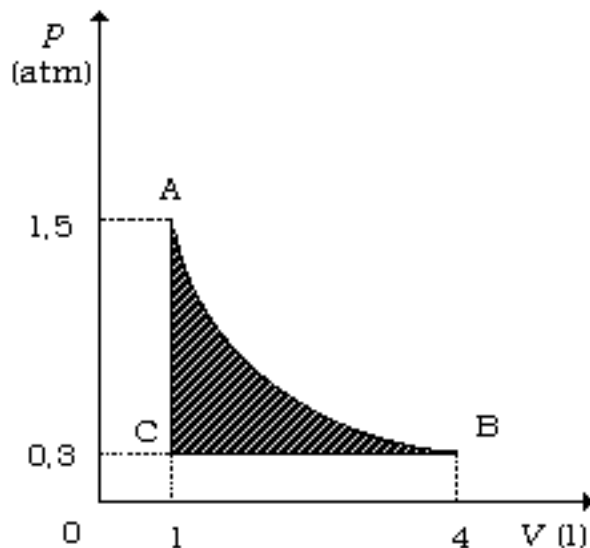
$$Q_{CD} = -\frac{5}{4} n R T_1,$$

$$Q_{DA} = n R \frac{T_1}{2} \ln \frac{V_A}{V_D} = n R \frac{T_1}{2} \ln \frac{p_D}{p_A} = n R \frac{T_1}{2} \ln \frac{1}{e} = -n R \frac{T_1}{2},$$

sarà

$$\eta = 1 - \frac{|Q_{CD} + Q_{DA}|}{Q_{AB} + Q_{BC}} = 1 - \frac{\frac{5}{4} n R T_1 + \frac{1}{2} n R T_1}{\frac{5}{4} n R T_1 + n R T_1} = 1 - \frac{\frac{5}{4} + \frac{1}{2}}{\frac{5}{4} + 1} = 0,222 = 22,2 \text{ \%}.$$

**13.10.** Un ciclo termodinamico reversibile di un gas perfetto biatomico comprende una politropica di esponente  $k$  incognito, una isobarica e una isovolumica. Usando i dati del grafico sottostante, calcolare: a)  $k$ , b) il rendimento del ciclo. **(5)**



a) Cominciamo a calcolare  $k$ , tenendo presente l'equazione di una politropica e i dati del grafico:

$$1,5 \cdot 1^k = 0,3 \cdot 4^k,$$

da cui

$$k = \ln 5 / \ln 4 = 1,161.$$

b) Per calcolare il rendimento del ciclo, è necessario stabilire prima i segni delle tre quantità di calore scambiate; risulta

$$Q_{BC} = n c_p (T_C - T_B) > 0, \text{ essendo } T_C < T_B,$$

$$Q_{CA} = n c_V (T_A - T_C) > 0, \text{ essendo } T_A > T_C.$$

Il problema nasce quando con lo stesso criterio valutiamo il segno di  $Q_{AB}$ , che si può scrivere come

$$Q_{AB} = n c_x (T_B - T_A);$$

in questo caso, tenendo conto che la politropica ha un esponente  $k > 1$ , essa risulta più ripida della isoterma che passa per il punto A, pertanto  $T_B < T_A$  e si sarebbe tentati con le stesse argomentazioni di cui sopra di concludere che  $Q_{AB} < 0$ , commettendo un grave errore.

Infatti il calore specifico  $c_x$  di una politropica vale

$$c_x = c_V + \frac{R}{1-k};$$

nel caso in esame è  $c_x = R (2,5 - 6,21) = -3,71 R$ , quindi negativo. Ne consegue che  $Q_{AB} > 0$  e che il rendimento del ciclo risulta essere

$$\begin{aligned} \eta &= 1 - \frac{Q_{BC}}{Q_{AB} + Q_{CA}} = \\ &= 1 - \frac{n c_p \left( \frac{p_B V_B - p_C V_C}{n R} \right)}{n c_V \left( \frac{p_A V_A - p_C V_C}{n R} \right) - 3,71 n R (T_B - T_A)} = \\ &= 1 - \frac{\frac{7}{2} (p_B V_B - p_C V_C)}{\frac{5}{2} (p_A V_A - p_C V_C) - 3,71 (p_B V_B - p_A V_A)} = \\ &= 1 - \frac{3,5 \cdot 0,9}{2,5 \cdot 1,2 + 3,71 \cdot 0,3} = 0,234 = 23,4 \% . \end{aligned}$$

**13.11.** 1 mol di gas perfetto monoatomico subisce un'espansione **irreversibile** dal volume  $V_1 = 2$  l al volume  $V_2 = 4$  l; se la pressione finale è uguale a quella iniziale e coincide anche con la pressione esterna ( $p_o = 1$  atm), calcolare:

- a) il lavoro compiuto sul gas,
- b) la quantità di calore scambiata,
- c) la variazione di entropia del gas,
- d) il segno della variazione di entropia dell'ambiente esterno nel ciclo ottenuto riportando reversibilmente il gas nelle condizioni di partenza.

**(4)**

a) Trattandosi di un processo irreversibile:

$$L = \int p_{\text{ext}} dV = p_o \Delta V = 1,01 \cdot 10^5 \cdot 2 \cdot 10^{-3} = 202 \text{ J} .$$

b) Applicando il primo principio:

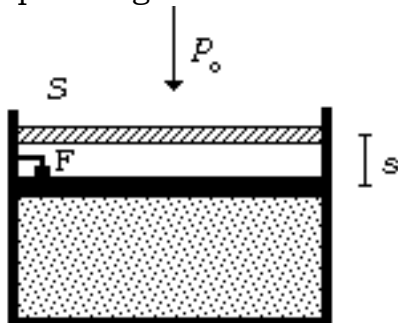
$$\begin{aligned} Q = L + \Delta U = L + n c_V \Delta T = L + n c_V \left( \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{n R} \right) &= L + \frac{3}{2} (p_2 V_2 - p_1 V_1) = \\ &= 505 \text{ J} . \end{aligned}$$

c)

$$\begin{aligned} \Delta S = \int \frac{\delta Q}{T} = \int \frac{p dV}{T} + n c_V \int \frac{dT}{T} &= n R \ln \frac{V_2}{V_1} + n c_V \ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{5 R \ln 2}{2} = \\ &= 14,4 \frac{\text{J}}{\text{K}} . \end{aligned}$$

d) Per riportare reversibilmente il gas nelle condizioni iniziali, il ciclo compiuto è irreversibile, pertanto la variazione di entropia dell'ambiente esterno è positiva.

**13.12.** Un recipiente adiatermano contiene 1 mol di elio perfetto ed è munito di un pistone adiatermano di massa trascurabile e sezione  $S = 100 \text{ cm}^2$ , bloccato da un fermo. La pressione esterna si mantiene costantemente al valore  $p_o = 1$  atm. a) Calcolare la variazione di temperatura del gas quando, togliendo il fermo F, il pistone si è sollevato di un tratto  $s = 10$  cm; b) stabilire il segno e, se possibile, il valore della variazione di entropia del gas. **(4)**



a) Il processo è adiabatico, ma irreversibile, data la differenza finita di pressione tra interno ed esterno. Per calcolare la variazione di temperatura del gas, dobbiamo calcolare il lavoro  $L$  compiuto dal gas nell'espansione, dato, trattandosi di processo irreversibile, da

$$L = p_{\text{ext}} \Delta V = p_0 \Delta V = p_0 S s;$$

allora

$$\Delta T = -\frac{L}{n c_V} = -\frac{p_0 S s}{\frac{3}{2} n R} = -\frac{2 p_0 S s}{3 n R} = -\frac{2 \cdot 1,01 \cdot 10^5 \cdot 10^{-2} \cdot 10^{-1}}{3 \cdot 8,31} = -8,1 \text{ K}.$$

b) Non possiamo calcolare la variazione di entropia perché non conosciamo temperatura e volume iniziali e finali; pur trattandosi di un'espansione, non possiamo neppure stabilire il segno della variazione di entropia, in quanto, se è vero che il volume aumenta, dando un contributo positivo alla variazione di entropia, la temperatura diminuisce e il suo contributo è negativo.

**13.13.** Un recipiente adiatermano di volume  $2V$  è diviso in due metà da un setto adiatermano; nella prima metà sono contenute  $n_1$  mol di gas perfetto, nella seconda  $n_2$  ( $> n_1$ ) mol di un altro gas perfetto, entrambi a temperatura  $T$ . Se si toglie il setto, i due gas diffondono uno nell'altro. Ricavare, se possibile, precisando i motivi dell'eventuale impossibilità, in funzione delle quantità assegnate ed eventualmente di  $R$ , le espressioni di:

- pressione finale,
- temperatura di equilibrio,
- variazione di entropia complessiva dei due gas,
- variazione di entropia dell'universo,
- precisare il carattere della trasformazione.
- le quantità di calore  $Q_1$  e  $Q_2$  scambiate dai due gas.

(5)

a)

$$p_f = \frac{(n_1 + n_2) R T}{2 V}.$$

b) Il mescolamento non può modificare la temperatura comune iniziale dei due gas, che resterà  $T$ .

c) Ogni gas raddoppia il volume a disposizione, pertanto, utilizzando la formula generale della variazione di entropia, abbiamo

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = n_1 R \ln 2 + n_2 R \ln 2 = (n_1 + n_2) R \ln 2.$$

d), e) La diffusione di un gas in un altro è un processo irreversibile e in esso la variazione di entropia dell'universo è positiva, ma non siamo in grado di ricavarne l'espressione esatta.

f) Possiamo solo affermare che, essendo il recipiente adiatermano,  $Q_1 + Q_2 = 0$ . Si noti che non è possibile aggirare l'ostacolo calcolando il lavoro compiuto da ciascun gas, perché la pressione contro cui ogni gas compie lavoro diffondendo nell'altro non si mantiene costante e quindi non possiamo applicare la relazione

$$L = \int p_{\text{ext}} dV.$$

**13.14.** Un ciclo termico reversibile ha un rendimento  $\eta = 0,4$ ; usandolo come frigorifero con un compressore di potenza  $W = 100 \text{ W}$  e sapendo che un ciclo dura  $t = 40 \text{ s}$ , calcolare:

- il fattore di qualità  $f$ ,
- il calore strappato in un ciclo alla sorgente fredda,
- il calore ceduto in ogni ciclo all'ambiente esterno,
- il segno della variazione di entropia dell'universo al termine di ogni ciclo,
- la variazione di entropia del fluido in un ciclo.

(4)

a)

$$f = \frac{Q_c}{L},$$

dove  $Q_c$  è la quantità di calore strappata alla sorgente fredda, uguale e opposta a quella ceduta alla stessa sorgente nel ciclo termico.

Risulta anche:

$$f = \frac{1}{\eta} - 1 = 1,5.$$

b) Il lavoro compiuto in un ciclo dal compressore è  $L = W t = 4 \text{ kJ}$ , perciò ricaviamo subito che

$$Q_c = f L = 1,5 \cdot 4 \text{ kJ} = 6 \text{ kJ}.$$

c) Essendo  $L = Q_a - Q_c$ , sarà anche

$$Q_a = L + Q_c = 10 \text{ kJ}.$$

d), e) Trattandosi di un ciclo reversibile, tanto la variazione di entropia del fluido quanto quella dell'universo al termine di ogni ciclo sono nulle.

**N.B.** La variazione di entropia del fluido sarebbe comunque nulla anche in un ciclo irreversibile.

**13.15.** Dire, spiegando i motivi, quali tra le seguenti coppie di coordinate termodinamiche, possono essere usate per un piano rappresentativo di trasformazioni termodinamiche di un gas perfetto:

$$(p, S) (V, T) (L, S) (Q, T) (S, \rho) (v_{\text{qm}}, p) (U, T) (U, S).$$

(3)

---

Devono essere scartate tutte quelle coppie contenenti anche una sola grandezza che non sia funzione di stato, ovvero  $Q$  ed  $L$ ; tale criterio non è però, da solo, sufficiente, in quanto è necessario che le due grandezze della coppia siano tra loro indipendenti: la cosa non si verifica per la coppia  $(U, T)$ , pertanto possono essere usate le coppie

$$(p, S) \quad (V, T) \quad (S, p) \quad (\nu_{\text{qm}}, p) \quad (U, S).$$

**13.16.**  $n_1 = 10$  mol di gas perfetto sono contenute nella prima metà di un recipiente adiabatermano separato dalla seconda metà identica ma vuota da un rubinetto. Aprendo il rubinetto, passano nella seconda metà  $n_2 = 3$  mol. Calcolare la variazione di entropia del gas.

(5)

---

Si tratta di un'espansione libera e quindi, come tale, isoterma. Consideriamo il sistema formato dall'insieme dei due gruppi di molecole, uno di  $n_2 = 3$  mol e l'altro di  $n = n_1 - n_2 = 7$  mol. Le  $n_2$  mol occupano inizialmente un volume  $V_i = 0,3 V_0$  e alla fine un volume  $V_0$ , pari al volume di ciascuna delle due metà. Le  $n$  mol occupano invece inizialmente un volume  $V = 0,7 V_0$  e alla fine un volume  $V_0$ . Tenendo conto della proprietà additiva dell'entropia, sarà quindi:

$$\begin{aligned} \Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 &= n_2 R \ln \frac{V_0}{0,3 V_0} + n R \ln \frac{V_0}{0,7 V_0} = R \left( n_2 \ln \frac{10}{3} + n \ln \frac{10}{7} \right) = \\ &= 50,8 \frac{\text{J}}{\text{K}}. \end{aligned}$$

**13.17.** 1 mol di gas perfetto di coefficiente adiabatico  $\gamma$  subisce un processo nel quale la pressione è direttamente proporzionale al volume; ricavare l'espressione della variazione di entropia del gas in funzione **solo** di  $\gamma$ , di  $R$  e dei volumi iniziale e finale.

(3)

---

La variazione di entropia si calcola con la relazione generale

$$\Delta S = n R \ln \frac{V_f}{V_i} + n c_V \ln \frac{T_f}{T_i}.$$

Essendo

$$p = k V,$$



sarà, per l'equazione di stato,

$$k V^2 = n R T,$$

cioè

$$\frac{T_f}{T_i} = \left( \frac{V_f}{V_i} \right)^2.$$

Otteniamo quindi:

$$\Delta S = n R \ln \frac{V_f}{V_i} + 2 n c_V \ln \frac{V_f}{V_i} = n(R + 2 c_V) \ln \frac{V_f}{V_i};$$

dobbiamo ora esprimere  $c_V$  in funzione di  $\gamma$ :

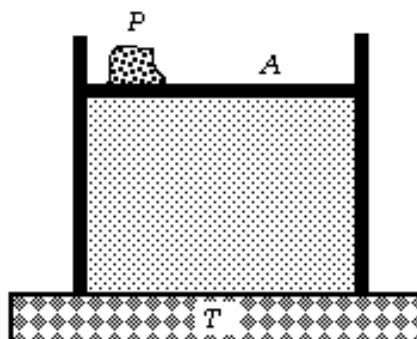
$$c_V = \frac{f}{2} R = \frac{2}{\gamma - 1} \frac{R}{2} = \frac{R}{\gamma - 1}.$$

$$\Delta S = n(R + 2 c_V) \ln \frac{V_f}{V_i} = n R \frac{\gamma + 1}{\gamma - 1} \ln \frac{V_f}{V_i}.$$

**13.18.** 1 mol di gas perfetto è contenuta in un recipiente adiatermano il cui fondo, perfettamente diatermano, è appoggiato su un termostato a temperatura  $T = 400$  K. Il gas è in equilibrio a pressione atmosferica  $p_0$ , essendo il pistone di area  $A = 400 \text{ cm}^2$  di peso trascurabile. Se sul pistone viene versata lentamente sabbia di peso  $P = 200$  N, calcolare:

- la variazione percentuale di volume del gas,
- la quantità di calore scambiata con il termostato,
- la variazione di entropia del gas,
- la variazione di entropia del termostato,
- la variazione di entropia dell'universo.

(4)



- Il processo è ovviamente isotermico, quindi

$$p_i V_i = p_f V_f,$$

da cui

$$\Delta V_{\%} = \frac{V_f - V_i}{V_i} 100 = \left( \frac{V_f}{V_i} - 1 \right) 100 = \left( \frac{p_i}{p_f} - 1 \right) 100 = \left( \frac{p_o}{p_o + \frac{P}{A}} - 1 \right) 100 =$$

$$= \left( \frac{1,01 \cdot 10^5}{1,01 \cdot 10^5 + \frac{200}{4 \cdot 10^{-2}}} - 1 \right) 100 = -4,7 \, \%.$$

b)

$$Q = L + \Delta U = L = \int p \, dV = n R T \ln \frac{V_f}{V_i} = n R T \ln \frac{p_o}{p_o + \frac{P}{A}} =$$

$$= 8,31 \cdot 400 \cdot \ln \frac{101}{106} = -160,6 \, \text{J}.$$

c)

$$\Delta S_{\text{gas}} = \frac{Q}{T} = -\frac{160,6}{400} = -0,4 \, \frac{\text{J}}{\text{K}}.$$

d) Essendo il processo reversibile, la variazione di entropia del termostato è uguale e opposta a quella del sistema:

$$\Delta S_{\text{termostato}} = 0,4 \, \frac{\text{J}}{\text{K}}.$$

e)

$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{gas}} + \Delta S_{\text{termostato}} = 0.$$

**13.19.** Per un solido di massa  $m$  risulta, in un dato processo,  $\Delta S = k \Delta T$ , con  $k$  costante. a) Ricavare la dipendenza del calore specifico  $c$  dalla temperatura; b) utilizzando tale relazione, calcolare  $k$  e la quantità di calore necessaria per riscaldare un solido di massa  $m = 300 \, \text{g}$  da  $t_1 = 27 \, ^\circ\text{C}$  a  $t_2 = 77 \, ^\circ\text{C}$ , sapendo che  $c(27 \, ^\circ\text{C}) = 0,3 \, \text{cal/g} \, ^\circ\text{C}$ .

**(3)**

a) Per ricavare  $k$ , ricordiamo che

$$dS = k \, dT = \frac{\delta Q}{T} = \frac{m c \, dT}{T},$$

da cui

$$c = \frac{k T}{m}.$$

b) Utilizzando tale relazione:

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} m c dT = \int_{T_1}^{T_2} k T dT = \frac{k}{2} (T_2^2 - T_1^2).$$

e quindi

$$k = \frac{mc}{T} = \frac{0,3 \cdot 0,3 \cdot 4186}{300} = 1,26 \frac{\text{J}}{\text{K}^2},$$

$$Q = \frac{1,26}{2} (350^2 - 300^2) = 20,5 \text{ kJ}.$$

**13.20.** Un blocco di ferro ( $c_{\text{Fe}} = 0,11 \text{ cal}/(\text{g } ^\circ\text{C})$ ) di massa  $m_1 = 100 \text{ g}$  viene immerso in una massa d'acqua  $m_2 = 200 \text{ g}$  contenuta in un recipiente di vetro [ $(c_v = 0,12 \text{ cal}/(\text{g } ^\circ\text{C}))$ ] di massa  $m_3 = 300 \text{ g}$ . Trascurando ogni dispersione di calore, se la temperatura dell'acqua e del recipiente di vetro sale da  $t_1 = 15^\circ\text{C}$  a  $t_2 = 24^\circ\text{C}$ , a) qual era la temperatura iniziale del blocco di ferro? b) qual è stata la variazione di entropia dell'acqua?

(4)

a) Il blocco di ferro cede calore all'acqua e al vetro, e la temperatura di equilibrio è

$$t_{\text{eq}} = \frac{m_1 c_{\text{Fe}} x + m_2 c_{\text{H}_2\text{O}} t_1 + m_3 c_v t_1}{m_1 c_{\text{Fe}} + m_2 c_{\text{H}_2\text{O}} + m_3 c_v},$$

da cui

$$x = \frac{(m_1 c_{\text{Fe}} + m_2 c_{\text{H}_2\text{O}} + m_3 c_v) t_{\text{eq}} - (m_2 c_{\text{H}_2\text{O}} + m_3 c_v) t_1}{m_1 c_{\text{Fe}}} = 217,1^\circ\text{C}.$$

b)

$$\Delta S = m_2 c \ln \frac{T_f}{T_i} = 0,2 \cdot 4186 \cdot \ln \frac{297,15}{288,15} = 25,75 \frac{\text{J}}{\text{K}}.$$

**13.21.** 1 mol di gas perfetto ( $\gamma = 1,4$ ) subisce un processo reversibile nel quale l'entropia è direttamente proporzionale alla temperatura assoluta. L'energia interna varia da  $U_i = 6 \text{ kJ}$  a  $U_f = 7 \text{ kJ}$ ; se l'entropia iniziale del gas vale  $S_i = 200 \text{ J/K}$ , calcolare il lavoro compiuto dal gas nel processo.

(4)

Per calcolare  $L$ , dobbiamo ricavare la costante  $k$ ; ma sappiamo che nello stato iniziale deve essere

$$S_i = k T_i = \frac{k U_i}{n c_v}$$

e quindi, essendo il gas biatomico ( $\gamma = 7/5$ ),

$$k = \frac{n c_V S_i}{U_i} = \frac{5}{2} R \cdot \frac{200}{6000} = 0,693 \frac{\text{J}}{\text{K}^2},$$

da cui

$$\begin{aligned} L = Q - \Delta U &= \int T dS - \Delta U = \int T k dT - \Delta U = \frac{k}{2} (T_f^2 - T_i^2) - \Delta U = \\ &= \frac{k}{2n^2 c_V^2} (U_f^2 - U_i^2) - U_f + U_i = \frac{0,693}{\frac{25}{2} R^2} (13 \cdot 10^6) - 10^3 = 9,43 \text{ kJ}. \end{aligned}$$

**13.22.** Una macchina termica opera reversibilmente tra due sorgenti, una a temperatura  $T_1 = 400 \text{ K}$  e l'altra a temperatura  $T_2 = 600 \text{ K}$ , assorbe la quantità di calore  $Q_2$  da  $T_2$  e subisce nell'isoterma a temperatura  $T_1$  una variazione di entropia  $\Delta S_1 = 8 \text{ J/K}$ . Calcolare il lavoro in un ciclo e il rendimento.

**(2)**

---

La variazione di entropia in un'isoterma è

$$\Delta S_1 = \frac{Q_1}{T_1},$$

perciò

$$Q_1 = T_1 \Delta S_1.$$

Ne consegue che

$$L = Q_2 - Q_1,$$

dove

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1} = 1,5,$$

e quindi

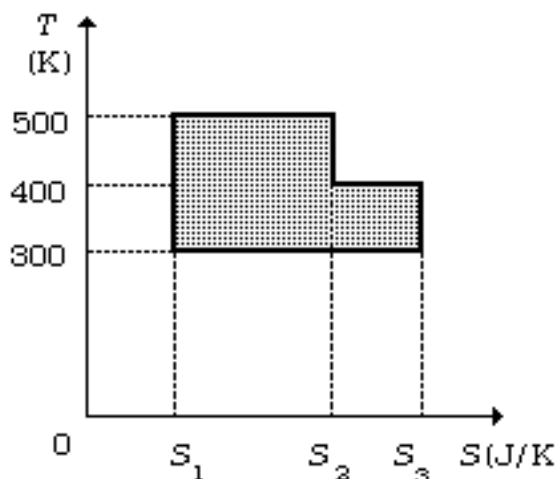
$$L = 1,5 Q_1 - Q_1 = 0,5 Q_1 = 1,6 \text{ kJ};$$

$$\eta = \frac{L}{Q_2} = \frac{1,6 \cdot 10^3}{1,5 \cdot 400 \cdot 8} = 0,33 = 33,3 \, \%.$$

**13.23.** Rappresentare graficamente nel piano  $(T, S)$  il ciclo reversibile di un gas perfetto che assorbe la quantità di calore  $Q_1 = 600 \text{ J}$  da una sorgente a temperatura  $T_1 = 500 \text{ K}$ , la quantità di calore  $Q_2 = 200 \text{ J}$  da una sorgente con  $T_2 = 400 \text{ K}$  e cede la quantità di calore  $Q_3$  a una sorgente con  $T_3 = 300 \text{ K}$ . Determinare il parametro caratteristico del ciclo.

**(3)**

Cominciamo a rappresentare graficamente il ciclo.



Trattandosi di un ciclo reversibile, la condizione di Clausius impone che sia

$$\sum_{i=1}^3 \frac{Q_i}{T_i} = \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_3}{T_3} = \frac{600}{500} + \frac{200}{400} + \frac{Q_3}{300} = 0$$

da cui

$$Q_3 = -1,7 \cdot 300 = -510 \text{ J} .$$

Il lavoro nel ciclo è

$$L = Q_1 + Q_2 + Q_3 = 600 + 200 - 510 = 290 \text{ J},$$

quindi il ciclo è termico e il suo parametro caratteristico – il rendimento – vale

$$\eta = 1 - \frac{Q_{\text{ced}}}{Q_{\text{ass}}} = 1 - \frac{510}{800} = 0,36 = 36 \% .$$

**13.24.** Calcolare la variazione di entropia di una mole di gas perfetto biatomico in un processo reversibile di equazione  $p V^3 = \text{cost.}$  durante il quale il volume triplica.

**(3)**

Applichiamo la formula generale della variazione di entropia, tenendo conto che nella politropica proposta deve essere

$$\frac{p_f}{p_i} = \left( \frac{V_i}{V_f} \right)^3.$$

Sarà:

$$\begin{aligned} \Delta S &= n c_V \ln \frac{T_f}{T_i} + n R \ln \frac{V_f}{V_i} = \frac{5}{2} R \ln \frac{p_f V_f}{p_i V_i} + R \ln 3 = \\ &= R \left( \frac{5}{2} \ln \left[ \left( \frac{V_i}{V_f} \right)^3 \cdot \frac{V_f}{V_i} \right] + \ln 3 \right) = R \left( -\frac{5}{2} \ln 9 + \ln 3 \right) = -36,5 \frac{\text{J}}{\text{K}}. \end{aligned}$$

**13.25.** Un oggetto di massa  $m = 5 \text{ kg}$  a temperatura  $T = 300 \text{ K}$  e calore specifico  $c = 420$  unità SI cade da una quota  $h = 10 \text{ m}$  su un piano rigido sul quale rimbalza più volte anelasticamente fino a fermarsi. Trascurando ogni dispersione termica, calcolare la temperatura finale del corpo e la sua variazione di entropia, giustificandone il segno.

(4)

Quando l'oggetto si è fermato al suolo, esso ha perso la sua energia potenziale  $m g h$ , che si è interamente trasformata in calore (trascurando la frazione di essa che si è trasformata in onde sonore); possiamo allora scrivere che

$$m g h = m c \Delta t,$$

perciò

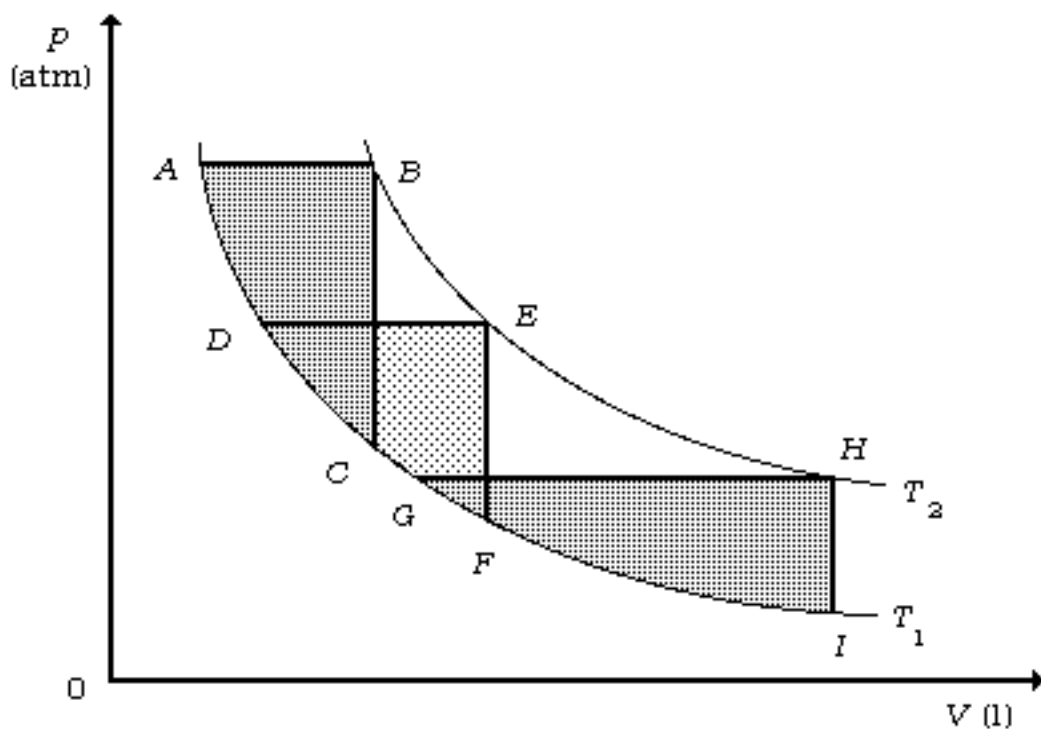
$$\Delta t = \frac{g h}{c} = \frac{9,8 \cdot 10}{420} = 0,23^\circ \text{C}.$$

La variazione di entropia è data da

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T} = \int_{T_i}^{T_f} \frac{m c dT}{T} = m c \ln \frac{T_f}{T_i} = 5 \cdot 420 \ln \frac{300,23}{300} = 1,61 \frac{\text{J}}{\text{K}}.$$

L'entropia dell'oggetto è aumentata perché, avendo perso energia potenziale nella caduta, esso sarà in grado di compiere una minore quantità di lavoro, secondo una delle tante interpretazioni del concetto di entropia.

**13.26.** Quale dei tre cicli di un gas perfetto biatomico  $ABC$ ,  $DEF$  e  $GHI$ , tutti svolti tra le due isoterme tali che  $T_2/T_1 = 5/2$  ha il maggior rendimento? (5)



Il rendimento di un ciclo termico come i tre in esame è

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

dove viene assorbito calore nella isobara e ceduto nella isovolumica e nell'isoterma.

Cominciamo a ricavare l'espressione di  $\eta_{ABC}$ :

$$\eta_{ABC} = 1 - \frac{|Q_{BC}| + |Q_{CA}|}{Q_{AB}} = 1 - \frac{|n c_V (T_C - T_B)| + \left| n R T_1 \ln \frac{V_A}{V_C} \right|}{n c_p (T_B - T_A)};$$

ma è  $T_C = T_A = T_1$  e  $T_B = T_2$ , quindi

$$\eta_{ABC} = 1 - \frac{n c_V (T_2 - T_1) + n R T_1 \ln \frac{V_C}{V_A}}{n c_p (T_2 - T_1)} = 1 - \frac{c_V \left( \frac{T_2}{T_1} - 1 \right) + R \ln \frac{V_C}{V_A}}{c_p \left( \frac{T_2}{T_1} - 1 \right)};$$

ora è  $c_p = 7 R/2$ ,  $c_V = 5 R/2$ , inoltre nelle tre isobare è

$$\frac{V_C}{V_A} = \frac{V_B}{V_A} = \frac{V_E}{V_D} = \frac{V_H}{V_G} = \frac{T_2}{T_1}.$$

I tre cicli, come qualsiasi altro ciclo con la stessa forma appoggiato tra le due isoterme, hanno quindi lo stesso rendimento

$$\eta = 1 - \frac{\frac{5}{2} R \left(\frac{5}{2} - 1\right) + R \ln \frac{5}{2}}{\frac{7}{2} R \left(\frac{5}{2} - 1\right)} = 1 - \frac{\frac{15}{4} + \ln \frac{5}{2}}{\frac{21}{4}} = 0,11.$$

**13.27.** In un recipiente a pareti adiatermane munito di pistone mobile adiatermano di massa trascurabile sono contenuti in equilibrio con la pressione atmosferica esterna  $V_i = 200$  l d'aria (gas perfetto) a temperatura  $T_i = 300$  K. Se viene accesa per un tempo  $t = 2$  min una resistenza elettrica di potenza  $W = 100$  W inserita all'interno, calcolare: a) la temperatura finale dell'aria, b) il nuovo volume, c) la variazione di entropia dell'aria, d) il lavoro compiuto dal gas.

(4)

a) Si tratta di un processo isobarico, quindi

$$\begin{aligned} Q &= W t = n c_p \Delta T = \frac{7}{2} n R (T_f - T_i), \\ T_f &= \frac{2W t}{7nR} + T_i = \frac{2W t}{7p_i V_i} T_i + T_i = T_i \left( \frac{2W t}{7p_i V_i} + 1 \right) = \\ &= 300 \left( \frac{2 \cdot 10^2 \cdot 2 \cdot 10^2 t}{7 \cdot 1,01 \cdot 10^5 \cdot 2 \cdot 10^{-1}} + 1 \right) = 351 \text{ K}. \end{aligned}$$

b)

$$V_f = V_i \frac{T_f}{T_i} = 200 \cdot 1,17 = 234 \text{ l}.$$

c) In un'isobarica

$$\begin{aligned} \Delta S &= \int \frac{\delta Q}{T} = \int \frac{n c_p dT}{T} = n c_p \ln \frac{T_f}{T_i} = \frac{p_i V_i}{R T_i} \cdot \frac{7}{2} R \ln \frac{T_f}{T_i} = \frac{7 p_i V_i}{2 T_i} \ln \frac{T_f}{T_i} = \\ &= \frac{7 \cdot 1,01 \cdot 10^5 \cdot 0,2}{600} \ln \frac{351}{300} = 37 \frac{\text{J}}{\text{K}}. \end{aligned}$$

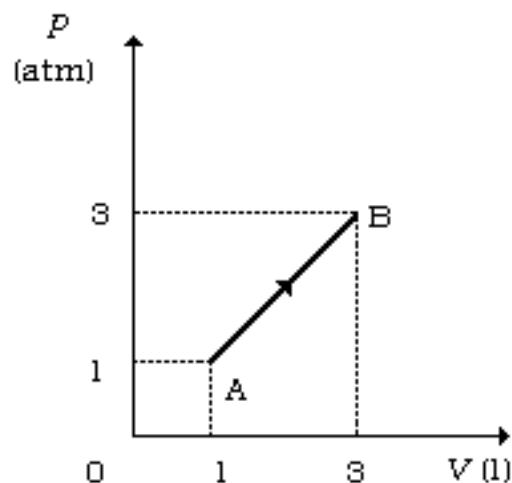
d)

$$L = p_i (V_f - V_i) = 1,01 \cdot 10^5 \cdot 34 \cdot 10^{-3} = 3,43 \text{ kJ}.$$

**13.28.** 1 mol di gas perfetto monoatomico passa reversibilmente dallo stato A (1 atm, 1 l) allo stato B (3 atm, 3 l) lungo una trasformazione rettilinea AB. Calcolare: a) il lavoro compiuto sul gas, b) la quantità di calore scambiata, c) la variazione di entropia.

(3)





a) Il lavoro nel piano  $(p, V)$  è dato dall'area sottesa dal profilo della trasformazione, ovvero dall'area del trapezio AB31:

$$L = 0,5 \cdot 4 \cdot 2 = 4 \text{ l atm} = 404 \text{ J}.$$

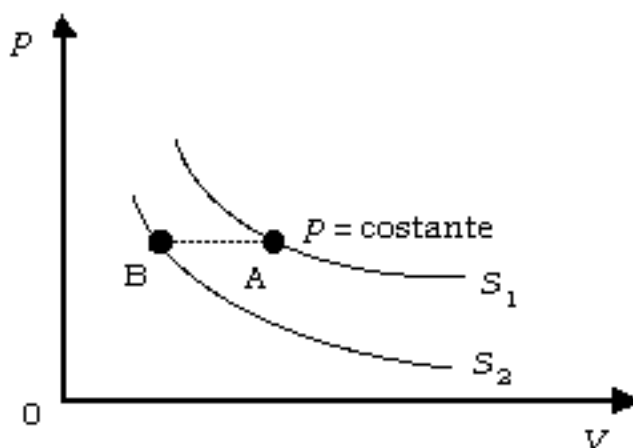
b)

$$\begin{aligned} Q &= L + \Delta U = L + n c_V (T_B - T_A) = L + n c_V \left( \frac{p_B V_B - p_A V_A}{n R} \right) = \\ &= L + \frac{3}{2} (p_B V_B - p_A V_A) = 404 + 1,5 \cdot 8 \cdot 101 = 1,62 \text{ kJ} . \end{aligned}$$

c)

$$\begin{aligned} \Delta S &= n R \ln \frac{V_B}{V_A} + n c_V \ln \frac{T_B}{T_A} = n R \ln 3 + \frac{3}{2} n R \ln \frac{p_B V_B}{p_A V_A} = \\ &= n R \ln 3 + \frac{3}{2} n R \ln 9 = 4 n R \ln 3 = 36,5 \frac{\text{J}}{\text{K}} . \end{aligned}$$

**13.29.** Stabilire a quale delle due isoentropiche reversibili indicate in figura corrisponde la maggiore entropia. **(3)**



---

Basta stabilire il segno della variazione di entropia per passare da uno stato A dell'isoentropica  $S_1$  allo stato B dell'isoentropica  $S_2$ ; muovendoci, per esempio, a pressione costante, sarà

$$S_2 - S_1 = n R \ln \frac{V_f}{V_i};$$

essendo  $V_f < V_i$ , risulta  $S_2 < S_1$ .

**13.30.** Ricavare nel piano di Gibbs l'equazione di una politropica reversibile di un gas perfetto con esponente politropico  $k$ .

**(3)**

---

Dalla definizione di entropia:

$$\delta Q = T dS = p dV + n c_V dT;$$

differenziando l'equazione della politropica  $p V^k = \text{costante}$ , si ottiene:

$$k p dV + V dp = 0,$$

mentre, differenziando l'equazione di stato, risulta:

$$p dV + V dp = n R dT.$$

Sottraendo membro a membro le ultime due equazioni, si ha:

$$p dV = \frac{n R dT}{1 - k},$$

che, inserita nella prima equazione, dà:

$$T dS = \frac{n R dT}{1 - k} + n c_V dT = n \left( \frac{R}{1 - k} + c_V \right) dT = n c_x dT,$$

$$dS = n c_x \frac{dT}{T},$$

$$S = n c_x \ln T + \text{costante},$$

$$e^S = \text{costante} \cdot T^{nc_x},$$

da cui

$$T^{nc_x} e^{-S} = \text{costante}.$$

**13.31.** Il calore specifico molare a pressione costante dell'ossigeno varia con la temperatura secondo la relazione empirica  $c_p = a + b T$ , dove  $a = 25$  unità SI e  $b = 0,2$  unità SI.

Determinare: a) unità SI e dimensioni delle costanti  $a$  e  $b$ ; b) la variazione di energia interna e c) la variazione di entropia di 1 mol di ossigeno riscaldato isobaricamente da  $17^\circ\text{C}$  a  $97^\circ\text{C}$ .

**(3)**

a)

$$[a] = [c_p] = [\text{L}^2 \text{T}^{-2} \theta^{-1}],$$

$$[b] = [a \theta^{-1}] = [\text{L}^2 \text{T}^{-2} \theta^{-2}].$$

$a$  si misura in  $\text{J}/(\text{mol K})$ , mentre  $b$  si misura in  $\text{J}/(\text{mol K}^2)$ .

b)

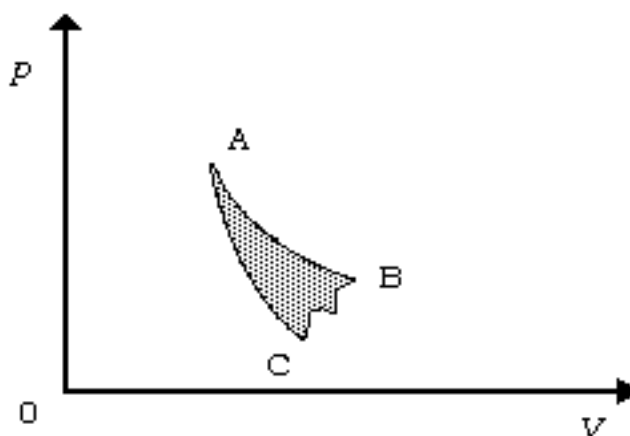
$$\begin{aligned} \Delta U &= n \int_{T_1}^{T_2} c_V dT = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p}{\gamma} dT = \frac{n}{\gamma} \int_{T_1}^{T_2} (a + bT) dT = \\ &= \frac{n}{\gamma} \left[ a(T_2 - T_1) + \frac{b}{2} (T_2^2 - T_1^2) \right] = \frac{n}{\gamma} (T_2 - T_1) \left[ a + \frac{b}{2} (T_1 + T_2) \right] = \\ &= \frac{5}{7} \cdot 80 \cdot (25 + 0,1 \cdot 660) = 5,2 \text{ kJ}. \end{aligned}$$

c)

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} n c_p \frac{dT}{T} = \int_{T_1}^{T_2} (a + bT) \frac{dT}{T} = n \left[ a \ln \frac{T_2}{T_1} + b(T_2 - T_1) \right] = 22 \frac{\text{J}}{\text{K}}.$$

**13.32.** Un gas perfetto è sottoposto a un processo isotermico reversibile AB a  $T = 300 \text{ K}$  nel quale il gas compie un lavoro  $L_{AB} = 3 \text{ J}$ , seguito da un processo irreversibile BC. Se gli stati A e C sono sulla stessa adiabatca di Poisson, calcolare la variazione di entropia nel processo BC.

**(3)**



Nel ciclo ABC – irreversibile – deve essere  $\Delta S = 0$ , ovvero

$$\Delta S_{AB} + \Delta S_{BC} + \Delta S_{CA} = 0;$$

però è

$$\Delta S_{CA} = 0 \text{ (processo adiabatrico reversibile),}$$

quindi

$$\Delta S_{BC} = -\Delta S_{AB}.$$

Nel processo isotermico AB è

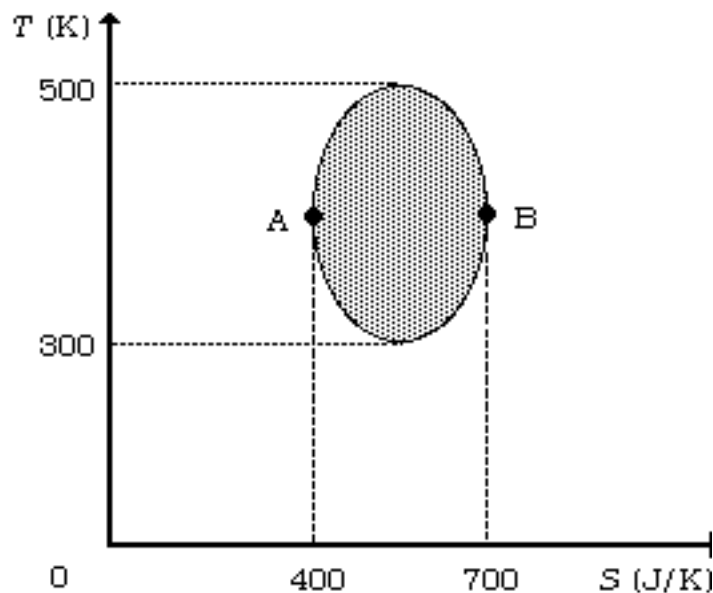
$$\Delta S_{AB} = \frac{Q}{T} = \frac{n R T \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)}{T} = \frac{L}{T},$$

quindi

$$\Delta S_{BC} = -\frac{L}{T} = -10 \frac{\text{mJ}}{\text{K}}.$$

**13.33.** Calcolare il rendimento del ciclo termico con il profilo ellittico indicato in figura.

**(3)**



Risulta

$$\eta = \frac{L}{Q_a},$$

dove  $L$  è l'area del ciclo e  $Q_a$  la quantità di calore assorbita, misurata nel piano  $(T, S)$  dall'area sottesa dal profilo della trasformazione AB percorsa in senso orario. Abbiamo allora

$$\eta = \frac{\pi \cdot 100 \cdot 150}{\left(\frac{\pi \cdot 100 \cdot 150}{2} + 300 \cdot 400\right)} = 0,33 = 33 \% .$$

**13.34.** A un olio minerale di massa  $m_1 = 200$  g, di calore specifico  $c_1 = 3000$  unità SI a temperatura  $T_1 = 300$  K viene mescolata una massa  $m_2 = 500$  g di un altro olio con  $c_2 = 4000$  unità SI a temperatura  $T_2 = 500$  K. Calcolare la variazione di entropia in seguito al mescolamento.

(3)

Si deve innanzi tutto ricavare la temperatura di equilibrio della miscela, data da

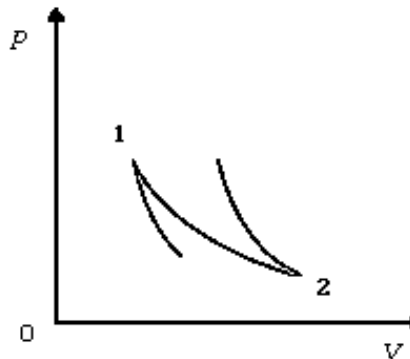
$$T_0 = \frac{m_1 c_1 T_1 + m_2 c_2 T_2 + m_3 c_3 T_3}{m_1 c_1 + m_2 c_2 + m_3 c_3} = 453,9 \text{ K}.$$

La variazione di entropia è la somma delle variazioni dei due oli:

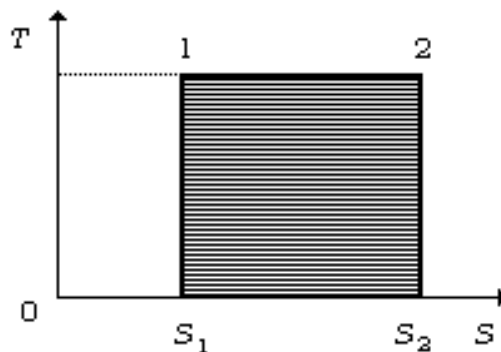
$$\begin{aligned} \Delta S &= \Delta S_1 + \Delta S_2 = m_1 c_1 \int_{T_1}^{T_0} \frac{dT}{T} + m_2 c_2 \int_{T_2}^{T_0} \frac{dT}{T} = m_1 c_1 \ln \frac{T_0}{T_1} + m_2 c_2 \ln \frac{T_0}{T_2} = \\ &= 54,4 \frac{\text{J}}{\text{K}}. \end{aligned}$$

**13.35.** Un gas perfetto espande isotermicamente a temperatura  $T$  dallo stato 1 allo stato 2; se lo stato 1 si trova su un'isoentropica caratterizzata da entropia  $S_1$  e lo stato 2 su un'isoentropica di entropia  $S_2$ , ricavare l'espressione del lavoro compiuto dal gas nel processo 1-2.

(4)



Trasferendoci nel piano  $(T, S)$  le tre trasformazioni diventano

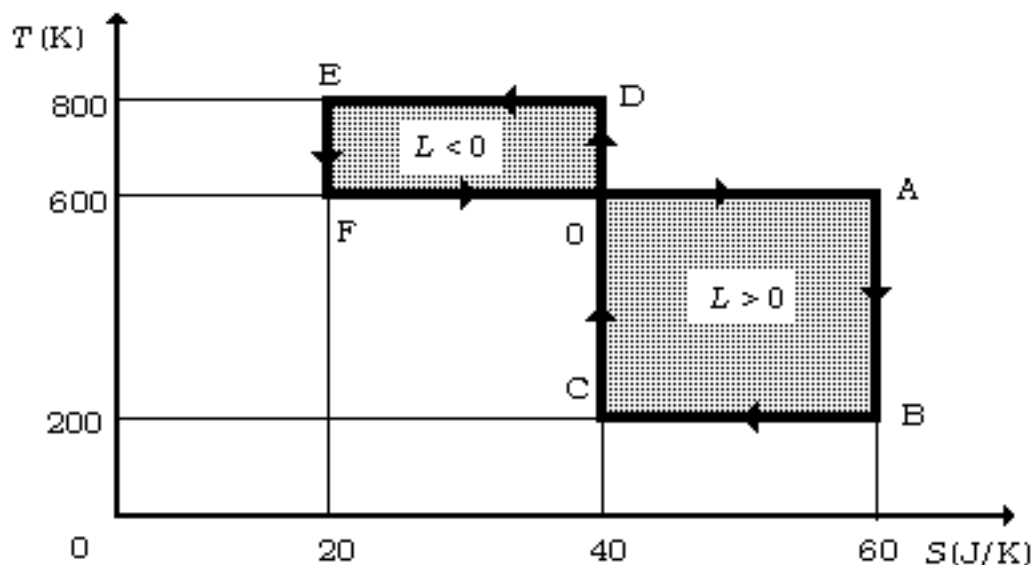


e il lavoro vale

$$L = T (S_2 - S_1).$$

**13.36.** Calcolare il rendimento e il fattore di qualità del ciclo reversibile indicato in figura nel piano  $(T, S)$ , utilizzando i dati riportati sul grafico

(5)



Questo ciclo appartiene alla categoria dei cicli incrociati, ovvero parzialmente termico (parte oraria)  $ABCO$  e parzialmente frigorifero (parte antioraria)  $DEFO$ . Complessivamente il ciclo sarà in questo caso termico, poiché l'area nel piano  $(T, S)$  della parte termica è maggiore di quella della parte frigorifera.

Sarà allora

$$\eta = 1 - \frac{Q_{BC} + Q_{DE}}{Q_{FA}} = 1 - \frac{T_B(S_B - S_C) + T_E(S_D - S_E)}{T_A(S_A - S_F)} = 1 - \frac{1000}{1200} = 0,167.$$

Il fattore di qualità, calcolabile esattamente solo per un ciclo reversibile, come in questo caso, vale

$$f = \frac{1}{\eta} - 1 = 5.$$

**13.37.** Un fondista di massa  $m = 90$  kg monta sci da fondo larghi  $l = 4$  cm e lunghi, nella parte a contatto con la pista,  $L = 1,0$  m. A quale temperatura fonderà la neve sotto i piedi dello sciatore? (densità della neve:  $0,3$  g/cm<sup>3</sup>; calore di fusione:  $80$  cal/g)

(3)

Si deve applicare l'equazione di Clausius-Clapeyron

$$\frac{dp}{dT} = \frac{c_1}{T(v_f - v_i)},$$

dove  $T$  è la temperatura di fusione a pressione atmosferica,  $q_1$  il calore latente di fusione e  $v_f$  e  $v_i$  rispettivamente i volumi specifici della fase finale (acqua) e iniziale (neve), ovvero i reciproci delle rispettive densità. Sarà allora

$$\Delta T = \frac{T \left( \frac{1}{\rho_a} - \frac{1}{\rho_{neve}} \right) \Delta p}{q_1} = \frac{273,15 \cdot (10^{-3} - 3,33 \cdot 10^{-3}) \cdot 11 \cdot 10^3}{3,34 \cdot 10^5} = -0,02 \text{ K},$$

dove la pressione supplementare esercitata dal peso del fondista sugli sci è pari a

$$\Delta p = \frac{m g}{2 L l} = \frac{90 \cdot 9,8}{2 \cdot 1 \cdot 4 \cdot 10^{-2}} = 11 \text{ kPa}.$$

La temperatura di fusione sarà dunque  $-0,02 \text{ }^\circ\text{C}$ .

**13.38.** Calcolare la variazione di entropia di una massa  $m = 4 \text{ g}$  di ossigeno ideale in una trasformazione reversibile di equazione  $p V^4 = \text{costante}$  nella quale la temperatura si dimezza.

**(3)**

Abbiamo

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T} = \int \frac{n c_x dT}{T} = n \left( c_V + \frac{R}{1-k} \right) \ln \frac{T_f}{T_i},$$

dove

$$\begin{aligned} n &= m/M = 4/32 = 0,125 \text{ mol}, \\ c_V &= 5 R/2, \\ k &= 4, \\ T_f/T_i &= 1/2. \end{aligned}$$

Allora

$$\Delta S = n \left( c_V + \frac{R}{1-k} \right) \ln \frac{T_f}{T_i} = 0,125 \cdot (2,5 \cdot 8,31 - \frac{8,31}{3}) \ln \frac{1}{2} = -1,56 \frac{\text{J}}{\text{K}}.$$

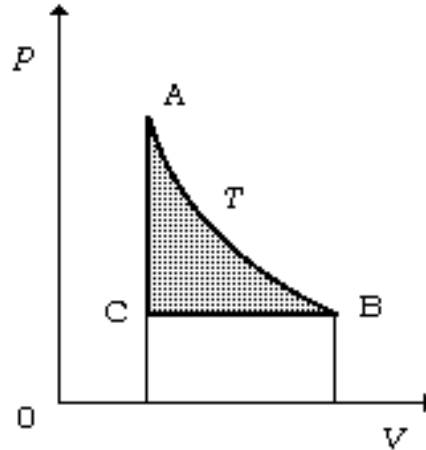
Si può pervenire allo stesso risultato applicando la formula generale della variazione di entropia

$$\Delta S = n R \ln \frac{V_f}{V_i} + n c_V \ln \frac{T_f}{T_i}.$$

La diminuzione di entropia era prevedibile se si tiene conto che in un raffreddamento aumenta il grado di ordine del sistema e quindi diminuisce la sua entropia.

**13.39.** Un ciclo termodinamico viene eseguito scambiando con tre sorgenti a temperature  $T_1 = 1000 \text{ K}$ ,  $T_2 = 600 \text{ K}$  e  $T_3 = 400 \text{ K}$  rispettivamente le tre quantità di calore  $Q_1 = 1200 \text{ J}$ ,  $|Q_2| = 800 \text{ J}$  e  $|Q_3| = 100 \text{ J}$ . Stabilire i segni di  $Q_2$  e  $Q_3$  affinché il ciclo sia attendibile, determinarne il parametro caratteristico e quello del ciclo inverso.

(5)



Per qualsiasi ciclo deve essere soddisfatta la disuguaglianza di Clausius che nel nostro caso diventa

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0,$$

$$\frac{1200}{1000} \pm \frac{800}{600} \pm \frac{100}{400} \leq 0,$$

$$\frac{6}{5} \pm \frac{4}{3} \pm \frac{1}{4} \leq 0.$$

L'unica soluzione tra le quattro possibili è

$$\frac{6}{5} - \frac{4}{3} - \frac{1}{4} \leq 0,$$

Allora

$$Q_2 = -900 \text{ J}, Q_3 = -100 \text{ J}.$$

Il lavoro compiuto nel ciclo vale

$$L = 1200 - 900 - 100 = 200 \text{ J},$$

quindi si tratta di un ciclo termico (irreversibile, essendo minore di zero la sommatoria di Clausius) il cui rendimento vale

$$\eta = \frac{200}{1000} = 20 \text{ \%}.$$



Il fattore di qualità del corrispondente ciclo inverso – frigorifero – sarà dato, trattandosi di un ciclo irreversibile, da

$$f < \frac{1}{\eta} - 1 = 4.$$

**13.40.** In un ciclo termico  $n = 0,122$  mol di un gas perfetto biatomico passano dallo stato A allo stato B attraverso un'isoterma, quindi allo stato C attraverso un'isobara e ancora allo stato A attraverso un'isovolumica. Le quantità di calore scambiate sono in modulo:  $Q_{AB} = 160$  cal,  $Q_{BC} = 338$  cal. Se  $V_B/V_A = 3$ , calcolare: a) la quantità di calore  $Q_{CA}$ , b) il rendimento del ciclo, c) la temperatura dell'isoterma AB, d) la variazione di entropia del gas in un ciclo.

**(4)**

a) Risulta

$$Q_{BC} = n c_p (T_C - T_B) < 0,$$

$$Q_{CA} = n c_V (T_A - T_C) > 0;$$

essendo  $T_A = T_B$ , ne deriva che

$$\frac{|Q_{CA}|}{|Q_{BC}|} = \frac{c_V}{c_p} = \frac{5}{7},$$

quindi

$$Q_{CA} = 338 \cdot \frac{5}{7} = 241,4 \text{ cal.}$$

b)

$$\eta = 1 - \frac{Q_{ced}}{Q_{ass}} = 1 - \frac{338}{401,4} = 0,158 = 15,8 \text{ \%}.$$

c) Essendo

$$Q_{AB} = L_{AB} = n R T \ln \frac{V_B}{V_A},$$

sarà

$$T = \frac{Q_{AB}}{n R \ln \frac{V_B}{V_A}} = 601,3 \text{ K}.$$

d) In qualsiasi ciclo – reversibile o irreversibile – la variazione di entropia del fluido operante è sempre nulla, essendo l'entropia una funzione di stato.

**13.41.** Una macchina esegue un ciclo nel quale il fluido operante assorbe la quantità di calore  $Q_1 = 600 \text{ J}$  dalla sorgente a temperatura  $T_1 = 800 \text{ K}$ , assorbe  $Q_2 = 300 \text{ J}$  dalla sorgente a temperatura  $T_2 = 400 \text{ K}$  e cede la quantità di calore  $Q_3 = 400 \text{ J}$  alla sorgente a temperatura  $T_3 = 300 \text{ K}$ . Stabilire se la macchina è termica o frigorifera e calcolarne il corrispondente parametro, valutandone poi l'attendibilità alla luce del teorema di Carnot.

(5)

---

La macchina in esame assorbe nel ciclo  $900 \text{ J}$  e compie un lavoro  $L = 900 - 400 = 500 \text{ J}$ , quindi dovrebbe trattarsi di una macchina termica il cui rendimento è dato da

$$\eta = \frac{L}{Q_a} = \frac{500}{900} = 0,56 = 56 \, \%.$$

Il rendimento del corrispondente ciclo di Carnot operante tra le temperature estreme di  $300 \text{ K}$  e  $800 \text{ K}$  vale

$$\eta_c = 1 - \frac{300}{800} = \frac{5}{8} = 0,625 = 62,5 \, \%.$$

La macchina proposta sembrerebbe attendibile, mentre non lo è, in quanto se si calcola la sommatoria di Clausius essa risulta positiva:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_3}{T_3} = \frac{600}{800} + \frac{300}{400} - \frac{400}{300} = 1,5 - 1,33 > 0.$$

La macchina proposta non può quindi esistere e nessuno dei parametri è calcolabile.

**13.42.** Una macchina termodinamica assorbe in un ciclo la quantità di calore  $Q_1 = 600 \text{ J}$  da una sorgente a temperatura  $T_1 = 1000 \text{ K}$  e cede le due quantità di calore  $Q_2 = 120 \text{ J}$  e  $Q_3 = 160 \text{ J}$  rispettivamente a due sorgenti a temperature  $T_2 = 600 \text{ K}$  e  $T_3 = 400 \text{ K}$ .

Stabilire se la macchina è attendibile, il carattere del ciclo, i due parametri caratteristici e se possibile disegnare il ciclo nel piano  $(T, S)$ .

(4)

---

La prima cosa da fare in questo problema è stabilire il segno del lavoro, espresso dalla somma algebrica dei calori scambiati:

$$L = Q_1 - Q_2 - Q_3 = 320 \text{ J}.$$

Se la macchina esiste, cosa che dobbiamo ancora appurare, essa sarà termica. Ora dobbiamo determinare il segno della sommatoria di Clausius:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_3}{T_3} = \frac{600}{1000} - \frac{120}{600} - \frac{160}{400} = 0.$$

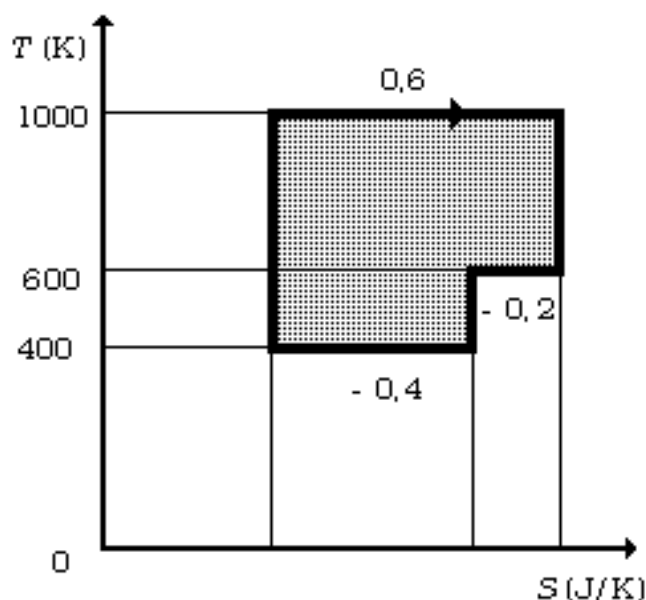
Il risultato trovato ci dice che la macchina non solo è attendibile, ma anche reversibile e il suo rendimento è

$$\eta = \frac{L}{Q_1} = \frac{320}{600} = 0,53 = 53 \, \%.$$

Il suo fattore di qualità allorché viene fatta funzionare al contrario è

$$f = \frac{1}{\eta} - 1 = \frac{15}{8} - 1 = \frac{7}{8} = 0,875.$$

La rappresentazione del ciclo nel piano  $(T, S)$  è la seguente



**13.43.** Un cubetto di ghiaccio di massa  $m = 100 \text{ g}$  a temperatura  $t_1 = -20 \text{ }^\circ\text{C}$  viene gettato nell'acqua di un lago a temperatura  $t_3 = 8 \text{ }^\circ\text{C}$ . Sapendo che il calore specifico del ghiaccio vale  $c_g = 0,5 \text{ cal/(g }^\circ\text{C)}$  e che il calore di fusione del ghiaccio vale  $c_f = 80 \text{ cal/g}$ , calcolare:

- la variazione di entropia del cubetto dopo la fusione,
- la variazione di entropia dell'acqua del lago,
- la variazione di entropia dell'universo.

**(5)**

a) La fusione del ghiaccio e il successivo raggiungimento dell'equilibrio termico sono processi irreversibili, tuttavia la variazione di entropia si può calcolare, essendo  $S$  una funzione di stato, come se il processo fosse condotto in modo reversibile tra gli stessi stati estremi, ovvero

$$\begin{aligned}\Delta S_2 &= \int \frac{\delta Q}{T} = \int_{T_1}^{T_2} m c_2 \frac{dT}{T} + \int c_f \frac{dm}{T_2} + \int_{T_2}^{T_3} m c \frac{dT}{T} = \\ &= m c_2 \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{m c_f}{T_2} + m c \ln \frac{T_3}{T_2},\end{aligned}$$

dove  $T_2 = 273,15$  K è la temperatura di fusione del ghiaccio e  $c$  è il calore specifico dell'acqua. Risulta:

$$\Delta S_2 = m \left( c_2 \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{q}{T_2} + c \ln \frac{T_3}{T_2} \right) = 36 \frac{\text{cal}}{\text{K}} = 150,5 \frac{\text{J}}{\text{K}}.$$

b) L'acqua del lago resta a temperatura costante, quindi

$$\Delta S_1 = \frac{Q}{T_3},$$

dove  $Q$  è la quantità di calore ceduta al cubetto.

Essendo

$$\begin{aligned}Q &= -m [c_2 (t_2 - t_1) + c_f + c (t_3 - t_2)] = \\ &= -100 (0,5 \cdot 20 + 80 + 1 \cdot 8) = -9,8 \text{ kcal} = -41 \text{ kJ},\end{aligned}$$

avremo

$$\Delta S_1 = \frac{Q}{T_3} = -\frac{41000}{281,15} = -145,8 \frac{\text{J}}{\text{K}}.$$

c) La variazione di entropia dell'universo è la somma di quella del cubetto e di quella dell'acqua del lago:

$$\Delta S_u = 150,5 - 145,8 = 4,7 \frac{\text{J}}{\text{K}}.$$

I risultati ottenuti erano prevedibili, per quanto riguarda il segno della variazione di entropia: infatti il cubetto, fondendo, si porta in uno stato di maggior disordine, quindi la sua entropia deve aumentare; l'acqua del lago deve cedere calore al cubetto per provocarne la fusione, quindi la sua entropia deve diminuire, mentre per quanto riguarda l'universo, secondo il noto enunciato di Clausius, la sua entropia aumenta sempre in un processo irreversibile.

**13.44.** Una mole di gas perfetto monoatomico a temperatura  $T = 300$  K subisce un'espansione politropica di equazione  $p V^3 = \text{costante}$  nella quale il volume raddoppia. Calcolare, per il gas:

- la variazione di entropia,
- il calore specifico molare,
- la quantità di calore scambiata,
- il lavoro compiuto,
- la variazione percentuale di densità.

**(4)**

a) Possiamo usare la formula generale

$$\Delta S = n(c_V \ln \frac{T_f}{T_i} + R \ln \frac{V_f}{V_i}).$$

Nel nostro caso, il rapporto tra i volumi vale 2, mentre quello tra le temperature è

$$\frac{T_f}{T_i} = \frac{\frac{p_f V_f}{n R}}{\frac{p_i V_i}{n R}} = \frac{p_f V_f}{p_i V_i} = \frac{V_i^3}{V_f^3} \frac{V_f}{V_i} = \frac{V_i^2}{V_f^2} = \frac{1}{4},$$

quindi

$$\Delta S = R \left( \ln 2 - \frac{3}{2} \ln 4 \right) = R (\ln 2 - 3 \ln 2) = -2R \ln 2 = -16,62 \cdot 0,693 = -11,5 \frac{\text{J}}{\text{K}}.$$

b) Dalla formula

$$c_x = c_V + \frac{R}{1 - k},$$

con  $k = 3$  esponente politropico, si ha

$$c_x = \frac{3}{2} R + \frac{R}{1 - 3} = \frac{3}{2} R - \frac{R}{2} = R.$$

c)

$$Q = n c_x \Delta T = R \left( \frac{1}{4} T - T \right) = -\frac{3}{4} R T = -0,75 \cdot 8,31 \cdot 300 = -1,87 \text{ kJ}.$$

d) Dalla precedente relazione otteniamo

$$T_f - T_i = -\frac{3}{4} T,$$

[da cui è immediato ricavare che  $T_f = T/4$ , relazione che sarà utile per risolvere il punto e)]; applicando il primo principio della termodinamica:

$$L = Q - \Delta U = -\frac{3}{4} R T - n c_V \Delta T = -\frac{3}{4} R T + \frac{3}{2} R \cdot \frac{3}{4} T = \frac{3}{8} R T = -\frac{Q}{2} = 935 \text{ J}.$$

e) Ricordando che la densità di un gas perfetto è esprimibile, con ovvio significato dei simboli, come

$$\rho = \frac{p M}{R T}$$

e che la variazione percentuale di densità è

$$\Delta\rho_{\%} = \left( \frac{\rho_f}{\rho_i} - 1 \right) 100,$$

si ottiene

$$\Delta\rho_{\%} = \left( \frac{p_f T_i}{p_i T_f} - 1 \right) 100 = \left( \frac{1}{8} \cdot 4 - 1 \right) 100 = -50\%.$$

**13.45.** Un sistema termodinamico scambia reversibilmente calore con 5 sorgenti in un ciclo termico: la prima trasformazione è isoterma e la variazione di entropia del sistema in essa è  $\Delta S = 10 \text{ J/K}$ ; con la seconda, terza e quarta sorgente il sistema scambia rispettivamente le seguenti quantità di calore  $Q_2 = 50 \text{ J}$ ,  $Q_3 = -80 \text{ J}$ ,  $Q_4 = 20 \text{ J}$ . Il ciclo ha un rendimento  $\eta = 20\%$ . Calcolare: a) la quantità di calore scambiata con la quinta sorgente, se le temperature delle ultime quattro sorgenti sono  $T_2 = 300 \text{ K}$ ,  $T_3 = 400 \text{ K}$ ,  $T_4 = 500 \text{ K}$  e  $T_5 = 600 \text{ K}$ ; b) la temperatura della prima sorgente e il corrispondente scambio di calore. È attendibile tale ciclo?

(5)

a) Trattandosi di un ciclo reversibile, deve valere la condizione di Clausius

$$\sum_{i=1}^5 \frac{Q_i}{T_i} = 0,$$

dove  $Q_1/T_1$ , essendo la prima trasformazione isoterma, coincide con  $\Delta S$ .

Abbiamo allora

$$Q_5 = -T_5 \left( \Delta S + \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_3}{T_3} + \frac{Q_4}{T_4} \right) = -600 \left( 10 + \frac{50}{300} - \frac{80}{400} + \frac{20}{500} \right) = -6 \text{ kJ}.$$

b) Il rendimento di un ciclo è dato da

$$\eta = 1 - \frac{Q_c}{Q_a},$$

dove

$$Q_c = Q_3 + Q_5 = 6,08 \text{ kJ},$$

$$Q_a = Q_1 + Q_2 + Q_4 = T_1 \Delta S + Q_2 + Q_4 = 10 T_1 + 70.$$

Quindi

$$\eta = 1 - \frac{6080}{10 T_1 + 70},$$

da cui

$$T_1 = \frac{1}{10} \left( \frac{6080}{0,8} - 70 \right) = 754 \text{ K}$$

e

$$Q_1 = T_1 \Delta S = 7,54 \text{ kJ.}$$

Per valutare l'attendibilità del ciclo, non è necessario applicare il criterio di Carnot che è sicuramente rispettato avendo applicato in partenza quello di Clausius che è più generale. Il ciclo è perciò attendibile.

**13.46.** Un boiler elettrico di potenza  $W = 2 \text{ kW}$  riscalda una massa d'acqua  $m = 80 \text{ kg}$  da  $t_1 = 12 \text{ °C}$  a  $t_2 = 60 \text{ °C}$ . Supponendo nulla ogni dispersione, calcolare:

a) il tempo impiegato, b) la variazione di entropia dell'acqua, c) la variazione di entropia della sorgente (la resistenza elettrica), sapendo che essa, durante il riscaldamento, si mantiene costantemente alla temperatura  $t_3 = 70 \text{ °C}$ , d) la variazione di entropia dell'universo.

**(4)**

a) Essendo

$$Q = m c (t_2 - t_1) = W t,$$

risulta

$$t = \frac{m c (t_2 - t_1)}{W} = \frac{80 \cdot 4180 \cdot 48}{2000} = 8025,6 \text{ s} = 2 \text{ h } 14 \text{ min.}$$

b)

$$\Delta S_a = \int \frac{\delta Q}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{m c dT}{T} = m c \ln \frac{T_2}{T_1} = 80 \cdot 4180 \ln \frac{333,15}{285,15} = 5,2 \cdot 10^4 \frac{\text{J}}{\text{K}}.$$

c) La sorgente si mantiene a temperatura costante  $T_3 = 343,15 \text{ K}$  mentre cede all'acqua la quantità di calore  $Q$ , pertanto

$$\Delta S_s = \frac{Q}{T_3} = - \frac{m c (t_2 - t_1)}{T_3} = - \frac{80 \cdot 4180 \cdot 48}{343,15} = -4,7 \cdot 10^4 \frac{\text{J}}{\text{K}}.$$

d) L'universo termodinamico è costituito dalla sorgente e dall'acqua, perciò avremo

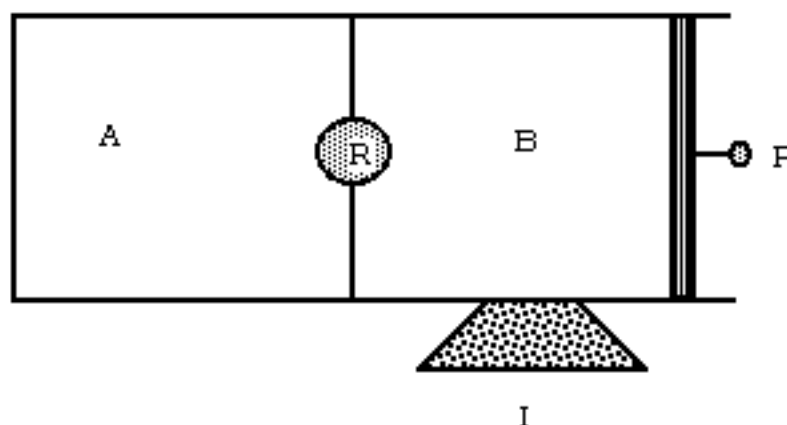
$$\Delta S_u = \Delta S_a + \Delta S_s = 5 \text{ kJ/K.}$$

**13.47.** I due recipienti identici A e B hanno pareti rigide perfettamente diatermane.  $n = 1$  mol di gas perfetto è inizialmente contenuta in A a temperatura  $T$ , mentre il recipiente B è vuoto. Aprendo il rubinetto R, il gas fluisce molto rapidamente nel recipiente B.

Raggiunto l'equilibrio termodinamico, spostando il pistone P mobile senza attrito, si riporta il gas in A mediante una compressione isoterma reversibile con l'aiuto di un termostato I.

Calcolare: a) la variazione di entropia del gas alla fine del ciclo, b) la variazione di entropia del termostato.

(4)



a) L'entropia è funzione di stato, quindi al termine di un ciclo la sua variazione è sempre nulla e ciò indipendentemente dal fatto che il ciclo sia o meno reversibile (nel nostro caso si tratta di un ciclo irreversibile).

b) Nella seconda parte del ciclo, condotta reversibilmente, il gas, compresso, subisce una variazione di entropia uguale e opposta a quella subita espandendosi, ovvero (ricordando l'espansione libera nel vuoto di Joule)

$$\Delta S_2 = -n R \ln 2 = -5,76 \frac{\text{J}}{\text{K}},$$

mentre il termostato, trattandosi di un processo reversibile, subirà una variazione di entropia uguale e opposta a quella del gas, cioè

$$\Delta S_1 = n R \ln 2 = 5,76 \frac{\text{J}}{\text{K}}.$$

L'universo al termine del ciclo avrà aumentato la propria entropia, essendo rimasta come "traccia" il lavoro compiuto per spostare il pistone.

**13.48.** Un ciclo comprende un assorbimento di calore isotermico reversibile a  $T_1 = 300$  K con variazione di entropia  $\Delta S = 2$  J/K, un riscaldamento adiabatico reversibile e un terzo processo irreversibile nel quale il fluido operante nel ciclo cede una quantità di calore  $Q_3 = 800$  J a una sorgente a temperatura  $T_3$ .



Calcolare la massima temperatura che il fluido può raggiungere nel ciclo e stabilire la natura e il carattere del ciclo. Rappresentarlo poi nel piano di Gibbs.

(4)

Essendo irreversibile una delle tre trasformazioni, il ciclo sarà irreversibile, pertanto sarà valida la disuguaglianza di Clausius

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_3}{T_3} < 0.$$

Ma nell'isotermica è  $\Delta S = Q_1/T_1$ ; inoltre  $Q_2 = 0$ , perciò

$$\Delta S - \frac{800}{T_3} < 0,$$

da cui

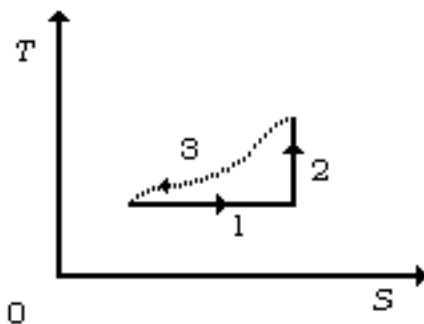
$$T_3 < 400 \text{ K}.$$

Calcoliamo il lavoro compiuto nel ciclo per stabilire se esso è termico o frigorifero; risulta

$$L = Q_1 - Q_3 = T_1 \Delta S - Q_3 = 600 - 800 = -200 \text{ J},$$

quindi il ciclo è frigorifero.

La sua rappresentazione grafica nel piano  $(T, S)$  è la seguente:



Il fattore di qualità è

$$f = \frac{Q_1}{L} = \frac{600}{200} = 3.$$

**13.49.** Un'auto di massa  $M = 800 \text{ kg}$  percorre con velocità costante  $v = 120 \text{ km/h}$  un'autostrada pianeggiante il cui coefficiente di attrito con le gomme è  $\mu = 0,15$ . In tali condizioni il motore consuma  $c = 12,5 \text{ l/100 km}$ . Se la densità della benzina è  $\rho = 0,8 \text{ g/cm}^3$  e il suo potere calorifico è  $p = 10^4 \text{ kcal/kg}$ .

Calcolare: a) il rendimento del motore e b) la potenza fornita, trascurando la resistenza dell'aria. (5)

a) Il rendimento del motore è dato da  $\eta = L/Q$ , dove  $L$  è il lavoro compiuto in un ciclo e  $Q$  la quantità di calore assorbita dalla combustione della benzina; si può scrivere  $Q = p m = p \rho V$ , dove  $m$  e  $V$  sono la massa e il volume della benzina.

La difficoltà sta nello scrivere l'espressione di  $L$ ;  $L$  è **solo** il lavoro compiuto contro l'attrito, infatti per mantenere in moto l'auto a velocità costante il motore non deve compiere alcun lavoro (l'auto manterrebbe indefinitamente la velocità  $v$  anche a motore spento se non vi fossero gli attriti).

Se  $s$  è la distanza percorsa dall'auto abbiamo allora

$$\eta = \frac{L}{Q} = \frac{\mu M g s}{p \rho V} = \frac{\mu M g}{p \rho c},$$

dove si è tenuto conto che  $c = V/s$ .

Eseguendo i calcoli, otteniamo:

$$\eta = \frac{0,15 \cdot 800 \text{ kg} \cdot 9,8 \frac{\text{m}}{\text{s}^2}}{800 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \cdot 4,18 \cdot 10^7 \frac{\text{J}}{\text{kg}} \cdot \frac{12,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3}{10^5 \text{ m}}} = 0,28.$$

b) Risulta

$$\begin{aligned} W = \mathbf{F}_{\text{att}} \times \mathbf{v} &= -F_{\text{att}} v = -\mu M g v = -0,15 \cdot 800 \cdot 9,8 \cdot \frac{120000}{3600} = \\ &= -39,2 \text{ kW} = -53,3 \text{ CV}. \end{aligned}$$

Il segno negativo è dovuto al fatto che la forza è resistente.

Si osservi che, contrariamente alle previsioni, il rendimento del motore migliora all'aumentare del coefficiente di attrito e del peso dell'auto.

**13.50.** Un'auto di massa  $M = 800 \text{ kg}$  partendo da ferma raggiunge velocità  $v = 100 \text{ km/h}$  in un tempo  $t = 8 \text{ s}$  con accelerazione  $a = k t \text{ (m/s}^2\text{)}$ . Determinare: a) la costante  $k$  e b) la distanza percorsa. Se la benzina ha un potere calorifico  $p = 1,2 \cdot 10^4 \text{ cal/g}$  e densità  $\rho = 800 \text{ unità SI}$ , supponendo un consumo medio  $c = 20 \text{ l/100 km}$  in tale intervallo, nell'ipotesi che venga dissipata in attriti un quarto dell'energia cinetica dell'auto, calcolare c) il rendimento del motore, d) la sua potenza media nell'intervallo di tempo  $t$ . (5)

È

$$a = \frac{dv}{dt} = k t,$$

$$dv = k t dt,$$

$$v = \frac{1}{2} k t^2,$$

essendo nulla la velocità iniziale.

Ne consegue

$$a) \quad k = \frac{2v}{t^2} = \frac{2 \cdot 100}{64 \cdot 3,6} = 0,87 \frac{\text{m}}{\text{s}^3},$$

$$b) \quad d = \int \frac{1}{2} k t^2 dt = \frac{1}{6} k t^3 = \frac{0,87 \cdot 8^3}{6} = 74,2 \text{ m}.$$

c) L'energia fornita complessivamente dal motore sarà pari a 5/4 dell'energia cinetica, cioè

$$L = \frac{5}{4} \cdot \frac{1}{2} M v^2 = \frac{5}{8} \cdot 800 \cdot \left( \frac{100}{3,6} \right)^2 = 386 \text{ kJ}.$$

La quantità di calore prodotta dalla combustione della benzina è

$$Q = m p = \rho V p = \rho p d c = \\ = 8 \cdot 10^2 \cdot 1,2 \cdot 10^4 \cdot 4,18 \cdot 10^3 \cdot 74,2 \cdot \frac{20 \cdot 10^{-3}}{100 \cdot 10^3} = 596 \text{ kJ},$$

dove  $m$  e  $V$  sono rispettivamente la massa e il volume della benzina utilizzata e  $c = V/d$ .

Il rendimento del motore risulta allora

$$\eta = \frac{L}{Q} = \frac{386}{596} = 0,65.$$

d)

$$W = \frac{386 \text{ kJ}}{8 \text{ s}} = 48,3 \text{ kW} = 65,6 \text{ CV}.$$

**13.51.** Una macchina termica opera tra due sorgenti a temperature  $T_1 = 400 \text{ K}$  e  $T_2 = 600 \text{ K}$  scambiando in un ciclo la quantità di calore  $Q_2 = 600 \text{ J}$  con la sorgente calda. Se il lavoro compiuto in un ciclo è  $L = 240 \text{ J}$ , calcolare a) il rendimento della macchina e commentare il risultato ottenuto alla luce del teorema di Carnot. b) Qual è la minima quantità di calore che tale macchina può cedere alla sorgente fredda per poter realmente operare? **(4)**

a) Il rendimento è dato da

$$\eta = \frac{L}{Q_a} = \frac{240}{600} = 0,4.$$

Il rendimento della macchina di Carnot operante tra  $T_1$  e  $T_2$  è:

$$\eta_C = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - \frac{2}{3} = 0,33.$$

Per il teorema di Carnot la macchina non può esistere essendo  $\eta > \eta_C$ .

b) La minima quantità di calore si ricava imponendo che

$$1 - \frac{Q_1}{Q_2} \leq 1 - \frac{T_1}{T_2},$$

da cui

$$Q_1 \geq Q_2 \frac{T_1}{T_2},$$

e quindi

$$Q_{1,\min} = 600 \cdot \frac{400}{600} = 400 \text{ J}.$$

**13.52.** Una macchina termica esegue un ciclo reversibile nel quale viene assorbita la quantità di calore  $Q_a = 600 \text{ J}$  da una sorgente a temperatura  $T_{\max} = 800 \text{ K}$  e viene ceduta a una seconda sorgente la quantità di calore  $Q_c = 300 \text{ J}$ . Calcolare: a) la temperatura della seconda sorgente, b) il lavoro compiuto, c) il rendimento del ciclo, d) il fattore di qualità del corrispondente ciclo frigorifero.

**(3)**

a) Trattandosi di un ciclo reversibile deve essere soddisfatta la condizione di Clausius

$$\frac{Q_a}{T_{\max}} + \frac{Q_c}{T_{\min}} = 0,$$

$$T_{\min} = -T_{\max} \frac{Q_c}{Q_a} = -800 \frac{(-300)}{600} = 400 \text{ K}.$$

b) Il lavoro compiuto è

$$L = Q_a - Q_c = 300 \text{ J}.$$

c) Il rendimento è dato da

$$\eta = 1 - \frac{Q_c}{Q_a} = 1 - \frac{300}{600} = 0,5.$$

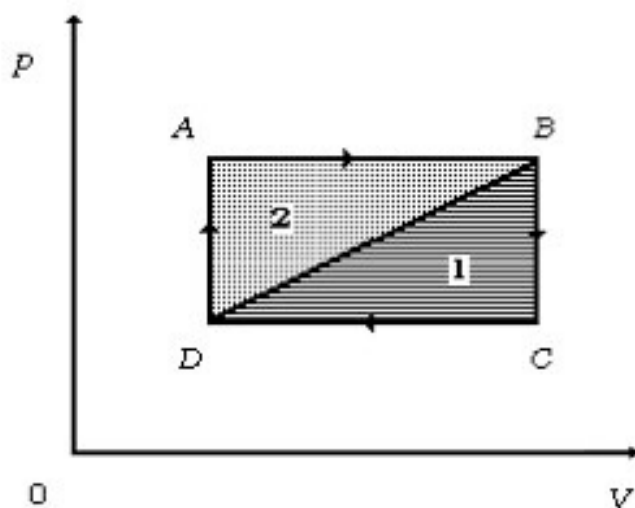
d)

$$f = \frac{1}{\eta} - 1 = 1.$$

**13.53.** Un fluido compie reversibilmente i due cicli  $BCDB$  e  $ABDA$ ; si dimostri che, detti  $\eta_1$  il rendimento del primo ciclo ed  $\eta_2$  quello del secondo, risulta

$$\eta_1 = \frac{\eta_2}{1 - \eta_2}.$$

**(5)**



Si ha

$$\eta_1 = \frac{L}{Q_{DB}}, \quad \eta_2 = \frac{L}{Q_{AB} + Q_{DA}},$$

dove si è tenuto conto che il lavoro  $L$  eseguito nei due cicli è lo stesso, essendo espresso dall'area dei medesimi (uguale) e che nel ciclo 1 il calore viene assorbito nella trasformazione  $DB$ , mentre nel ciclo 2 viene assorbito sia nella trasformazione  $AB$  sia nella  $DA$ .

Si ha anche

$$L = Q_{AB} + Q_{DA} - Q_{DB} = Q_{AB} + Q_{DA} - Q_{DB} > 0,$$

per cui

$$Q_{AB} + Q_{DA} > Q_{DB},$$

Abbiamo allora

$$\eta_1 > \eta_2.$$

Inoltre:

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{Q_{AB} + Q_{DA}}{Q_{DB}} = \frac{Q_{AB} + Q_{DA}}{-Q_{BD}} = \frac{Q_{AB} + Q_{DA}}{-L + Q_{AB} + Q_{DA}} = \frac{1}{1 - \eta_2}.$$

**13.54.** Una piastra di ferro di sezione  $S = 500 \text{ cm}^2$ , spessore  $s = 1,0 \text{ cm}$  e conducibilità termica  $k = 50 \text{ W/(m K)}$  ha una faccia a temperatura  $T_1 = 300 \text{ K}$ , l'altra a  $T_2 = 350 \text{ K}$ . Calcolare la potenza degradata in calore supponendo di utilizzare una sorgente ausiliaria a temperatura  $T_0 = 280 \text{ K}$ . **(5)**

L'energia  $E$  degradata nella conduzione del calore quando la più bassa temperatura della sorgente ausiliaria è  $T_0$  risulta espressa da

$$E = T_0 \Delta S,$$

dove  $\Delta S$  è la variazione di entropia nel processo di conduzione. Nel caso in esame risulta

$$\Delta S = \frac{Q}{T_2} - \frac{Q}{T_1},$$

dove abbiamo considerato le due facce della piastra come due sorgenti.

Dalla legge di Fourier, che possiamo scrivere in forma finita per il piccolo spessore della piastra, si ha

$$Q = -\frac{k S}{s} (T_2 - T_1),$$

da cui

$$\begin{aligned} W = \frac{E}{t} &= -\frac{T_0}{t} \frac{k S}{s} (T_2 - T_1) \frac{(T_1 - T_2)}{T_1 T_2} t = \frac{k S T_0}{s} \frac{(T_2 - T_1)^2}{T_1 T_2} = \\ &= \frac{50 \cdot 5 \cdot 10^{-2} \cdot 280 \cdot 2500}{10^{-2} \cdot 300 \cdot 350} = 1,67 \text{ kW}. \end{aligned}$$

**13.55.** Due blocchi dello stesso materiale di calore specifico  $c = 2090$  unità SI alla stessa temperatura iniziale  $t_1 = 27^\circ\text{C}$  vengono lanciato uno contro l'altro in un urto completamente anelastico per effetto del quale si libera una quantità di calore  $Q = 10 \text{ kcal}$  che va a riscaldare il sistema dei due blocchi. La massa complessiva è  $M = 1 \text{ kg}$ .

Calcolare, trascurando ogni dispersione: a) la temperatura finale  $t_2$  del sistema, b) la variazione di entropia in seguito all'urto.

**(3)**

a) Indicando con  $m_1$  ed  $m_2$  le masse dei due blocchi, l'energia cinetica iniziale dei due blocchi si trasforma completamente in calore e sarà quindi:

$$Q = m_1 c (t_2 - t_1) + m_2 c (t_2 - t_1) = M c (t_2 - t_1),$$

da cui

$$t_2 = t_1 + \frac{Q}{M c} = 27 + \frac{10^4 \cdot 4,18}{1 \cdot 2090} = 47^\circ\text{C}.$$

b) Pur trattandosi di un processo irreversibile, possiamo scrivere, essendo l'entropia una funzione di stato:

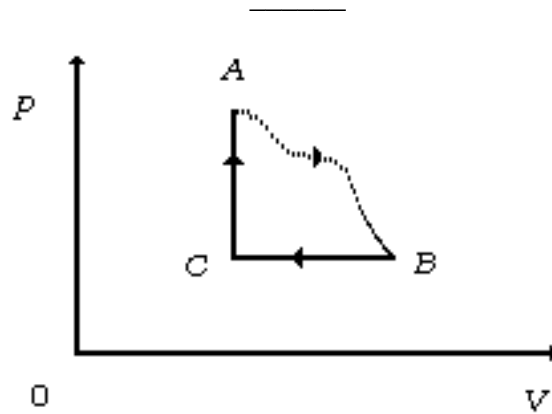
$$\Delta S = \int_{t_1}^{t_2} \frac{\delta Q}{T} = \int_{t_1}^{t_2} \frac{M c dT}{T} = M c \ln \frac{T_2}{T_1} = 1 \cdot 2090 \cdot \ln \frac{320,15}{300,15} = 134,8 \frac{\text{J}}{\text{K}}.$$

**13.56.** 1 mol di azoto esegue nel piano di Clapeyron un ciclo termodinamico partendo dallo stato A (2 l, 4 atm), passando allo stato B (4 l, 2 atm) lungo un processo di carattere non identificato, raggiungendo lo stato C (2 l, 2 atm) lungo

una isobara reversibile e tornando in A lungo una isovolumica reversibile. Nel processo AB viene assorbita la quantità di calore  $Q_{AB} = 1 \text{ kJ}$ .

a) Rappresentare graficamente il ciclo, b) calcolarne il rendimento, c) stabilirne l'attendibilità, d) calcolare, se possibile, il fattore di qualità del corrispondente ciclo frigorifero.

(4)



a) v. la figura sovrastante

b) Per calcolare il rendimento del ciclo, dobbiamo stabilire i segni delle quantità di calore  $Q_{BC}$  e  $Q_{CA}$ ; risulta

$$\begin{aligned} Q_{BC} &= n c_p (T_C - T_B) = \frac{7}{2} n R \left( \frac{p_C V_C - p_B V_B}{n R} \right) = \frac{7}{2} (p_C V_C - p_B V_B) = \\ &= \frac{7}{2} (4 - 8) \cdot 101 = -1,41 \text{ kJ}; \\ Q_{CA} &= n c_V (T_A - T_C) = \frac{5}{2} n R \left( \frac{p_A V_A - p_C V_C}{n R} \right) = \frac{5}{2} (p_A V_A - p_C V_C) = \\ &= \frac{5}{2} (8 - 4) \cdot 101 = 1,01 \text{ kJ}; \end{aligned}$$

avremo quindi

$$\eta = 1 - \frac{|Q_{BC}|}{Q_{AB} + Q_{CA}} = 1 - \frac{1410}{1010 + 1000} = 0,30.$$

c) Trattandosi di un ciclo rappresentabile graficamente, non è necessario applicare il criterio di Carnot e possiamo certamente affermare che il ciclo è attendibile.

d) Se il ciclo fosse reversibile, potremmo affermare che

$$f = \frac{1}{\eta} - 1 = 2,3,$$

ma, essendo il ciclo irreversibile, possiamo solo affermare che il suo fattore di qualità è minore di 2,3.

**13.57.** Una centrale elettrica di potenza  $W = 150$  MW utilizza un ciclo termico nel quale il calore assorbito proviene dalla combustione di carbone (calore di combustione  $p = 7800$  kcal/kg). Il ciclo ha un rendimento  $\eta = 0,15$  e la combustione del carbone produce vapore alla temperatura  $t_2 = 190$  °C. Il vapore viene quindi raffreddato fino a  $t_1 = 25$  °C da acqua prelevata da un fiume a temperatura  $t_0 = 20$  °C. Calcolare: a) la quantità di carbone consumata al giorno dalla centrale, b) la portata dell'impianto di raffreddamento.

**(4)**

a) La quantità di calore assorbita nel ciclo dalla combustione del carbone si può scrivere in due modi diversi:

$$Q_a = \frac{L}{\eta} = m p,$$

dove  $L (= W t)$  è il lavoro compiuto nel tempo  $t$  ed  $m$  la massa di carbone consumata nello stesso tempo. Per  $t = 24$  h abbiamo

$$m = \frac{W t}{\eta p} = \frac{150 \cdot 10^6 \cdot 24 \cdot 3600}{0,15 \cdot 7,8 \cdot 10^6 \cdot 4,18} = 2,65 \cdot 10^6 \text{ kg} = 2650 \text{ t}.$$

b) Il calore ceduto al refrigeratore (impianto di raffreddamento) è

$$Q_c = Q_a - L = \frac{L}{\eta} - L = W t \left( \frac{1}{\eta} - 1 \right).$$

Il calore ceduto nell'unità di tempo sarà

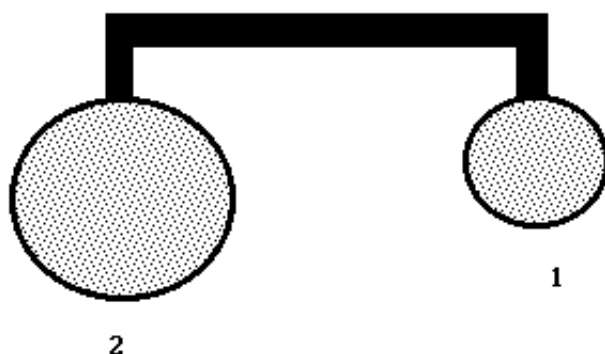
$$\frac{Q_c}{t} = W \left( \frac{1}{\eta} - 1 \right) = \frac{m c \Delta t}{t} = Q_M c \Delta t = Q_M c (t_1 - t_0),$$

dove  $c$  è il calore specifico dell'acqua,  $\Delta t$  la sua variazione di temperatura e  $Q_M$  la portata di massa. Risulta allora

$$Q_M = \frac{W \left( \frac{1}{\eta} - 1 \right)}{c(t_1 - t_0)} = \frac{1,5 \cdot 10^8 \cdot 5,67}{4,18 \cdot 10^3 \cdot 5} = 40,7 \frac{\text{t}}{\text{s}}.$$

**13.58.** Due ampole metalliche rigide di volume  $V_1 = 20$  l e  $V_2 = 50$  l contengono complessivamente  $n = 3$  mol di elio perfetto a temperatura  $T = 300$  K. Esse sono collegate da un tubo adiatermano che consente di riscaldare un'ampolla lasciando invariata la temperatura dell'altra. Supponiamo di portare reversibilmente a  $T_1 = 600$  K la temperatura della prima ampolla mediante una trasformazione politropica.





Calcolare:

- il numero di moli e la pressione iniziale nelle due ampole,
- il numero di moli e la pressione dopo il riscaldamento,
- la variazione di energia interna dell'elio,
- il lavoro compiuto dall'esterno per riscaldare la prima ampolla,
- l'esponente della politropica,
- la variazione di entropia dell'elio in seguito al riscaldamento.

**(5)**

- a) Se  $n_1$  ed  $n_2$  sono i numeri di moli contenute inizialmente nelle due ampole, sarà

$$p = \frac{n R T}{V_1 + V_2} = \frac{3 \cdot 8,314 \cdot 300}{70 \cdot 10^{-3}} = 106894 \text{ Pa} = 1,05 \text{ atm} .$$

Inoltre:

$$n_1 = \frac{p V_1}{R T} = \frac{106894 \cdot 20 \cdot 10^{-3}}{8,314 \cdot 300} = 0,86 \text{ mol} ,$$

$$n_2 = n - n_1 = 2,14 \text{ mol} .$$

- b) Dopo il riscaldamento, essendo la pressione la stessa nei due recipienti, sarà:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{n'_1 T_1}{n'_2 T_2} ,$$

da cui

$$n'_1 = \frac{n'_2}{5} , \quad n'_1 = 0,5 \text{ mol} , \quad n'_2 = 2,5 \text{ mol} .$$

$$p' = \frac{n'_1 R T}{V_1} = \frac{0,5 \cdot 8,314 \cdot 600}{20 \cdot 10^{-3}} = 124710 \text{ Pa} = 1,23 \text{ atm} .$$

- c) essendo le ampole rigide, per riscaldare le  $n_1$  mol non viene compiuto lavoro, ma viene fornita la quantità di calore

$$Q = n_1 c_V \Delta T = 0,86 \cdot \frac{3}{2} \cdot 8,314 \cdot 300 = 3,22 \text{ kJ} .$$

Una parte di questa quantità di calore viene utilizzata per spingere  $n_1 - n'_1 = 0,36$  mol nell'ampolla 2, mentre la restante parte va in aumento di energia interna delle  $n'_1 = 0,5$  mol rimaste nell'ampolla 1 e passate da 300 K a 600 K; sarà cioè

$$\Delta U = n'_1 c_V \Delta T = 0,5 \cdot \frac{3}{2} \cdot 8,314 \cdot 300 = 1,87 \text{ kJ}.$$

d) Per il primo principio della termodinamica, la differenza  $Q - \Delta U$  rappresenta il lavoro  $L$  compiuto per spingere nella seconda ampolla 0,36 mol, ovvero

$$L = 3,22 - 1,87 = 1,35 \text{ kJ}.$$

e) Trattandosi di processo reversibile, tale lavoro, ipotizzando un processo politropico di equazione  $p V^k = \text{costante}$ , si può esprimere come

$$L = \int p dV = p_i V_i^k \int \frac{dV}{V^k} = p_i V_i^k \left[ \frac{V^{1-k}}{1-k} \right]_{V_i}^{V_f} = \frac{p_i V_i}{1-k} \left[ \frac{V_f p_i}{V_i p_f} - 1 \right] = 1,35 \text{ kJ}.$$

Da tale relazione si può ricavare l'esponente politropico  $k$ , che risulta:

$$k = -0,81.$$

f) Usando la formula generale

$$\Delta S = n c_V \ln \frac{T_f}{T_i} + n R \ln \frac{V_f}{V_i}$$

e tenendo conto che solo  $n'_1$  mol sono state riscaldate, mentre solo  $n_1 - n'_1$  hanno subito una variazione di volume, si ha:

$$\begin{aligned} \Delta S &= n'_1 \cdot \frac{3}{2} R \ln 2 + (n_1 - n'_1) \cdot \frac{3}{2} R \ln \frac{5}{2} = \\ &= 0,5 \cdot 1,5 \cdot 8,314 \cdot 0,69 + 0,36 \cdot 1,5 \cdot 8,314 \cdot 0,916 = 8,4 \frac{\text{J}}{\text{K}}. \end{aligned}$$