

GIOVANNI TONZIG

QUESITI E PROBLEMI

del testo

LA FISICA DEL CALORE

termologia e termodinamica

2018

AVVISI AL LETTORE

- I 239 quesiti qui riportati e discussi sono gli «esercizi applicativi e di controllo» del mio testo *La fisica del calore – Termologia e termodinamica*.
- Il testo è attualmente acquisibile solo on line sulla piattaforma www.ilmiolibro.it (dove possono essere lette le prime trenta pagine).
- Per eventuale richiesta di chiarimenti supplementari sui contenuti di questo eserciziaro: www.giovanntonzig.blog .

INDICE

1	Temperatura e calore	pag.1
2	Dilatazione termica	pag.5
3	Gas perfetto e gas reali	pag.8
4	Teoria cinetica dei gas	pag.14
5	Calori specifici	pag.20
6	Il lavoro di un gas	pag.28
7	Transizioni di fase	pag.34
8	Lo spostamento del calore	pag.43
9	Introduzione alla termodinamica	pag.49
10	Il primo principio	pag.50
11	Cicli termodinamici	pag.67
12	Il secondo principio	pag.74
13	L'entropia	pag.76
14	La degradazione dell'energia	pag.97

Capitolo 1

Temperatura e calore

QUESITI E PROBLEMI

- 1 Se sappiamo che l'oggetto B (fig. 3) è in equilibrio termico sia con l'oggetto A che con l'oggetto C , possiamo senz'altro escludere che il contatto diretto di A con C possa determinare un passaggio di calore tra i due (*vero/falso*).

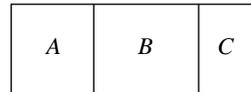


Fig. 3

- 2 Due termometri, uno ad alcol, l'altro a mercurio, sono stati tarati in modo che, sotto una pressione di 1 atm, segnino entrambi zero quando sono immersi in acqua di fusione del ghiaccio, e 100°C quando sono immersi in acqua che bolle sotto la stessa pressione. Dobbiamo aspettarci che i due termometri diano entrambi la stessa indicazione in qualsiasi altro caso?
- 3 Il concetto di «temperatura di una molecola» non ha alcun significato: la temperatura di una molecola non esiste (*vero/falso*).
- 4 Se le particelle costitutive dei corpi non fossero animate da un moto individuale disordinato, incessante, del tutto indipendente da un eventuale moto macroscopico d'insieme, il concetto di *calore* non esisterebbe (*vero/falso*).
- 5 Si potrebbe sciare a una temperatura di 0°F ?
- 6 Si esprima in gradi Fahrenheit la temperatura di 1000°C .
- 7 Si esprima in kelvin la temperatura di -40°F .
- 8 È possibile una temperatura di -500°F ?
- 9 Si esprima in gradi Fahrenheit la temperatura di 200 K .
- 10 Secondo la definizione originaria, la temperatura di 100°F avrebbe dovuto rappresentare la temperatura media del corpo umano. A quanti gradi Celsius corrisponde?
- 11 Esiste una temperatura per la quale il termometro Celsius e il termometro Fahrenheit danno esattamente la stessa indicazione?
- 12 Esiste una temperatura per la quale il termometro Fahrenheit e il termometro Kelvin danno esattamente la stessa indicazione?
- 13 Quale eventuale significato potrebbe avere l'affermazione secondo cui un corpo A è «tre volte più caldo» del corpo B ?

- 14 Rispetto alla variazione di temperatura di un corpo, il fatto che il corpo scambi calore rappresenta una condizione:
(a) necessaria e sufficiente, (b) né necessaria, né sufficiente, (c) necessaria ma non sufficiente, (d) sufficiente ma non necessaria.
- 15 Che cosa significa, esattamente, che un corpo «viene riscaldato»?
(a) che gli viene somministrato calore, (b) che la sua temperatura viene aumentata, (c) entrambi i significati, (d) l'uno o l'altro significato, a seconda dei casi.
- 16 Supponiamo che un termometro a mercurio sia esposto direttamente alla radiazione solare: che significato possiamo dare in tal caso alla temperatura indicata dal termometro?
- 17 Un termometro a mercurio indica la temperatura del mercurio: perché allora viene usato ad esempio per misurare la temperatura di un ambiente?
- 18 Un termometro posto nel vuoto segnerebbe zero (*vero/falso*).
- 19 Quando un corpo entra in movimento, subito la sua temperatura subisce un piccolo aumento, perché col movimento aumenta l'energia cinetica media delle sue molecole (*vero/falso*).
- 20 Si legge a volte che il passaggio di corrente elettrica in un filo conduttore determina nel filo uno «sviluppo di calore». È corretta tale terminologia?

RISPOSTE

- 1 Vero: è la proprietà transitiva sancita dal *principio zero* della termodinamica.
- 2 No: le leggi della dilatazione termica sono diverse per ogni diverso liquido (ad esempio, al crescere della temperatura tra 0 e 4 °C il volume dell'acqua diminuisce). Alla temperatura alla quale un liquido *X* si posiziona nel capillare del termometro esattamente a metà strada tra la posizione zero e la posizione 100, segnando quindi 50, un liquido *Y* si troverà in generale un po' più vicino a una o all'altra delle due suddette posizioni di riferimento, segnando con ciò una temperatura un po' inferiore o un po' superiore a 50.
- 3 Vero. Concetti come quelli di agitazione termica, di equilibrio termico, di temperatura, di calore, di volume, di pressione hanno tutti natura statistica, sono cioè l'effetto complessivo di un grande numero di eventi, e sono quindi essenzialmente macroscopici: se riferiti a un numero troppo piccolo di particelle, perdono significato.
- 4 Vero: il calore è, per definizione, energia cinetica perduta o acquisita direttamente al livello del moto disordinato di agitazione termica, in relazione al valore più o meno elevato della temperatura.
- 5 Le tre principali scale termometriche (Celsius, Fahrenheit, Kelvin) sono definite nel modo indicato a pag. 3 del testo dallo schema della fig. 1 e dal-

la relazione [A]. 0°F corrispondono pertanto a una temperatura di poco superiore a -18°C . Si potrebbe anche sciare, ma... meglio rimandare.

- 6 In base alla relazione [A] di pag.3 del testo la risposta è 1832°F .
- 7 In base alla relazione [A] di pag.3 del testo la risposta è $233,15\text{ K}$.
- 8 In base alla [A] di pag.3 del testo, -500°F corrispondono a $-22,4\text{ K}$. È una temperatura inferiore allo zero assoluto, *non esiste*.
- 9 In base alla [A] di pag.3 del testo, $\theta_{\text{F}} = -99,7^{\circ}\text{F}$.
- 10 A $37,8^{\circ}\text{C}$. È un valore un po' eccessivo.
- 11 Sì: a -40°C corrispondono -40°F , come si ottiene subito ponendo $\theta_{\text{C}} = \theta_{\text{F}}$ nella relazione [A] di pag.3 del testo.
- 12 Sì: a 574°F corrispondono 574 K , come si ottiene ponendo $\theta_{\text{F}} = \theta_{\text{F}}$ nella relazione [A] di pag.3 del testo.
- 13 Nessun significato. Il numero che esprime la misura della temperatura varia al variare della scala termometrica prescelta: se, ad esempio, sappiamo che la temperatura Celsius del corpo *A* è il triplo di quella del corpo *B*, non abbiamo nessuna idea di quale sia il rapporto tra le rispettive temperature Fahrenheit o tra le rispettive temperature Kelvin. Tutto questo è in relazione al fatto che la temperatura non è una grandezza fisica in senso stretto, ma un *indice di stato*.
- 14 Né necessaria, né sufficiente. Non è necessaria, perché ad esempio un gas può raffreddarsi espandendosi in condizione di isolamento termico, o un filo metallico riscaldarsi per effetto del passaggio di corrente elettrica, o due superfici riscaldarsi per attrito dell'una sull'altra. Non è sufficiente, perché ad esempio la somministrazione di calore a un pezzo di ghiaccio che ha già raggiunto la temperatura di fusione non determina un ulteriore riscaldamento del ghiaccio, ma la trasformazione del solido in liquido senza variazione della temperatura.
- 15 Che la sua temperatura viene aumentata (il che può verificarsi *anche senza* somministrazione di calore).
- 16 È la temperatura del mercurio, *non* la temperatura dell'aria circostante. Il fatto che, da un certo momento in poi, la posizione del mercurio nel capillare si mantenga costante nel tempo non significa affatto che il mercurio e l'aria si trovino in equilibrio termico tra di loro. La temperatura del mercurio si mantiene costante perché il mercurio cede all'aria circostante, più fredda, tanto calore quanto, nello stesso intervallo di tempo, ne riceve tramite la radiazione solare.
- 17 Perché si presume che il mercurio si trovi in equilibrio termico con l'ambiente. Analogamente, l'uso del termometro clinico richiede che il termometro sia rimasto a contatto col corpo per un tempo sufficiente al raggiungimento dell'equilibrio termico tra il corpo e il mercurio.
- 18 Falso. Il termometro indicherebbe, al solito, la temperatura del proprio materiale termometrico (mercurio, alcol, altro), temperatura il cui valore

dipenderebbe, nel caso specifico, dal bilancio energetico tra radiazione termica emessa dal termometro e radiazione termica ricevuta.

- 19 Falso. Il valore della temperatura dipende solo dall'energia cinetica microscopica *interna*, cioè dall'energia cinetica associata al moto individuale, disordinato, statisticamente nullo dell'agitazione termica delle particelle costitutive.
- 20 No, non è corretta. Il riscaldamento del filo non deriva dall'interazione del filo con un corpo a più alta temperatura, ma dalla conversione dell'energia cinetica del moto collettivo degli elettroni di conduzione in energia cinetica del moto di agitazione termica di tutte le particelle costitutive, per effetto degli urti tra gli elettroni di conduzione e le altre particelle. È esattamente come quando, nell'esperimento di Joule, l'acqua viene riscaldata per agitazione: sarebbe del tutto scorretto affermare che l'agitazione produce uno sviluppo di calore.

Capitolo 2

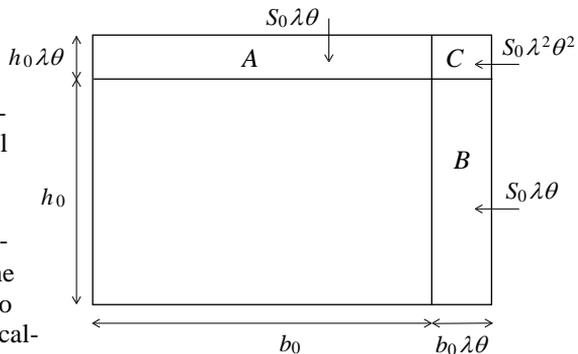
Dilatazione termica

QUESITI E PROBLEMI

- 1 Il coefficiente termico di dilatazione lineare viene definito per i solidi, ma non per i fluidi (liquidi e gas). Per quale ragione?
- 2 Se, in un termometro a mercurio, il mercurio e il vetro si comportassero, rispetto alla dilatazione termica, esattamente nello stesso modo, il termometro non potrebbe funzionare (*vero/falso*).
- 3 Il coefficiente termico λ di dilatazione lineare dell'acciaio vale $1,2 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Di quanto deve aumentare la temperatura di un filo d'acciaio, avente a $0 \text{ } ^\circ\text{C}$ lunghezza $L_0 = 1 \text{ m}$, per allungarsi di 1 mm ?
- 4 Due sbarre dello stesso materiale hanno uguale lunghezza ma diversa temperatura. Se subiscono entrambe una stessa variazione di temperatura, quale delle due subirà un allungamento maggiore? La più fredda o la più calda?
- 5 Se una piastra forata viene riscaldata, il diametro del foro aumenta o diminuisce?
- 6 Alla temperatura di $0 \text{ } ^\circ\text{C}$ un rettangolo ha base b_0 e altezza h_0 . Con riferimento a un processo di riscaldamento fino a temperatura θ , e alla conseguente dilatazione termica, si chiarisca che cosa rappresentano le grandezze $2\lambda b_0 h_0 \theta$ e $b_0 h_0 \lambda^2 \theta^2$.
- 7 Una piastra metallica isotropa, per la quale il coefficiente di dilatazione termica lineare è $\lambda = 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, ha la forma di un quadrato, con lato $L_0 = 1 \text{ m}$ a $0 \text{ } ^\circ\text{C}$. Quale sarà, per un aumento di temperatura di $100 \text{ } ^\circ\text{C}$, l'aumento *effettivo* dell'area della piastra? A quanto ammonta l'errore che si commette calcolando l'aumento dell'area del quadrato con la formula $S - S_0 = 2\lambda S_0 \theta$?
- 8 Alla temperatura di $0 \text{ } ^\circ\text{C}$ un cubo metallico isotropo, per il quale il coefficiente di dilatazione termica lineare è $\lambda = 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, ha lato $L_0 = 1 \text{ m}$. Quale sarà, per un aumento di temperatura di $100 \text{ } ^\circ\text{C}$, l'aumento *effettivo* del volume? A quanto ammonta l'errore che si commette calcolando l'aumento del volume con la formula $V - V_0 = 3\lambda V_0 \theta$?
- 9 Il volume di un solido isotropo K aumenta da 8000 a 8360 cm^3 a seguito di un riscaldamento da 0 a $150 \text{ } ^\circ\text{C}$. Indicati con A, B, C tre punti non allineati del solido in questione, si determini quanto valeva l'area del triangolo ABC a $0 \text{ } ^\circ\text{C}$, sapendo che a $150 \text{ } ^\circ\text{C}$ il valore di tale area è 52 cm^2 .

RISPOSTE

- 1 Le dilatazioni lineari e di superficie dei fluidi sono condizionate dalla dilatazione subita dal contenitore entro il quale i fluidi sono necessariamente confinati. Per una massa liquida, ad esempio, possiamo supporre che le variazioni del volume avvengano liberamente, ma è chiaro che, per un dato aumento del volume, l'aumento dell'altezza è tanto maggiore quanto meno il contenitore si dilata in direzione orizzontale: e in ogni caso l'aumento percentuale delle lunghezze sarà *diverso* nelle diverse direzioni. Per un gas, anche le variazioni di volume, oltre a quelle lineari e di superficie, sono legate alla dilatazione del contenitore, essendo questo necessariamente chiuso e completamente riempito dal gas: ma se vogliamo studiare le variazioni di volume di origine puramente termica, dobbiamo considerare processi di riscaldamento *sotto pressione costante* (il contenitore dovrà perciò essere chiuso da un pistone mobile sul quale grava un carico costante, in modo che le variazioni di volume dal gas dipendano solo dalle variazioni della temperatura, non da variazioni della pressione).
- 2 Vero. Il mercurio non sarebbe costretto a risalire nel capillare di vetro per potersi dilatare: al variare della temperatura, l'indicazione del termometro resterebbe pertanto sempre la stessa.
- 3 L'allungamento ΔL subito dal filo quando la sua temperatura subisce l'incremento $\Delta\theta$ è $\Delta L = \lambda L_0 \Delta\theta$. Posto $\Delta L = 10^{-3}$ m, $\lambda = 1,2 \times 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, $L_0 = 1$ m, si ottiene $\Delta\theta = 83,3 \text{ }^\circ\text{C}$.
- 4 La più fredda. A pari temperatura questa sbarra avrebbe lunghezza maggiore dell'altra, in particolare avrebbe lunghezza maggiore allo zero Celsius: essendo allora, per la sbarra più fredda, L_0 maggiore e λ uguale, per una stessa variazione $\Delta\theta$ della temperatura sarà più grande l'allungamento $\Delta L = \lambda L_0 \Delta\theta$.
- 5 Aumenta, esattamente nello stesso rapporto in cui aumenta (se il materiale è isotropo) ogni altra lunghezza nell'ambito della piastra: lo spessore, i lati, la distanza tra due punti, la circonferenza del foro, ecc. In caso contrario la forma della piastra risulterebbe alterata, cosa che invece non si verifica: la dilatazione termica di un solido isotropo è come un ingrandimento fotografico.
- 6 La grandezza $2\lambda b_0 h_0 \theta$ corrisponde all'area complessiva di due rettangoli: il rettangolo A (fig. 2), di base b_0 e altezza $h - h_0 = h_0 \lambda \theta$, rappresenta la variazione che subirebbe il rettangolo di partenza se, col riscal-



damento da 0 a θ , aumentasse solo l'altezza; il rettangolo B , di base $b - b_0 = b_0 \lambda \theta$ e altezza h , rappresenta analogamente la variazione che subirebbe il rettangolo di partenza se aumentasse solo la base. Il termine $b_0 h_0 \lambda^2 \theta^2$ è l'area di un rettangolo C di base $b - b_0$ e altezza $h - h_0$. L'area complessiva dei rettangoli A , B e C , sommata all'area del rettangolo di partenza, dà l'area del rettangolo finale (base b e altezza h).

- 7 Il quadrato finale è costituito dal quadrato iniziale + una striscia rettangolare di base 1 m e altezza 1 mm + una striscia rettangolare di base 1 mm e altezza 1 m + un quadratino di lato 1 mm. L'area effettiva del quadrato finale è pertanto $1 \text{ m}^2 + 1000 \text{ mm}^2 + 1000 \text{ mm}^2 + 1 \text{ mm}^2 = 1\,002\,001 \text{ mm}^2$. Scrivendo $S - S_0 = 2\lambda S_0 \theta$, cioè $S = S_0(1 + 2\lambda \theta)$, si trascura l'area del quadratino, si trascura quindi 1 mm^2 su oltre un milione.

- 8 Il cubo finale sarà costituito (fig. 3, dove chiaramente le proporzioni non sono rispettate) da un cubo di lato 1 m (il cubo iniziale) + tre «lastre» quadrate (di lato 1 m e spessore 1 mm) + 3 «sbarre» (di lunghezza 1 m e sezione quadrata di lato 1 mm) + un cubetto di lato 1 mm. Il volume del cubo finale sarà pertanto

$$V = (10^9 + 3 \times 10^6 + 3 \times 10^3 + 1) \text{ mm}^3.$$

Se scriviamo $V - V_0 = 3\lambda V_0 \theta$ trascuriamo il volume delle tre sbarre e del cubetto, quindi si trascurano 3001 mm^3 su un totale di $1\,003\,003\,001$, con un errore inferiore a 3 su un milione.

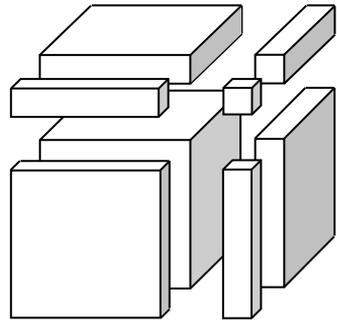


Fig. 3

- 9 Il coefficiente di dilatazione è $3\lambda = (V - V_0) / V_0 \theta = (8360 - 8000) \text{ mm}^3 / (8000 \text{ mm}^3 \times 150 \text{ }^\circ\text{C}) = 3 \times 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. Perciò $\lambda = 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, e quindi dalla $S = S_0(1 + 2\lambda \theta)$ si trae $52 \text{ cm}^2 = S_0(1 + 2 \times 10^{-4} \times 150) = 1,03 S_0$.

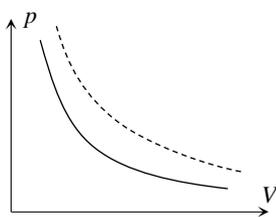
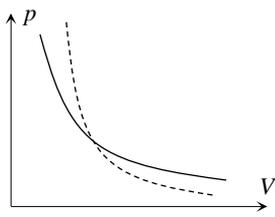
Risulta in definitiva

$$S_0 = (52 / 1,03) \text{ cm}^2 = 50,5 \text{ cm}^2.$$

Capitolo 3

Gas perfetto e gas reali

QUESITI E PROBLEMI

- 1 Non tutte le trasformazioni di un gas si prestano a essere rappresentate in un diagramma di stato: si chiarisca la questione.
- 2 Si spieghi quali, tra le trasformazioni seguenti, sono sicuramente schematizzabili come reversibili: isoterma, isobara, isocora, adiabatica.
- 3 Specificare quanti grammi corrispondono a una mole di idrogeno, di ossigeno, di acqua, di ammoniaca (NH_3), di anidride carbonica (CO_2).
- 4 Le due curve isoterme della fig. 8 si riferiscono rispettivamente al gas perfetto *A* (curva a tratto continuo), e al gas perfetto *B* (curva tratteggiata). Si spieghi se è possibile stabilire per quale dei due gas la temperatura è più elevata.
- 5 Nel diagramma pressione-volume della fig. 9 le due linee rappresentano rispettivamente una trasformazione isoterma e una trasformazione adiabatica reversibile di un gas perfetto. Quale delle due è l'adiabatica?
- 6 Un gas perfetto evolve in modo reversibile subendo prima un'espansione isoterma, poi un raffreddamento isobaro, poi una compressione adiabatica, infine un raffreddamento isobaro, tornando in definitiva nello stato iniziale. È possibile?
- 7 Un gas perfetto evolve reversibilmente subendo prima una compressione isoterma, poi un raffreddamento isobaro, poi un raffreddamento isocoro, infine un'espansione adiabatica. È possibile che lo stato finale coincida con quello iniziale?
- 8 Qual è il volume di una mole di gas perfetto a temperatura e pressione standard (0°C , 1 atm)?
- 9 Determinare la relazione tra i volumi di ossigeno e di idrogeno (pressione e temperatura uguali per i due gas) che prendono parte alla reazione di formazione dell'acqua.
- 10 Determinare quanti litri di idrogeno e quanti di ossigeno si combinano, a 0°C e 1 atm, per formare 54 g d'acqua.

- 11 Quante molecole sono contenute in 1 cm^3 d'aria a 0°C e 1 atm ? E in 1 cm^3 di anidride carbonica?
- 12 La tecnica moderna consente di produrre un vuoto estremamente spinto: la pressione residua è dell'ordine del milionesimo di miliardesimo di mmHg. Quante molecole ci sono ancora, in tali condizioni, in 1 cm^3 d'aria alle normali temperature? Ci si limiti a valutare l'ordine di grandezza.
- 13 Come varia la distanza media tra molecole di un gas perfetto se la temperatura assoluta raddoppia e la pressione aumenta di 16 volte?
- 14 Quante molecole ci sono in una goccia d'acqua del peso di $0,125 \text{ g}$?
- 15 Determinare la massa di una molecola di anidride carbonica.
- 16 Dalla dissociazione di x litri di ammoniaca ($2\text{NH}_3 = \text{N}_2 + 3\text{H}_2$) si sono ottenuti 20 litri di azoto e y litri di idrogeno. Sapendo che per i tre gas sono uguali pressione e temperatura, determinare x e y .
- 17 In termini di pressione e volume, l'equazione di una trasformazione adiabatica reversibile è, per un gas perfetto, $pV^\gamma = \text{cost.}$, dove γ è il cosiddetto coefficiente adiabatico. Si scrivano le analoghe equazioni di trasformazione in termini di temperatura e volume e in termini di pressione e temperatura.
- 18 Sotto quali condizioni l'equazione di Van der Waals si riduce all'equazione del gas perfetto?
- 19 Si chiarisca se, a parità di condizioni finali di pressione e temperatura, entrano in una stessa bombola più molecole di gas perfetto o più molecole di gas reale.

- 20 Cinque moli di gas perfetto subiscono la trasformazione rappresentata in fig.10, passando dallo stato 1 allo stato 2, in corrispondenza del quale la pressione è $p_2 = p_1/3$ e il volume è $V_2 = 3V_1$. Determinare la più elevata temperatura raggiunta dal gas durante la trasformazione.

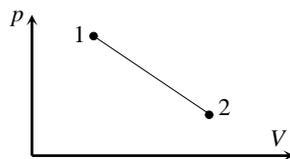


Fig. 10

- 21 Un contenitore cilindro è diviso in tre scomparti (fig.11) tramite due pistoni adiabatici che possono spostarsi senza attrito. Le tre sezioni del cilindro sono riempite con gas ideale: inizialmente le temperature nei tre scomparti sono uguali e i volumi sono rispettivamente V , $2V$ e $3V$. Determinare come cambia in percentuale il valore dei tre volumi se la temperatura Kelvin nella sezione intermedia viene aumentata del 60% , mentre la temperatura delle altre due sezioni viene mantenuta costante.

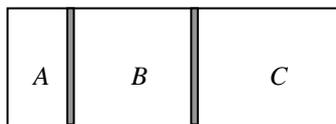


Fig. 11

RISPOSTE

- 1 In un diagramma di stato, un punto definisce un ben preciso valore della pressione e della temperatura: perciò, solo quando pressione e temperatura sono univocamente definite nell'ambito della massa gassosa, quando cioè il sistema è in uno stato di equilibrio, è possibile descriverne le condizioni fisiche mediante punti in un diagramma di stato. Le trasformazioni rappresentabili in un diagramma mediante linee sono le trasformazioni reversibili, puramente ideali, costituite da una successione continua di stati di equilibrio; ed anche le trasformazioni reali – denominate a volte *quasistatiche* – che si ritiene di poter schematizzare come reversibili.
- 2 L'isoterma e l'isobara: se si afferma che la temperatura o la pressione si mantengono costanti durante l'intera trasformazione, è implicito che temperatura e pressione sono in ogni istante univocamente definite nell'ambito del sistema, il quale quindi si trova sempre in uno stato di equilibrio. Il fatto invece che sia costante il volume (trasformazione isocora) o che non si verificano scambi di calore (trasformazione adiabatica) non implica in alcun modo che la trasformazione sia così lenta da poter essere schematizzata come successione di stati di equilibrio.
- 3 Una molecola di idrogeno (H_2) pesa il doppio di un atomo di idrogeno: perciò una mole di idrogeno pesa 2 g.
 Una molecola di ossigeno (O_2) pesa $2 \times 16 = 32$ volte più dell'atomo di idrogeno, perciò una mole di ossigeno pesa 32 g.
 Una molecola di acqua (H_2O) pesa quanto $(2 \times 1) + 16 = 18$ atomi di idrogeno, perciò una mole d'acqua pesa 18 g.
 Una molecola di ammoniaca pesa quanto $14 + (3 \times 1) = 17$ atomi di idrogeno, perciò una mole d'ammoniaca pesa 17 g.
 Una molecola di anidride carbonica pesa quanto $12 + (2 \times 16) = 44$ atomi d'idrogeno, perciò una mole d'anidride carbonica pesa 44 g.
- 4 Per il gas B il volume è più grande a parità di pressione: il prodotto pV (costante per ipotesi per entrambi i gas, trattandosi di curve isoterme) è quindi più grande per il gas B . Dato che, per un gas perfetto, $pV = nRT$, nel gas B è più grande il numero n di moli, oppure la temperatura T , oppure entrambi. I dati non permettono di stabilire quale dei due gas sia più caldo.
- 5 L'adiabatica è la linea tratteggiata, che nel punto di intersezione presenta maggiore pendenza: se infatti il volume di un gas viene fatto diminuire senza una contemporanea sottrazione di calore, la sua temperatura aumenta^[1], e quindi il punto che ne rappresenta lo stato fisico in un diagramma

¹ Si supponga che il gas sia contenuto entro un contenitore cilindrico chiuso da un pistone mobile: se il pistone si sposta verso il gas, le molecole che colpiscono il pistone rimbalzano indietro con energia cinetica di traslazione maggiorata.

p, V si sposta su isoterme via via «più calde» (più staccate dagli assi coordinati). La risposta varrebbe ovviamente anche nel caso di un gas reale.

- 6 Sì, come si riconosce subito dalla rappresentazione grafica del processo nel piano p, V . Si vede in fig. 12 che la linea $3 \rightarrow 4$ (riscaldamento adiabatico) deve in questo caso attraversare la linea $1 \rightarrow 2$ (espansione isoterma).

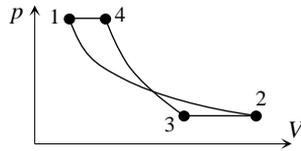


Fig. 12

- 7 No, è impossibile. Dopo la prima trasformazione, che per ipotesi lascia invariata la temperatura, il gas si sposta verso temperature inferiori sia con la seconda che con la terza trasformazione. A questo punto non è possibile ritornare allo stato iniziale con un'espansione adiabatica, che implica un ulteriore raffreddamento^[2]. In fig. 13 sono state tratteggiate le curve isoterme relative allo stato 4, raggiunto dal gas col raffreddamento isocoro, e allo stato finale 5.

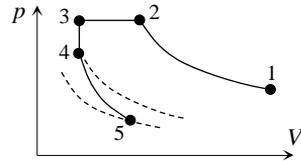


Fig. 13

- 8 Il volume di un gas perfetto è $V = nRT/p$. Posto quindi $n = 1$ mol, $R = 0,0821 \ell \cdot \text{atm}/(\text{mol} \cdot \text{K})$, $T = 273$ K, $p = 1$ atm, si ricava $V = 22,4 \ell$.
- 9 Nella molecola d'acqua sono presenti due atomi di idrogeno e uno di ossigeno. Sia la molecola di ossigeno che la molecola di idrogeno sono biatomiche: per ogni molecola di ossigeno dovranno quindi intervenire nella reazione due molecole di idrogeno, e per ogni mole di ossigeno ($6,02 \times 10^{23}$ molecole) due di idrogeno. Dato che, per l'equazione del gas perfetto ($pV = nRT$), a parità di pressione e temperatura c'è proporzionalità tra numero di moli e volume, il volume di idrogeno sarà doppio rispetto al volume di ossigeno.
- 10 54 g d'acqua corrispondono a 3 moli (una molecola di H_2O pesa 18 volte più di un atomo di idrogeno, perciò una mole d'acqua pesa 18 g). Per formare 3 molecole d'acqua occorrono 6 atomi d'idrogeno (3 molecole) e 3 atomi d'ossigeno (1,5 molecole): per formare 3 moli d'acqua occorrono allora 3 moli di idrogeno e 1,5 di ossigeno. Dato che, a 0°C e 1 atm, una mole di gas (perfetto) ha un volume di $22,4 \ell$, si deduce che il volume di idrogeno è $67,2 \ell$, e il volume di ossigeno $33,6 \ell$.
- 11 Nelle condizioni indicate di pressione e temperatura, $6,02 \times 10^{23}$ molecole (una mole) occupano un volume di $22,4 \times 10^3 \text{ cm}^3$. Il numero di molecole in 1 cm^3 sarà dunque, sia nel caso dell'aria che nel caso dell'anidride carbonica o di qualsiasi altro gas (perfetto), $6,02 \times 10^{23} / (22,4 \times 10^3) = 2,69 \times 10^{19}$ (26,9 miliardi di miliardi).

² Urtando contro il pistone in movimento le molecole perdono velocità.

- 12 La pressione passa da circa 10^3 mmHg a circa 10^{-15} mmHg. Nello stesso rapporto (10^{18}) diminuirà il numero di moli e quindi anche di molecole (siamo cioè nell'ordine delle 30 molecole a cm^3).
- 13 In base all'equazione del gas perfetto, $pV = nRT$, il volume del gas diventa 8 volte più piccolo, perciò la distanza media tra molecole risulta dimezzata³.
- 14 Una mole d'acqua (un numero di Avogadro di molecole) pesa 18 g. La risposta è quindi $[(6,02 \times 10^{23}/18) \text{ molecole/g}] \times 0,125 \text{ g} = 4,18 \times 10^{21}$ molecole.
- 15 La massa di una mole di anidride carbonica (CO_2) è 44 g. Perciò la massa di una molecola è $44 \text{ g} / (6,02 \times 10^{23}) = 7,31 \times 10^{-23} \text{ g}$.
- 16 A pari condizioni di pressione e temperatura, il rapporto tra i volumi è uguale al rapporto tra il numero di moli, e quindi anche al rapporto tra numero di molecole che prendono parte alla reazione. Sarà pertanto $x = 40$ litri e $y = 60$ litri.
- 17 Tenuto conto che per un gas perfetto è $p = nRT/V$, sostituendo nella $pV^\gamma = \text{cost.}$ si ottiene $TV^{\gamma-1} = \text{cost.}$ (naturalmente tale costante ha diverso valore numerico e diverse dimensioni fisiche rispetto a quella dell'equazione precedente). In modo del tutto analogo, ponendo $V = nRT/p$ nella $pV^\gamma = \text{cost.}$ si ottiene $p^{1-\gamma}T^\gamma = \text{cost.}$
- 18 Quando la pressione interna (o «pressione di coesione») n^2A/V^2 diventa trascurabile rispetto alla pressione esterna p (la pressione esercitata sul gas, o dal gas), e quando il termine nB (volume del gas sotto una pressione infinita) diventa trascurabile rispetto al volume V occupato dal gas. Quanto più un gas è rarefatto e quanto più è caldo, tanto più piccolo è l'errore che si commette schematizzandolo come gas perfetto.
- 19 A parità di numero di molecole, di volume e di temperatura la pressione esercitata da un gas reale è inferiore. Per portarla al valore della pressione esercitata dal gas perfetto occorre introdurre altro gas: a parità quindi di volume e di temperatura, nella bombola entrano più molecole di gas reale.
- 20 La situazione si presenta come in fig.14: il prodotto pV è uguale nello stato iniziale e nello stato finale, perciò sarà uguale nei due stati anche la temperatura: il punto 1 e il punto 2 si trovano cioè su una stessa iperbole equilatera, rappresentativa di una trasformazione isoterma. La scala di rappre-

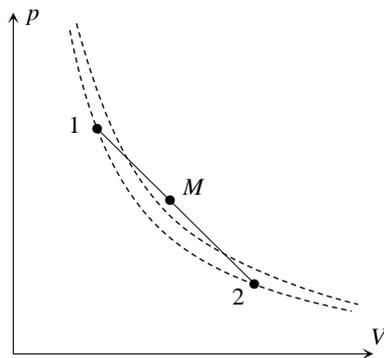


Fig. 14

³ Se il volume di un cubo è 8 volte più piccolo, il lato è 2 volte più piccolo.

sentazione può essere scelta in modo che la figura risulti simmetrica rispetto alla bisettrice dell'angolo tra i due assi: è chiaro allora che man mano che dal punto 1 ci spostiamo verso il punto M che divide in due parti uguali il segmento 1-2, la temperatura è sempre più alta perché ci portiamo su isoterme sempre più staccate dagli assi (isoterme cioè per le quali il volume è via via più grande a pari pressione). Quando poi dal punto M ci spostiamo verso il punto 2 la temperatura diminuisce fino a riprendere il valore iniziale. La temperatura massima si verifica quindi nello stato M , in corrispondenza del quale la pressione è $p^* = (2/3)p_1$ e il volume è $V^* = 2V_1$. La corrispondente temperatura è

$$T^* = p^*V^*/nR = (4/3)p_1V_1/nR = (4/3)T_1.$$

Altra impostazione, più matematica. In termini di pressione e volume, l'equazione della trasformazione è $p = p_1 - k(V - V_1)$. Trattandosi di un gas perfetto, possiamo scrivere nRT/V anziché p , ottenendo

$T = (p_1V - kV^2 + kV_1V)/nR$. Uguagliamo ora a zero la derivata della temperatura rispetto al volume: $dT/dV = (p_1 - 2kV + kV_1)/nR = 0$. La soluzione di tale equazione nell'incognita V è $V^* = (p_1/2k) + V_1/2$. Essendo $k = (p_1 - p_2)/(V_2 - V_1) = (2/3)p_1/2V_1 = p_1/3V_1$, si ottiene $V^* = 2V_1$. Per tale valore del volume, quindi, la temperatura presenta o un massimo oppure un minimo: si tratta in realtà di un massimo, perché la derivata seconda d^2T/dV^2 ha il valore costante negativo $-2k/nR$.

- 21 Valendo per i tre gas la $pV = nRT$ (con T inizialmente uguale per i tre gas) e dovendo essere uguali all'equilibrio le tre pressioni, deve essere $n_B = 2n_A$ e $n_C = 3n_A$. Nella nuova situazione di equilibrio, in cui la temperatura cambia per ipotesi solo nello scomparto centrale, sarà pertanto rispettivamente

$$p'V'_A = nRT \text{ nella sezione } A,$$

$$p'V'_B = 2nR \cdot 1,6T \text{ nella sezione } B,$$

$$p'V'_C = 3nRT \text{ nella sezione } C.$$

Dividendo membro a membro la seconda e la terza per la prima si ottiene rispettivamente $V'_B = 3,2V'_A$ e $V'_C = 3V'_A$. Dovendo essere $V'_A + V'_B + V'_C = 7,2V'_A = 6V$, risulta $V'_A = 0,833V$ (valore iniziale V , diminuzione del 16,7%), e quindi $V'_B = 3,2 \times 0,833V = 2,67V$ (volume iniziale $2V$, aumento del 33,5%), e $V'_C = 3 \times 0,833V = 2,50V$ (volume iniziale $3V$, diminuzione del 16,7%).

Capitolo 4

Teoria cinetica dei gas

QUESITI E PROBLEMI

- 1 Se sappiamo che il gas perfetto A è più caldo del gas perfetto B , possiamo dedurre che le molecole di A hanno, in media, un'energia cinetica superiore a quella delle molecole di B (*vero/falso*).
- 2 In un sistema di 5 molecole, le velocità, espresse in m/s, sono a un dato istante rispettivamente 19,2 361 66,1 1030 885. Si verifichi che il quadrato del valore medio della velocità è minore del valore medio dei quadrati.
- 3 Si calcolino:
(a) Il valore quadratico medio dei primi cinque numeri interi,
(b) il valore quadratico medio nell'insieme di tutti i numeri compresi nell'intervallo tra 1 e 5.
- 4 Le molecole del sistema A hanno una velocità media superiore a quella delle molecole del sistema B , ma una velocità quadratica media inferiore. È possibile?
- 5 La velocità quadratica media delle molecole di un gas perfetto dipende unicamente dalla temperatura (*vero/falso*).
- 6 Che relazione c'è, nella distribuzione di Maxwell delle velocità molecolari, tra velocità quadratica media, velocità media e velocità più probabile?
- 7 Si determini la velocità quadratica media delle molecole di ossigeno, di azoto, di anidride carbonica e di vapore d'acqua in una massa d'aria a 20 °C e a pressione atmosferica.
- 8 Supponiamo che l'energia cinetica di traslazione del moto di agitazione termica delle molecole di un certo quantitativo di azoto a 20 °C possa venire convertita integralmente nell'energia cinetica di un moto macroscopico di traslazione del gas. Quale sarebbe la velocità di tale moto di traslazione?
- 9 L'energia cinetica media delle molecole di un gas perfetto biatomico a temperatura 27 °C è uguale all'energia cinetica media delle molecole di un gas perfetto tetraatomico a temperatura incognita. Si determini tale temperatura.
- 10 (a) Quanta energia cinetica compete, in media, al moto di rotazione di una molecola di ossigeno a temperatura ambiente (300 K)?

(b) Si stimi l'ordine di grandezza della velocità di rotazione della molecola, schematizzata come costituita da due punti materiali distanti $d = 1,2 \times 10^{-10}$ m l'uno dall'altro.

- 11 Ponendo due corpi a contatto, l'energia cinetica di traslazione del moto termico si sposta sempre dal corpo in cui ce n'è mediamente di più al corpo in cui ce n'è mediamente di meno (*vero/falso*).
- 12 Le velocità di un insieme di molte molecole triatomiche di massa m sono uniformemente distribuite tra 0 e v_{\max} , e sono quindi tutte ugualmente probabili. Calcolare la velocità media e l'energia cinetica media delle molecole.
- 13 Il grafico sottostante (fig.5) rappresenta tre distribuzioni di Maxwell delle velocità molecolari di un gas perfetto. È possibile che le tre curve si riferiscano tutte a un unico tipo di gas? È possibile che si riferiscano a tre gas diversi alla stessa temperatura?

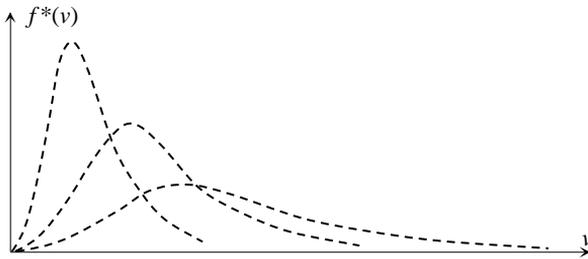


Fig.5

- 14 Una mole di elio (massa $M = 4$ g/mol, monoatomico) viene iniettata in un recipiente adiabatico di volume $V = 15$ l. Le molecole, selezionate in base alla velocità, entrano nel recipiente con velocità variabili tra 0 e $v_{\max} = 1000$ m/s, con densità di probabilità che cresce linearmente in funzione di v a partire da zero.
 - (a) Esprimere in funzione di v il numero di molecole che entrano nel recipiente con velocità compresa tra zero e v .
 - (b) Spiegare se dobbiamo aspettarci che, nel recipiente, la distribuzione delle velocità resti quella iniziale.
 - (c) Calcolare la temperatura e la pressione del gas all'equilibrio.

RISPOSTE

- 1 Falso: in A le molecole hanno sicuramente in media una maggiore energia cinetica di *traslazione*, ma se A è un gas monoatomico le sue molecole hanno solo energia cinetica di traslazione, mentre quelle di B potrebbero avere anche energia cinetica di rotazione (e, per temperature elevate, di vibrazione), e complessivamente potrebbero quindi avere un'energia cinetica superiore.
- 2 Il quadrato del valore medio è 223030, il valore medio dei quadrati è 395837.

- 3 (a) $N_{qm} = \sqrt{(1 + 2^2 + 3^2 + 4^2 + 5^2)/5} = 3,317$.
 (b) Dobbiamo integrare la funzione $y = x^2$ tra $x = 1$ e $x = 5$, dividere poi per l'ampiezza dell'intervallo di integrazione ($5 - 1 = 4$) ed estrarre infine la radice quadrata:

$$N_{qm} = \sqrt{(1/4) \int_1^5 x^2 dx} = \sqrt{(1/4) [x^3/3]_1^5} = 3,215.$$

- 4 Sì, è possibile: salvo il fatto che il valore quadratico medio non può mai essere inferiore al valore medio, non c'è nessuna relazione di carattere generale tra i due valori. Supponiamo ad esempio che in A le velocità siano tutte uguali a 3 m/s: in tal caso, sia il valore medio che il valore quadratico medio sono chiaramente uguali a 3 m/s. Se, in B , i valori delle velocità in m/s fossero 1, 2, 3, 5, il valore medio sarebbe 2,75, *inferiore* al precedente valore medio, ma il valore quadratico medio sarebbe 3,12, *superiore* al precedente.

Osservazione. In condizioni di equilibrio, le velocità delle molecole di un quantitativo macroscopico di gas perfetto (*molte* molecole) sono distribuite secondo una legge ben precisa (distribuzione di Maxwell): in tal caso, anche tra velocità media e velocità quadratica media c'è una ben precisa corrispondenza (vedi domanda 6).

- 5 Falso. Per un gas perfetto (in pratica, per un qualsiasi gas reale, purché sufficientemente rarefatto) la velocità quadratica media delle molecole è legata alla temperatura Kelvin dalla relazione $v_{qm} = \sqrt{3kT/m}$, dove k è la costante di Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23}$ J/K): la velocità quadratica media dipende quindi anche dalla massa delle molecole. È l'energia cinetica media di traslazione ($3kT/2$) che dipende esclusivamente dalla temperatura.
- 6 La velocità quadratica media è più grande di circa il 10% (un po' meno) della velocità media, la quale è a sua volta più grande di circa il 10% (un po' più) della velocità più probabile^[1].

¹ $v_{qm} = v_m \sqrt{3\pi/8}$ ($= 1,08 v_m$), $v_m = v_p 2/\sqrt{\pi}$ ($= 1,13 v_p$), $v_{qm} = v_p \sqrt{3/2}$ ($= 1,22 v_p$).

- 7 Il fatto che l'aria si trovi a pressione e temperatura normali ci autorizza a schematizzarla come gas perfetto. La velocità quadratica media è in tal caso $v_{qm} = \sqrt{3kT/m}$, con $k = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$, $T = (20 + 273) \text{ K} = 293 \text{ K}$.
 La massa m di una molecola corrisponde al rapporto M/N_0 tra la massa di una mole e il numero di Avogadro. Per l'ossigeno (O_2) la massa molare è $M = 32 \text{ g}$, per l'azoto (N_2) è $M = 28 \text{ g}$, per l'anidride carbonica (CO_2) è $M = 44 \text{ g}$, per l'acqua (H_2O) è $M = 18 \text{ g}$. Ne risulta che la velocità quadratica media è rispettivamente 478 m/s , 511 m/s , 408 m/s , 637 m/s .
- 8 La velocità del moto macroscopico di traslazione, uguale per tutte le molecole, sarebbe uguale alla velocità quadratica media del moto di agitazione termica: nel caso specifico, 511 m/s (vedi risposta precedente). Il gas si sposterebbe alla velocità di $511 \text{ m/s} = 1840 \text{ km/h}$.
- 9 Ai fini del valore complessivo dell'energia cinetica delle molecole, il minor numero di gradi di libertà del gas biatomico (5 contro 6, trascurando, data la modesta temperatura, le vibrazioni interne della molecola) deve essere compensato da un maggior valore dell'energia cinetica spettante ad ogni grado di libertà, e quindi da un maggior valore della temperatura. Precisamente, occorre che la temperatura assoluta T' del gas biatomico sia maggiore della temperatura assoluta T'' del gas tetraatomico nel rapporto 6 a 5, cosicché risulti $5kT'/2 = 6kT''/2$. Essendo $T' = (27+273) \text{ K} = 300 \text{ K}$, sarà $T'' = (5/6)T' = 250 \text{ K}$, che corrispondono a -23°C .
- 10 (a) Secondo il principio di equipartizione dell'energia, a ogni molecola (di gas perfetto) spetta in media un'energia cinetica $kT/2$ per ogni grado di libertà, e cioè per ogni modo indipendente di accumulazione dell'energia cinetica (k è la costante di Boltzmann, T è la temperatura assoluta). Una molecola di ossigeno, biatomica e perciò schematicamente costituita da due punti materiali, può accumulare energia cinetica di rotazione ruotando in modo indipendente attorno a due assi, ortogonali tra loro e ortogonali alla retta che congiunge i due atomi, passanti dal centro di massa della molecola. Al moto di rotazione di una molecola di ossigeno spetta quindi complessivamente in media l'energia cinetica $2kT/2 = (1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K}) \times 300 \text{ K} = 4,14 \times 10^{-21} \text{ J}$.
 (b) L'energia cinetica di rotazione della molecola può essere espressa come $J(\omega^2)_m/2$ (dove J è il momento d'inerzia della molecola rispetto all'asse di rotazione), da cui $\omega_{qm} = \sqrt{2kT/J}$. Detta m la massa di un atomo di ossigeno, è $J = 2m(d/2)^2$. La massa di una molecola di ossigeno è uguale alla massa di una mole diviso il numero di Avogadro: $m = M/N_0 = (32 \text{ g/mol}) / (6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})$. La distanza d è $1,2 \times 10^{-10} \text{ m}$. Per il valore quadratico medio della velocità angolare si ottiene così $4,65 \times 10^{12} \text{ rad/s}$. L'ordine di grandezza della velocità media di rotazione è quindi mille miliardi di giri al secondo.
- 11 Falso. L'energia cinetica media di traslazione del moto di agitazione termica è uguale a $3kT/2$ solo per un gas perfetto: ha quindi in genere valore *diverso* per due corpi A e B in equilibrio termico, e cioè alla stessa tempe-

ratura. Se ora il corpo A , in cui l'energia cinetica di traslazione ha un valore medio più piccolo, viene leggermente riscaldato, in modo che l'energia cinetica di traslazione delle sue molecole rimanga inferiore a quella delle molecole di B , al contatto tra A e B si verificherà uno spostamento di energia cinetica di traslazione da A , dove ce n'è mediamente di meno, a B , dove ce n'è mediamente di più.

- 12 Dato che, per ipotesi, le molecole sono molte, possiamo schematizzare la situazione dicendo che la velocità delle molecole varia in modo continuo tra 0 e v_{\max} : il grafico che rappresenta, in funzione di v , il numero n di molecole aventi velocità comprese tra zero e v ha dunque l'andamento lineare mostrato in fig. 6. La densità di probabilità $f^*(v) = (dn/dv)/N$ (dove N è il numero complessivo delle molecole) è quindi una costante: il suo valore è lo stesso per tutte le velocità. Dato che l'area totale sotto il grafico della densità di probabilità ha valore 1, nel nostro caso deve essere $f^* = 1/v_{\max}$. Allora il valore medio di v è

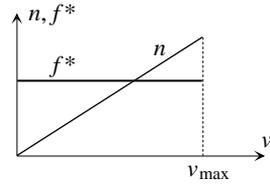


Fig. 6

$v_m = \int_0^{v_{\max}} v f^*(v) dv = \left(\int_0^{v_{\max}} v dv \right) / v_{\max} = v_{\max}/2$, e il valore medio di

v^2 è $(v^2)_m = \int_0^{v_{\max}} v^2 f^*(v) dv = \left(\int_0^{v_{\max}} v^2 dv \right) / v_{\max} = v_{\max}^2/3$.

L'energia cinetica di traslazione media è quindi $EC_{v/m} = (m/2)(v^2)_m = mv_{\max}^2/6$. Trattandosi di molecole triatomiche, i gradi di libertà nella rotazione sono tre come nella traslazione. Pertanto l'energia cinetica media è complessivamente $EC_m = 2EC_{v/m} = 2mv_{\max}^2/6 = mv_{\max}^2/3$.

- 13 Risposta affermativa a entrambe le domande. Potrebbe trattarsi di un unico tipo di gas a temperature diverse: al crescere della temperatura, la curva si schiaccia allargandosi verso le alte velocità (l'area sottesa vale in ogni caso 1). Oppure potrebbe trattarsi di tre gas diversi a una stessa temperatura: la curva è tanto più schiacciata, e allargata verso le alte velocità, quanto minore è la massa delle molecole (fig. 7).

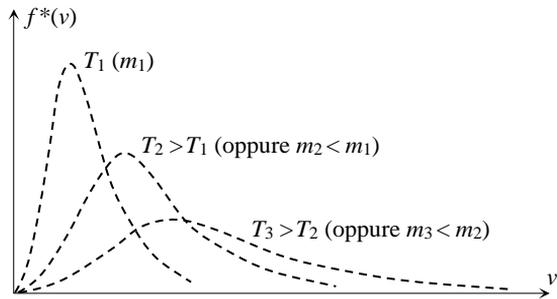


Fig. 7

- 14 (a) Per ipotesi è $f^*(v) = kv$ (fig. 8). Il valore della costante k è determinato dalla circostanza che l'area sottesa dal grafico, espressa da $kv_{\max}^2/2$, ha valore 1. Dunque è $k = 2/v_{\max}^2$ e $f^*(v) = kv = 2v/v_{\max}^2 = (2 \times 10^{-6} \text{ m}^{-2}\text{s}^2)v$.

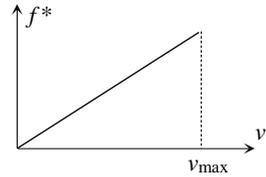


Fig. 8

Detto $n = n(v)$ il numero di molecole aventi velocità compresa tra zero e v , e indicato con N il numero complessivo delle molecole, la densità di probabilità è per definizione

$f^*(v) = (1/N) dn/dv$, per cui è $dn = Nf^*(v) dv$. Nel nostro caso

$N = 6,02 \times 10^{23}$ (una mole), ed è $f^*(v) = (2 \times 10^{-6} \text{ m}^{-2}\text{s}^2)v$, pertanto

$dn = (6,02 \times 10^{23} \times 2 \times 10^{-6} \text{ m}^{-2}\text{s}^2)v dv = (12,04 \times 10^{17} \text{ m}^{-2}\text{s}^2)v dv$. Ne consegue

$$n(v) = \int_0^v dn = (12,04 \times 10^{17} \text{ m}^{-2}\text{s}^2) v^2/2 = (6,02 \times 10^{17} \text{ m}^{-2}\text{s}^2) v^2.$$

Controllo: per $v = v_{\max} = 1000 \text{ m/s}$ si ottiene $n = 6,02 \times 10^{23}$, che è in effetti, per ipotesi, il numero complessivo delle molecole immesse.

(b) No, la distribuzione finale di equilibrio è la distribuzione di Maxwell.

(c) Resta invariata, nella distribuzione di equilibrio, l'energia cinetica media (gli urti delle molecole sono in media elastici, dunque senza variazione dell'energia cinetica complessiva): resta perciò invariata anche la velocità quadratica media. Nella condizione iniziale il valore medio del quadrato della velocità è

$$(v^2)_m = \int_0^{v_{\max}} v^2 f^*(v) dv, \text{ con } f^*(v) = 2v/v_{\max}^2, \text{ dunque}$$

$$(v^2)_m = \frac{2}{v_{\max}^2} \int_0^{v_{\max}} v^3 dv = v_{\max}^2/2. \text{ L'energia cinetica di traslazione è allora}$$

in media $EC_{t/m} = m(v^2)_m/2 = mv_{\max}^2/4$. In condizioni di equilibrio (le sole condizioni per le quali è possibile parlare in modo univoco di temperatura) è $EC_{t/m} = 3k_B T/2$ (con k_B , costante di Boltzmann, uguale al rapporto tra la costante dei gas R e il numero N_0 di Avogadro): possiamo perciò dedurre che è

$$T = 2EC_{t/m}/(3k_B) = \frac{m v_{\max}^2}{6 k_B} = \frac{(M/N_0) v_{\max}^2}{6 R/N_0}, \text{ dove } M \text{ è la massa di una}$$

$$\text{mole. Pertanto } T = \frac{M v_{\max}^2}{6 R} = \frac{(4 \times 10^{-3}) \times (10^3)^2}{6 \times 8,31} \text{ K} = 80,2 \text{ K}.$$

Se, nonostante il basso valore della temperatura, proviamo a usare il modello del gas perfetto, otteniamo che la pressione è

$$p = nRT/V = (1 \text{ mol}) \times [8,31 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})] \times (80,2 \text{ K}) / (15 \times 10^{-3} \text{ m}^3) = 4,44 \times 10^4 \text{ Pa}.$$

Si tratta in effetti di una pressione molto bassa, inferiore alla metà della pressione atmosferica ($\approx 10^5 \text{ Pa}$), per cui gli effetti della coesione e del co-volume sono senz'altro trascurabili anche a bassa temperatura.

Capitolo 5

Calori specifici

QUESITI E PROBLEMI

- 1 Si consideri un bicchiere di vetro: si spieghi se i concetti di capacità termica e di calore specifico possono essere riferiti (a) solo al bicchiere, (b) solo al vetro, (c) ad entrambi, (d) a nessuno dei due.
- 2 Un sistema 1, di capacità termica C_1 e temperatura $T_1 = 800$ K, entra in contatto con un sistema 2 di capacità termica $C_2 = 3C_1$ e temperatura $T_2 = 300$ K. Supponendo che l'unico scambio termico sia quello tra i due sistemi considerati, determinare la temperatura finale di equilibrio.
- 3 Miscelando identici quantitativi di acqua a 100°C e di acqua a 40°C , e supponendo che il sistema costituito dai due quantitativi sia termicamente isolato, dobbiamo aspettarci di ottenere acqua:
(a) a 70°C esatti, (b) a una temperatura leggermente diversa.
- 4 Un gas deve essere raffreddato di 15°C mediante sottrazione di calore. Stabilire se la quantità di calore da sottrarre al gas è maggiore operando a volume costante oppure operando sotto pressione costante.
- 5 In base alla teoria cinetica dei gas, il calore specifico a volume costante:
(a) è uguale per tutti i gas perfetti, (b) è uguale per tutti i gas perfetti la cui molecola contiene uno stesso numero di atomi, (c) dipende dal numero di atomi e dal peso della molecola del gas perfetto considerato.
- 6 Stabilire quante calorie occorrono per aumentare di 40°C sotto pressione costante la temperatura di 70 g di azoto e di 85 g di ammoniaca. Si supponga di operare su gas perfetti.
- 7 Un quantitativo di 10 g di idrogeno, inizialmente a 10°C , deve essere riscaldato a pressione costante fino a che il volume aumenta del 50%. Schematizzando l'idrogeno come gas perfetto,
(a) quanto calore occorre impegnare nell'operazione?
(b) di quanto aumenta complessivamente l'energia cinetica di traslazione delle molecole del gas?
(c) di quanto aumenta complessivamente l'energia cinetica delle molecole?
- 8 Un oggetto di ferro di peso 150 g e temperatura 500°C viene immerso in mezzo litro d'acqua a 16°C . Sapendo che il ferro ha calore specifico $c = 0,12$ cal/(g $\cdot^\circ\text{C}$), e supponendo che il sistema acqua + ferro sia termicamente isolato, si valuti la temperatura finale dell'acqua.

- 9 2 kg di ghiaccio a $-10\text{ }^\circ\text{C}$ vengono posti in acqua a $50\text{ }^\circ\text{C}$ sotto pressione di 1 atm. Determinare il quantitativo d'acqua, sapendo che la fusione di 1 g di ghiaccio ($c = 0,48\text{ cal/g}$) richiede la somministrazione di 80 cal, e che il sistema acqua + ghiaccio risulta in equilibrio dopo che l'80% del ghiaccio si è sciolto.
- 10 A seconda delle circostanze, il calore specifico di una stessa sostanza può assumere qualsiasi valore tra meno e più infinito, estremi inclusi (*vero/falso*).
- 11 Sulla base della teoria cinetica dei gas, si determini il calore specifico del vapore d'acqua a volume costante e a pressione costante.
- 12 Una massa gassosa è costituita da 5 moli di elio mescolate a 2 moli di idrogeno e a 3 moli di azoto. Posto che la temperatura sia abbastanza bassa da poter considerare le molecole come strutture rigide, si calcoli il calore molare a volume e a pressione costante della miscela nell'approssimazione del gas perfetto.
- 13 Un gas perfetto si trova nello stato definito dal punto A del diagramma di fig.1. Le curve del diagramma mostrano come varierebbe lo stato del gas in relazione a una espansione isoterma e a una espansione adiabatica reversibile, nell'ipotesi sia di gas monoatomico che di gas biatomico e triatomico. Quali sono le curve corrispondenti alle diverse trasformazioni?
- 14 Un certo quantitativo di elio (He), confinato in un cilindro metallico adiabatico chiuso da un pistone mobile, viene lasciato espandere lentamente fino a un volume dieci volte più grande. Lo stesso viene fatto con un certo quantitativo di azoto (N_2) e con un certo quantitativo di ammoniaca (NH_3), entrambi alla stessa temperatura iniziale dell'elio. Quale dei tre gas risulta più freddo dopo l'espansione? Si schematizzino i tre gas come ideali.
- 15 Una massa gassosa costituita da 5 moli di elio e 10 moli di ammoniaca subisce una compressione adiabatica reversibile. Nell'approssimazione del gas perfetto, si spieghi come varierebbero la pressione e la temperatura della miscela se il volume diminuisse di tre volte.
- 16 Si determini il calore molare di un gas perfetto monoatomico che si trasforma secondo l'equazione $p/V = \text{cost}$.
- 17 Si determini quanto calore occorre fornire a due moli di un gas perfetto triatomico che si trasforma secondo l'equazione $p^3V^2 = \text{cost}$. per aumentarne la temperatura di $10\text{ }^\circ\text{C}$.
- 18 Si determini quanto calore occorre fornire a cinque moli di un gas perfetto biatomico che subisce una trasformazione descritta dall'equazione $TV^{1/3} = \text{cost}$. per aumentarne la temperatura di $100\text{ }^\circ\text{C}$.

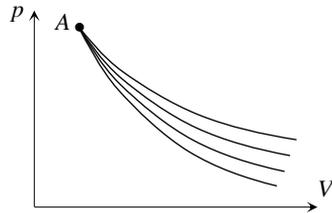


Fig. 1

- 19 Cinque moli di gas perfetto biatomico sono racchiuse in un recipiente cilindrico, chiuso superiormente da un pistone di massa M e area S .
- (a) Di quanto si scalda il gas se gli viene somministrato reversibilmente una quantità di calore q ?
- (b) Di quanto si sposta il pistone?
- (c) Quanto calore bisognerebbe somministrare al gas nell'unità di tempo, se vogliamo che il pistone si sposti con una determinata velocità costante v (molto piccola)?

RISPOSTE

- 1 La capacità termica è una proprietà dei corpi, il calore specifico una proprietà dei materiali. Il bicchiere ha una certa capacità termica, cioè è necessaria una data quantità di calore per riscaldarlo di un grado. Il vetro ha un certo calore specifico, cioè è necessaria una data quantità di calore per scaldare di un grado un grammo di vetro. La capacità termica del bicchiere è il prodotto della sua massa per il calore specifico del vetro.
- 2 Il calore ceduto dal sistema 1, più caldo, coincide col calore assorbito dal sistema 2, più freddo: pertanto, indicata con T^* la temperatura finale, deve essere $(800 \text{ K} - T^*) C_1 = (T^* - 300 \text{ K}) C_2$, vale a dire
- $$T^* = \frac{(800 \text{ K}) C_1 + (300 \text{ K}) C_2}{C_1 + C_2} = \frac{800 C_1 + 300 \times 3C_1}{4C_1} = 425 \text{ K}.$$
- La temperatura finale di equilibrio è la media delle temperature iniziali, «pesata» sulle rispettive capacità termiche.
- 3 Risposta (b), perché il calore specifico varia (in generale tende a crescere) con la temperatura. Nel particolare caso dell'acqua, il valore del calore specifico è minimo tra i 35 e i 40 °C, poi cresce costantemente con la temperatura: ne consegue che il calore che occorre sottrarre a un determinato quantitativo d'acqua per raffreddarlo da 100 a 70 °C è più grande del calore che occorre fornire allo stesso quantitativo d'acqua per scaldarlo da 40 a 70 °C. La temperatura finale del sistema sarà perciò un po' superiore a 70 °C.
- 4 A pressione costante, quindi con abbassamento del pistone mobile che chiude il recipiente (a causa della diminuzione del volume, la pressione esercitata dal gas resta costante nonostante il raffreddamento). In tali condizioni occorre sottrarre calore non solo per raffreddare il gas, ma anche per neutralizzare l'effetto di riscaldamento prodotto dall'abbassamento del pistone^[1].
- 5 Risposta (c): il calore specifico si ottiene infatti dal calore molare (uguale per tutti i gas perfetti monoatomici, per tutti i gas perfetti biatomici, per tutti i gas perfetti pluriatomici) dividendo per il peso di una mole (misura-

¹ Le molecole che colpiscono il pistone rimbalzano indietro con velocità maggiorata.

to in grammi dal numero che dà il peso di una molecola in rapporto all'atomo di idrogeno).

- 6 70 g di azoto (N_2 , peso molecolare 28) sono 2,5 moli di gas a molecola biatomica: il calore molare a pressione costante è $7R/2 = 3,5 \times 1,99 \text{ cal}/(\text{mol} \cdot \text{K}) = 6,96 \text{ cal}/(\text{mol} \cdot \text{K})$. 85 g di ammoniaca (NH_3 , peso molecolare 17) sono 5 moli di gas a molecola pluriatomica: il calore molare a pressione costante è $8R/2 = 4 \times 1,99 \text{ cal}/(\text{mol} \cdot \text{K}) = 7,96 \text{ cal}/(\text{mol} \cdot \text{K})$. La risposta è pertanto:

per l'azoto, $q = [6,96 \text{ cal}/(\text{mol} \cdot \text{K})] \times (2,5 \text{ mol}) \times 40 \text{ K} = 696 \text{ cal}$;

per l'ammoniaca, $q = [7,96 \text{ cal}/(\text{mol} \cdot \text{K})] \times (5 \text{ mol}) \times 40 \text{ K} = 1592 \text{ cal}$.

- 7 (a) $q = nC_p \Delta T$, con $n = (10 \text{ g})/(2 \text{ g/mol}) = 5 \text{ mol}$, $C_p = 3,5 R$. Per determinare ΔT , osserviamo che se la pressione di un gas perfetto resta costante e il volume aumenta del 50%, anche la temperatura assoluta aumenta nello stesso rapporto: l'aumento di T è quindi uguale alla metà di T , ed essendo all'inizio $T = 283 \text{ K}$ sarà $\Delta T = 0,5 \times 283 \text{ K} = 141,5 \text{ K}$. Pertanto $q = (5 \times 3,5 \times 8,31 \times 141,5) \text{ J} = 20,6 \text{ kJ}$.

(b) Per una mole di gas perfetto l'energia cinetica di traslazione delle molecole è complessivamente uguale a $(3/2)RT$. Nel nostro caso quindi l'aumento dell'energia cinetica di traslazione è uguale a

$n(3/2)R \Delta T = (5 \times 1,5 \times 8,31 \times 141,5) \text{ J} = 8,82 \text{ kJ}$.

(c) Trattandosi di gas biatomico a bassa temperatura, oltre ai tre gradi di libertà traslazionali le molecole hanno solo due gradi di libertà rotazionali (l'energia cinetica vibrazionale non compare): se ad ogni grado di libertà corrisponde in media la stessa energia cinetica (principio di equipartizione), l'aumento dell'energia cinetica complessiva è più grande dell'aumento della sola energia cinetica traslazionale nel rapporto 5:3. La risposta è quindi 14,7 kJ.

- 8 Dobbiamo scrivere che il calore ceduto dal ferro è uguale al calore assorbito dall'acqua. Detta θ la temperatura Celsius finale di equilibrio, sarà dunque: $[0,12 \text{ cal}/(\text{g} \cdot ^\circ\text{C})] \times (150 \text{ g}) \times (500^\circ\text{C} - \theta) = [1 \text{ cal}/(\text{g} \cdot ^\circ\text{C})] \times (500 \text{ g}) \times (\theta - 16^\circ\text{C})$, da cui si deduce $\theta = 32,8^\circ\text{C}$.

- 9 Il calore ceduto dall'acqua al ghiaccio dapprima riscalda il ghiaccio fino alla temperatura di fusione (0°C), e successivamente produce la fusione di una parte del ghiaccio: evidentemente, se a questo punto il processo si arresta è perché la temperatura dell'acqua è scesa a 0°C e nessuno scambio di calore tra acqua e ghiaccio è più possibile. Detta N la misura in grammi del quantitativo d'acqua iniziale, il bilancio energetico del processo è quindi:

$[0,48 \text{ cal}/(\text{g} \cdot ^\circ\text{C})] \times 2000 \text{ g} \times 10^\circ\text{C} + 80 \text{ (cal/g)} \times (0,8 \times 2000) \text{ g} = 1 [\text{cal}/(\text{g} \cdot ^\circ\text{C})] \times N \text{ g} \times 50^\circ\text{C}$. Si ottiene in tal modo $N = 2752$.

- 10 Vero. Se, in una trasformazione, viene fornito calore in quantità insufficiente a impedire che la temperatura diminuisca (si pensi a un gas che si espande), il calore fornito q e l'aumento di temperatura ΔT hanno segni

opposti, per cui il calore specifico (medio) $c = q/(m\Delta T)$ risulta negativo. Lo stesso accade se viene sottratto calore in quantità insufficiente a impedire il riscaldamento (si pensi alla compressione di un gas). Se invece il calore fornito o sottratto è precisamente quello che occorre per impedire che si verifichi una variazione di temperatura ($\Delta T = 0$), il calore specifico risulta rispettivamente uguale a più o meno infinito. Se infine si verifica una variazione di temperatura senza che venga scambiato calore, il calore specifico relativo alla trasformazione è zero.

- 11 Essendo la molecola d'acqua (H_2O) triatomica, il calore molare è $6R/2 = 3 \times 1,99 \text{ cal}/(\text{mol}\cdot\text{K}) = 5,97 \text{ cal}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ a volume costante, e $8R/2 = 4 \times 1,99 \text{ cal}/(\text{mol}\cdot\text{K}) = 7,96 \text{ cal}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ a pressione costante. Dividendo per il numero di grammi (18) contenuti in una mole d'acqua, si ottiene che il calore specifico è $0,332 \text{ cal}/(\text{g}\cdot\text{K})$ a volume costante, e $0,442 \text{ cal}/(\text{g}\cdot\text{K})$ a pressione costante. Tali valori teorici risultano di circa il 10% inferiori ai valori sperimentali.
- 12 Il calore molare a volume costante della miscela si ottiene dividendo il calore complessivamente ad essa fornito (calore fornito all'elio più calore fornito all'idrogeno più calore fornito all'azoto) per il numero complessivo di moli e per l'incremento di temperatura prodotto:

$$C_V = \frac{q_{\text{He}} + q_{\text{H}} + q_{\text{N}}}{(n_{\text{He}} + n_{\text{H}} + n_{\text{N}}) \Delta T}. \text{ Essendo monoatomico l'elio e biatomici}$$

l'idrogeno e l'azoto, risulta $q_{\text{He}} = n_{\text{He}}(3/2)R\Delta T$, $q_{\text{H}} = n_{\text{H}}(5/2)R\Delta T$, $q_{\text{N}} = n_{\text{N}}(5/2)R\Delta T$. Pertanto

$$C_V = \frac{5(3/2)R + 2(5/2)R + 3(5/2)R}{5 + 2 + 3} = 2R.$$

Si osservi che in tal modo si è calcolata la media dei calori molari, pesata sul rispettivo numero di moli: si sono infatti sommati i tre calori molari, ognuno moltiplicato per il rispettivo numero di moli, e si è poi diviso per il numero complessivo di moli.

Seguendo un analogo procedimento per il calore molare a pressione costante si trova subito che anche per la miscela, come per i singoli gas componenti, è $C_p = C_V + R$. Si ottiene quindi $C_p = 2R + R = 3R$.

- 13 La prima curva dall'alto è l'isoterma, il cui andamento è indipendente dal numero di atomi nella molecola; la seconda è l'adiabatica del gas triatomico, la terza l'adiabatica del gas biatomico, la quarta l'adiabatica del gas monoatomico. La prima ha infatti equazione $pV = \text{cost.}$, le altre tre hanno equazione $pV^\gamma = \text{cost.}$, con γ rispettivamente uguale a $8/6 = 1,33$, a $7/5 = 1,40$, a $5/3 = 1,67$: tutte e quattro le equazioni quindi hanno la forma $pV^\alpha = k$, con α crescente da 1 a 1,67. Per una curva di equazione $pV^\alpha = k$, e cioè $p = k/V^\alpha$, la pendenza, a parità di p e di V , è tanto più forte quanto più grande è α . Ciò si può desumere dal fatto che la derivata di p rispetto a V è $dp/dV = -\alpha kV^{-\alpha-1}$. Essendo $k = pV^\alpha$, si ottiene $dp/dV = -\alpha p/V$, il che dimostra la tesi.

- 14 La trasformazione adiabatica subita dai tre gas può essere schematizzata come reversibile, e studiata quindi con le relative equazioni: la piccola velocità del pistone è infatti sicuramente molto inferiore alla velocità media delle molecole e alla velocità con cui le perturbazioni si propagano nel gas (velocità del suono), cosicché gli stati intermedi del gas non sono in pratica distinguibili da stati di equilibrio. Se quindi applichiamo l'equazione $TV^{\gamma-1} = \text{cost.}$ alle tre trasformazioni otteniamo $T_2 = T_1(V_1/V_2)^{\gamma-1} = (0,1^{\gamma-1})T_1$, dove il coefficiente adiabatico γ è uguale a $5/3$ per l'elio, monoatomico, a $7/5$ per l'azoto, biatomico, a $8/6$ per l'ammoniaca, pluriatomica. Si ottiene in tal modo $T_2 = 0,215 T_1$ per l'elio, $T_2 = 0,398 T_1$ per l'azoto, $T_2 = 0,464 T_1$ per l'ammoniaca.

- 15 Le trasformazioni adiabatiche reversibili del gas perfetto sono descritte, in termini di pressione e volume, dall'equazione $pV^\gamma = \text{costante}$, dove γ è il coefficiente adiabatico, rapporto tra il calore molare a pressione costante e il calore molare a volume costante. Dobbiamo quindi determinare i calori molari della miscela dei due gas. Tenuto conto che per l'elio, monoatomico, il numero di moli è $n' = 5$ e il calore molare a volume costante è $C'_V = 3R/2$, e che per l'ammoniaca, pluriatomica, il numero di moli è $n'' = 10$ e il calore molare a volume costante è $C''_V = 6R/2$, per il calore molare a volume costante della miscela si ottiene

$$C_V = \frac{n' C'_V + n'' C''_V}{n' + n''} = \frac{5 \times (3R/2) + 10 \times (6R/2)}{5 + 10} = 2,5R.$$

Il calore molare della miscela a pressione costante sarà pertanto $C_p = C_V + R = 3,5R$, e il coefficiente adiabatico sarà $\gamma = C_p/C_V = 3,5/2,5 = 1,40$. Se il volume diminuisce da V a $V/3$, dovendo essere, con ovvio significato dei simboli, $p_f V_f^\gamma = p_i V_i^\gamma$, sarà $p_f = p_i (V_i/V_f)^\gamma = 3^{1,40} p_i = 4,66 p_i$. Per la temperatura sarà $p_f V_f/T_f = p_i V_i/T_i (= nR)$, e quindi $T_f = T_i p_f V_f / p_i V_i = (4,66/3) T_i = 1,55 T_i$.

Prima osservazione. Si sarebbe potuto pensare di calcolare il coefficiente adiabatico della miscela calcolando la media, pesata sul numero di moli, dei coefficienti adiabatici dei componenti (così come si fa per il calore molare a volume costante o a pressione costante, vedi risposta 12). Si sarebbe però commesso un errore: il risultato sarebbe infatti stato

$$\gamma = \frac{n' \gamma' + n'' \gamma''}{n' + n''} = [(5 \times 5/3) + (10 \times 8/6)] / (5 + 10) = 1,22$$

(anziché 1,40).

Seconda osservazione. Si sarebbe anche potuto pensare di calcolare la pressione finale della miscela come somma di due pressioni parziali, quella dell'azoto e quella dell'ammoniaca, ognuna calcolata in base all'equazione $pV^\gamma = \text{costante}$: ma si sarebbe anche in questo caso trovato un risultato erroneo. Si noti infatti che, tanto all'inizio come alla fine, il rapporto tra le pressioni parziali dei due gas è uguale al rapporto tra i numeri di moli (volume e temperatura sono per entrambi gli stessi): mentre, per il diverso valore di γ , usando la $pV^\gamma = \text{cost.}$ (in cui il volume iniziale

e quello finale sono identici per i due gas) avremmo trovato per le pressioni parziali finali un rapporto *diverso* da quello delle pressioni iniziali. Il fatto è che la trasformazione della miscela è adiabatica nell'insieme, ma *non è adiabatica per i singoli componenti*: il gas che, col diminuire del volume, in una adiabatica reversibile si riscalderebbe maggiormente (il gas biatomico, per il quale γ è più grande) durante la trasformazione cede calore all'altro.

- 16 Il calore molare di un gas perfetto che subisce la trasformazione $pV^\alpha = \text{cost.}$ (politropica di indice α) è $C = C_V(\gamma - \alpha)/(1 - \alpha)$. Nel caso della domanda è $\alpha = -1$, $C_V = 5R/2$, $\gamma = 5/3$, dunque
 $C = (5R/2) [(5/3) + 1] / (1 + 1) = (10/3)R$.

- 16 L'equazione di trasformazione può essere scritta nella forma $pV^{2/3} = \text{cost.}$ (politropica di indice $\alpha = 2/3$). Dato che $C = C_V + R/(1 - \alpha) = C_V(\gamma - \alpha)/(1 - \alpha)$, e dato che per un gas perfetto triatomico è $C_V = 6R/2 = 3R$, $\gamma = 8/6 = 4/3$, il calore molare relativo alla trasformazione considerata è $3R [(4/3) - 2/3] / (1 - 2/3) = 6R = 6 \times 8,31 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}) = 49,9 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$. Per riscaldare di 10°C due moli di gas occorre fornire il calore $q = 49,9 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}) \times 2 \text{ mol} \times 10 \text{ K} = 997 \text{ J}$.

- 17 Tenuto conto dell'equazione di stato del gas perfetto, l'equazione $TV^{1/3} = \text{cost.}$ corrisponde a $(pV/nR)V^{1/3} = \text{cost.}$, e quindi a $pV^{4/3} = \text{cost.}$ La trasformazione considerata è dunque una politropica di indice $4/3$. Trattandosi di un gas biatomico, per il quale $C_V = 5R/2$ e $\gamma = 7/5$, il calore molare del gas è

$$C = C_V(\gamma - \alpha)/(1 - \alpha) = (5R/2) [(7/5) - 4/3] / (1 - 4/3) = -R/2 = -4,16 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}).$$

Perché la temperatura di cinque moli di gas aumenti di 100°C occorre pertanto fornire il calore $q = -4,16 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}) \times 5 \text{ mol} \times 100 \text{ K} = -2080 \text{ J}$ (occorre cioè *sottrarre* calore al gas).

- 19 (a) Dato che, per ipotesi, durante la trasformazione gli stati del gas sono indistinguibili da stati di equilibrio (trasformazione reversibile), il pistone di chiusura è in pratica sempre in equilibrio, quindi la spinta pS che il gas esercita verso l'alto sul pistone si può ritenere sempre uguale alla somma del peso Mg del pistone e della forza p_aS dovuta alla pressione atmosferica. La trasformazione del gas è cioè un'isobara, per cui $q = nC_p\Delta T$, con $n = 5$ e $C_p = 7R/2$. Con ciò, l'incremento di temperatura è determinato.

(b) Per il fatto che la pressione non varia e che il gas è schematizzato come perfetto, è $p\Delta V = \Delta(pV) = nR\Delta T$, dove ΔT è già stato determinato. Ma è anche

$$p\Delta V = pS\Delta h = (Mg + p_aS)\Delta h, \text{ dove } \Delta h \text{ è lo spostamento del pistone verso l'alto. Risulta quindi } \Delta h = (nR\Delta T) / (Mg + p_aS).$$

(c) Il fatto che la velocità v debba essere *molto piccola* si ricollega evidentemente all'ipotesi di trasformazione reversibile. Essendo, come si è visto, $q = nC_p\Delta T$, sarà $q = n(7R/2)p(\Delta V)/nR = (7/2)pS\Delta h$, e in termini dif-

ferenziali (cioè per il passaggio da uno stato di equilibrio ad un altro infinitamente prossimo) $\delta q = (7/2)pS dh$. Dividendo per la durata infinitesima dt di tale trasformazione, otteniamo $\delta q/dt = (7/2)pS dh/dt$, dove $\delta q/dt$ è il calore somministrato per unità di tempo (la rapidità di somministrazione del calore) e dh/dt non è altro che la velocità v del pistone.

Capitolo 6

Il lavoro di un gas

QUESITI E PROBLEMI

- 1 Si discuta la seguente asserzione: il lavoro termodinamico è considerato positivo se è il sistema a compierlo sull'esterno, negativo se viene compiuto dall'esterno sul sistema.
- 2 Il lavoro compiuto da un sistema sull'ambiente circostante e il lavoro compiuto dall'ambiente sul sistema hanno sempre somma zero (*vero/falso*).
- 3 Un fluido può compiere lavoro anche se il suo volume si mantiene costante durante l'intera trasformazione (*vero/falso*).
- 4 Si spieghi in quale eventualità il lavoro compiuto da un gas tra uno stato 1 e uno stato 2 è $L = \int_{V_1}^{V_2} p \, dV$.
- 5 Se la trasformazione di un gas è descrivibile da un'equazione, il lavoro compiuto dal gas è senz'altro dato dall'integrale $\int_{V_1}^{V_2} p \, dV$ (*vero/falso*).
- 6 Un gas perfetto di volume iniziale $0,03 \text{ m}^3$ viene riscaldato reversibilmente sotto pressione costante $p = 1,35 \times 10^5 \text{ Pa}$ fino al raddoppio del volume. Si determini il lavoro compiuto dal gas.
- 7 Due moli di gas perfetto vengono raffreddate sotto pressione costante da 150 a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Determinare il lavoro compiuto dal gas.
- 8 Un gas subisce una trasformazione reversibile rappresentata nel piano pV da un segmento rettilineo: inizialmente è $p_1 = 0,4 \times 10^5 \text{ Pa}$, $V_1 = 5 \text{ } \ell$, alla fine è $p_2 = 1,2 \times 10^5 \text{ Pa}$, $V_2 = 1,5 \text{ } \ell$. Determinare il lavoro compiuto dal gas.
- 9 In generale, il lavoro compiuto da un gas in relazione alle variazioni del volume dipende anche dalla variabile tempo: a parità, per esempio, di ogni altra circostanza, il solo fatto che il volume cambi lentamente o rapidamente è già sufficiente a modificare il valore del lavoro effettuato (*vero/falso*).
- 10 Calcolare il lavoro compiuto da un gas perfetto che si espande reversibilmente a temperatura costante fino al dimezzamento della pressione. Le condizioni iniziali di pressione e volume sono $p_1 = 2,2 \times 10^5 \text{ Pa}$, $V_1 = 1,8 \text{ } \ell$.

- 11 Se sappiamo che, nell'ambito di una trasformazione reversibile, il volume finale di un gas è uguale a quello iniziale, possiamo affermare che il lavoro compiuto dal gas è zero (*vero/falso*).
- 12 Si determini il lavoro compiuto da un gas *reale* che subisce la trasformazione $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow A$ rappresentata in fig. 3.

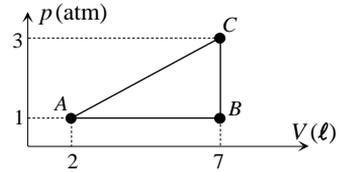


Fig. 3

- 13 Se, alla fine di una trasformazione, il volume di un gas è più grande di quello iniziale, il lavoro che il gas ha complessivamente compiuto in relazione alla variazione del volume è sicuramente positivo (*vero/falso*).
- 14 Un gas reale, inizialmente nello stato A, subisce poi una trasformazione ciclica rappresentata nel piano di Clapeyron (fig. 4) da una circonferenza percorsa in senso antiorario. Determinare il lavoro compiuto dal gas.

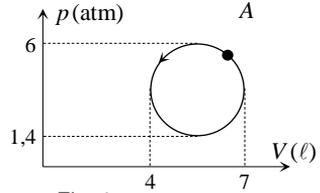


Fig. 4

- 15 Supponiamo che l'equazione di stato di un non precisato sistema termodinamico sia $pV = AT^3 + BT$, con A e B costanti, e supponiamo che nel corso di una trasformazione isobara il valore della temperatura vari da T_1 a T_2 . Quale lavoro verrebbe compiuto dal sistema in relazione alla variazione del volume?
- 16 Un gas reale subisce una trasformazione di equazione $pV^3 = \text{cost}$. Sapendo che la pressione iniziale è 5×10^5 Pa, e che con la trasformazione il volume aumenta da 1,2 a 1,9 ℓ, determinare il lavoro compiuto dal gas.
- 17 Un gas perfetto monoatomico, che inizialmente occupa un volume di 1,8 ℓ sotto una pressione di 1,3 atm, subisce una compressione adiabatica reversibile fino al dimezzamento del volume. Determinare il lavoro compiuto dal gas.

- 18 Un certo quantitativo di materiale gassoso è in equilibrio all'interno di un contenitore cilindrico, chiuso superiormente da un pistone che può scorrere senza attrito. A un tratto un blocco viene appoggiato sul pistone (fig. 5), e conseguentemente il volume del gas passa dal valore iniziale V_1 al valore finale $V_2 < V_1$, mentre la pressione passa da p_1 a $p_2 > p_1$. Si dimostri che il lavoro compiuto dal gas è $L = p_2(V_1 - V_2)$.

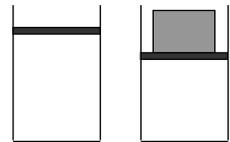


Fig. 5

RISPOSTE

- 1 L'affermazione è priva di senso: il lavoro compiuto dal sistema, vale a dire dalle forze che il sistema esercita su corpi che non fanno parte del sistema, può essere, a seconda dei casi, sia positivo che negativo (si pensi alla spinta di un gas sul pistone di chiusura di un recipiente cilindrico: il lavoro compiuto dal gas è positivo se lo spostamento del pistone ha la stessa direzione della forza, altrimenti è negativo). Analogamente, può risultare sia positivo che negativo il lavoro compiuto sul sistema da parte di forze esterne ad esso applicate.
- 2 Falso: l'affermazione vale *solo per interazioni a contatto*. Ad esempio, hanno sicuramente somma zero il lavoro compiuto da un pistone mobile sul gas contenuto nel cilindro e il lavoro compiuto dal gas sul pistone. Si noti che se il gas venisse rimescolato mediante apposito dispositivo, le pareti del contenitore compirebbero sul gas che scorre su di esse un certo lavoro resistente d'attrito a cui fa riscontro un lavoro d'attrito uguale e contrario da parte del gas (lavoro che chiaramente non si ricollega a spostamenti macroscopici d'insieme a livello delle pareti, ma trova comunque riscontro nell'effetto di riscaldamento prodotto): *il lavoro complessivo delle forze d'attrito su due corpi a contatto è sempre zero*. Se invece lasciamo cadere un sasso, la forza con cui la Terra attrae il sasso compie lavoro, ma la forza uguale ed opposta con cui il sasso attrae la Terra non compie evidentemente alcun lavoro.
- 3 Vero. Se mettiamo in funzione un ventilatore, l'aria contenuta nella stanza compie un lavoro resistente senza che il suo volume subisca variazioni. Scaldando l'aria (o l'acqua) possiamo produrre una corrente convettiva ascensionale capace di mettere in moto una ruota a pale: il fluido compie in tal caso un lavoro motore senza alcuna variazione del suo volume. Se affondiamo in acqua un pezzo di legno o un turacciolo, e poi lo lasciamo andare, la spinta di Archimede porta verso l'alto l'oggetto compiendo un lavoro positivo, senza variazione alcuna nel volume del liquido.
- 4 La relazione, che presuppone una definizione univoca della pressione, vale solo nel caso di trasformazioni reversibili (o schematizzabili come tali); e solo se, come normalmente accade, la pressione si può considerare uguale in tutti i punti della massa gassosa, indipendentemente dalla quota. Se infatti gli stati intermedi sono, a tutti gli effetti pratici, indistinguibili da stati di equilibrio, le forze esercitate dal gas sulle pareti del contenitore sono necessariamente perpendicolari alla superficie su cui agiscono^[1], perciò compiono lavoro solo se una parete si sposta, con conseguente variazione del volume (si pensi al caso tipico del pistone di chiusura di un contenitore cilindrico). Anche lo spostamento di un oggetto all'interno della massa gassosa, senza variazione del volume del gas, non comporta in questo caso

¹ Pro memoria: un fluido in quiete è privo di viscosità, perciò non può restare in equilibrio sotto l'azione di forze di superficie che non siano perpendicolari alla superficie, e reciprocamente è in grado di esercitare solo forze perpendicolari alla sua superficie.

(trasformazione reversibile) lavoro da parte del gas: trattandosi per ipotesi di un movimento infinitamente lento, il gas è sempre in equilibrio e quindi non può esercitare forze tangenziali d'attrito ma solo forze di pressione².

5 Vero. Il fatto che, attraverso l'equazione, ci si riferisca in modo univoco alla pressione o alla temperatura, senza specificazione di un punto particolare del sistema, significa che, nel corso della trasformazione, la pressione e la temperatura sono in qualsiasi istante uguali per tutti i punti: ciò corrisponde a dire che la massa gassosa è in ogni istante in equilibrio, e che pertanto la trasformazione considerata è reversibile. Il lavoro del gas è in tal caso esclusivamente legato alle variazioni di volume (si veda la risposta precedente).

6 Trattandosi di una trasformazione isobara (fig. 6) l'integrale della pressione rispetto al volume (l'area sottesa dal grafico della trasformazione nel piano pV) è semplicemente $p(V_2 - V_1) = p(2V_1 - V_1) = pV_1$. Perciò $L = 1,35 \times 10^5 \text{ Pa} \times 0,03 \text{ m}^3 = 4050 \text{ J}$.

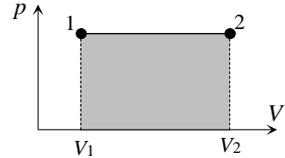


Fig. 6

7 Come nel caso precedente, il lavoro del gas è $L = p(V_2 - V_1)$. Trattandosi di un gas perfetto ($pV = nRT$), la stessa relazione si può scrivere nella forma $L = nR(T_2 - T_1)$, da cui $L = -(2 \times 8,31 \times 125) \text{ J} = -2,08 \times 10^3 \text{ J}$.

8 Il lavoro compiuto dal gas corrisponde all'area del trapezio ombreggiato in fig.7, presa col segno meno (il volume infatti diminuisce, il pistone si sposta in senso contrario alla spinta del gas). Sarà pertanto $L = -[(p_1 + p_2)/2] (V_1 - V_2) = -280 \text{ J}$.

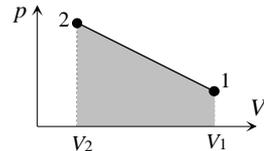


Fig. 7

9 Vero. Consideriamo ad esempio il gas contenuto in un cilindro adiabatico chiuso superiormente da un pistone mobile: se il pistone effettua uno stesso spostamento verso il basso in modo più rapido, il lavoro compiuto dal pistone sul gas, e dal gas sul pistone, è più grande perché è più grande la pressione che il pistone in movimento esercita sul gas, e il gas sul pistone: è infatti maggiore la velocità relativa tra pistone e molecole che colpiscono il pistone, e di conseguenza anche la violenza e la frequenza degli urti. Quando invece il pistone si sposta verso l'alto, a parità di spostamento il lavoro è tanto *minore* quanto più rapido è il movimento: al limite, se il pistone si spostasse con velocità così grande da non poter essere raggiunto e colpito da nessuna molecola, il lavoro del gas sarebbe zero, come quando il gas si espande liberamente nel vuoto.

² Il cui risultante su un oggetto completamente circondato dal gas – la spinta d'Archimede – è peraltro zero per il fatto che per ipotesi la pressione non dipende dalla quota, ed è quindi uguale sia sopra che sotto l'oggetto in movimento.

- 10 Il lavoro di un gas perfetto in un'isoterma è $L = nRT \ln(V_2/V_1)$, relazione che possiamo anche scrivere nella forma $L = p_1 V_1 \ln(V_2/V_1)$, oppure nella forma $L = p_1 V_1 \ln(p_1/p_2)$ dato che, se non varia la temperatura, pressione e volume di un gas perfetto sono inversamente proporzionali. Introducendo i dati, si ottiene $L = 2,2 \times 10^5 \text{ Pa} \times 1,8 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \ln 2 = 274 \text{ J}$.
- 11 Falso. Il sistema potrebbe ad esempio aver subito un ciclo, tornando alla fine allo stato iniziale. In tal caso il lavoro compiuto dal gas sarebbe misurato dall'area del ciclo nel piano pV , presa col segno più se il ciclo è stato percorso in senso orario, col segno meno in caso contrario.
- 12 Il lavoro è dato, esattamente come per un gas perfetto, dall'area racchiusa dal ciclo, presa in questo caso col segno meno dato che il ciclo è stato percorso in senso antiorario. Dunque, $L = -\frac{1}{2} [(7-2) \ell] [(3-1) \text{ atm}] = -5 \ell \cdot \text{atm} = -5 \times 101,3 \text{ J} = -506 \text{ J}$.

- 13 Falso: il lavoro compiuto non dipende solo dallo stato iniziale e da quello finale, ma dall'intera trasformazione. Nel caso ad esempio della trasformazione quasistatica $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4$ rappresentata in fig. 8, l'area sottesa dall'isobara $3 \rightarrow 4$ è chiaramente più grande di quella sottesa dall'isobara $1 \rightarrow 2$, il che significa che il lavoro negativo compiuto dal gas durante la trasformazione è, in valore assoluto, più grande del lavoro positivo: il lavoro complessivo è perciò negativo pur essendo il volume finale V_4 maggiore del volume iniziale V_1 .

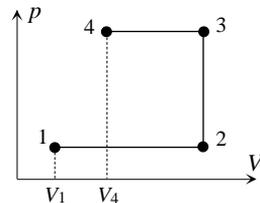


Fig. 8

- 14 Si tratta chiaramente di un lavoro negativo. Il valore assoluto corrisponde all'area racchiusa dalla circonferenza: si noti a tale proposito che il fatto che il ciclo risulti rappresentato proprio da una circonferenza, piuttosto che da un'ellisse (con assi paralleli agli assi coordinati), è una circostanza del tutto fortuita, legata alla particolare scala di rappresentazione prescelta. Essendo data l'area dell'ellisse da π moltiplicato per il prodotto dei due semiassi, nel nostro caso l'area corrisponde a un lavoro di valore assoluto $\pi \times 1,5 \ell \times 2,3 \text{ atm} = 10,84 \ell \cdot \text{atm} = 10,84 \ell \cdot \text{atm} \times [101,3 \text{ J}/(\ell \cdot \text{atm})] = 1098 \text{ J}$.
- 15 La pressione è, per ipotesi, univocamente definita su tutta la superficie del sistema durante l'intera trasformazione: pertanto, il lavoro compiuto in relazione alla variazione del volume è espresso, al solito, dalla relazione $L = \int_{V_1}^{V_2} p dV$. Trattandosi di un'isobara, sarà semplicemente $L = p(V_2 - V_1)$. Scrivendo l'equazione di stato sia per lo stato finale che per quello iniziale e sottraendo membro a membro si ottiene subito $p(V_2 - V_1) = A(T_2^3 - T_1^3) + B(T_2 - T_1)$.

- 16 Se, in una trasformazione politropica di un gas (una trasformazione reversibile descritta da un'equazione del tipo $pV^\alpha = \text{cost.}$), l'esponente α è diverso da 1 (se cioè non si tratta di un'isoterma), il lavoro effettuato dal sistema è $L = \Delta(pV)/(1-\alpha)$. Dobbiamo quindi determinare preliminarmente il valore della pressione finale: in base all'equazione di trasformazione risulta

$$p_2 = p_1(V_1/V_2)^3 = 5 \times 10^5 \text{ Pa } (1,2/1,9)^3 = 1,26 \times 10^5 \text{ Pa. Allora}$$

$$L = (p_2V_2 - p_1V_1) / (1 - \alpha) =$$

$$= (1,26 \times 10^5 \times 1,9 \times 10^{-3} - 5 \times 10^5 \times 1,2 \times 10^{-3}) \text{ J} / (1-3) = 180 \text{ J.}$$

- 17 L'equazione di trasformazione è $pV^\gamma = \text{cost.}$, con $\gamma = C_p/C_V = 5/3 = 1,67$.

Il lavoro effettuato dal gas è $L = \Delta(pV)/(1-\gamma)$. La pressione finale è

$$p_2 = p_1(V_1/V_2)^\gamma = 1,3 \times 2^{1,67} = 4,137 \text{ atm. Perciò}$$

$$L = [(4,137 \times 0,9 - 1,3 \times 1,8)] \ell \cdot \text{atm} / (1-1,67) = -2,06 \ell \cdot \text{atm} =$$

$$= -2,06 \times 101,3 \text{ J} = -209 \text{ J.}$$

- 18 Dato che sia alla fine che all'inizio l'energia cinetica del sistema mobile pistone + blocco è zero, il lavoro complessivo delle forze applicate a tale sistema è zero: dunque, il lavoro compiuto dal gas è uguale ed opposto al lavoro compiuto dalle altre forze applicate al sistema: il peso P e la forza F prodotta dalla pressione atmosferica. Dato che durante il movimento del pistone tali forze mantengono un valore costante^[3], il lavoro da esse compiuto è

$$L' = (P+F)(h_1-h_2),$$

dove h indica il livello del pistone. Ma nella situazione finale l'equilibrio del pistone richiede che sia $p_2S = P+F$. Effettuando tale sostituzione si ottiene

$$L' = p_2S(h_1-h_2) = p_2(V_1-V_2), \text{ per cui } L = -L' = p_2(V_2-V_1).$$

³ A rigore, la spinta atmosferica è un po' più piccola, rispetto al valore di equilibrio, non appena il pistone entra in movimento, e un po' più grande alla fine, quando il pistone rallenta: tali variazioni sono ragionevolmente trascurabili nel presente contesto.

Capitolo 7

Transizioni di fase

QUESITI E PROBLEMI

- 1 Il concetto di «calore di fusione» non può venire riferito a solidi amorfi come ad esempio il vetro (*vero/falso*).
- 2 Se volessimo determinare sperimentalmente il valore del calore di fusione, dovremmo preoccuparci di mantenere il più possibile costante il valore della pressione (*vero/falso*).
- 3 Miscelando 5 kg di ghiaccio a -18°C con N kg d'acqua a 60°C sotto pressione di 1 atm si è ottenuta la fusione di 3,5 kg di ghiaccio. Determinare N .

- 4 La parte inferiore di una canna verticale, completamente piena d'acqua e chiusa sia superiormente che inferiormente, viene affondata nell'acqua contenuta in un contenitore aperto (fig.5/A). Se, a un certo punto, l'imboccatura inferiore viene aperta (fig.5/B), una parte dell'acqua contenuta nella canna si trasferisce nel contenitore. Posto che la pressione atmosferica sia uguale a 1 atm, si chiarisca a quale valore si stabilizza il dislivello tra i due vasi comunicanti (il contenitore e la canna) a 0, a 80 e a 100°C . Si ipotizzi la totale mancanza di aria sopra il liquido contenuto nella canna.

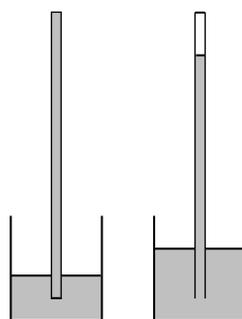


Fig. 5/A

Fig. 5/B

- 5 Un cilindro verticale, chiuso superiormente da un pistone scorrevole di massa trascurabile sul quale agisce una pressione esterna di 1,5 atmosfere, contiene aria. La temperatura interna del cilindro viene mantenuta a 120°C . Stabilire se, in seguito all'introduzione nel cilindro di acqua allo stato liquido, (a) si forma vapore saturo, (b) si forma vapore insaturo, (c) non si forma vapore.
- 6 Un cilindro verticale chiuso superiormente a mezzo di un pistone scorrevole, contiene un liquido in equilibrio con aria e col suo vapore: la temperatura è mantenuta costante. Se la posizione del pistone viene modificata, varia il volume occupato dal vapore, e in fase vapore il numero di molecole per unità di volume: (a) varia in proporzione al volume, (b)

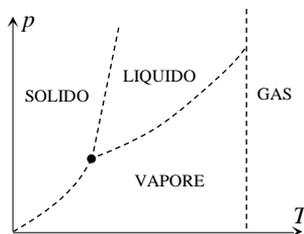


Fig. 6

resta costante, (c) varia in proporzione inversa.

- 7 È possibile far bollire l'acqua a 10°C ?
- 8 La linea che, nel diagramma p, T (fig. 6), separa il campo di esistenza del vapore da quello del liquido, fornisce, in funzione del valore della pressione atmosferica,
 - (a) la temperatura a partire dalla quale è possibile l'evaporazione (*vero/falso*)
 - (b) la temperatura oltre la quale non è possibile scaldare il liquido (*vero/falso*).
- 9 Se un vapore saturo è in equilibrio con la fase condensata, quest'ultima è costituita da un liquido oppure da un solido a seconda che la temperatura del sistema sia superiore o inferiore al valore del punto triplo (*vero/falso*).

- 10 All'interno di un recipiente chiuso di volume costante, contenente aria, viene mantenuta una temperatura costante. Se nel recipiente viene introdotta acqua fino a occupare $1/3$ del volume totale (fig. 7/A), la pressione sul liquido è p' ; se viene introdotta altra acqua fino a che il liquido occupa $2/3$ del volume totale (fig. 7/B), la pressione sul liquido diventa p'' .

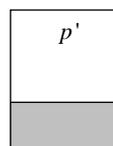


Fig. 7/A

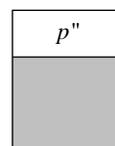


Fig. 7/B

Risulta: (a) $p'' = p'$, (b) $p' < p'' < 2p'$, (c) $p'' = 2p'$.

- 11 Un certo quantitativo di liquido e il relativo vapore si trovano in equilibrio all'interno di un cilindro verticale, chiuso superiormente da un pistone scorrevole sul quale grava un opportuno carico: il cilindro non contiene nessun'altra sostanza. In tali condizioni è possibile ottenere la totale scomparsa del liquido:
 - (a) modificando la temperatura a parità di carico (*vero/falso*),
 - (b) modificando il carico a pari temperatura (*vero/falso*),
 - (c) modificando il volume a parità di temperatura e di carico (*vero/falso*).
- 12 Un recipiente chiuso contiene aria più una certa sostanza chimica X. Supponiamo che siano note la pressione e la temperatura interne, e che sia noto il diagramma di stato pressione - temperatura della sostanza X: sarà possibile stabilire in quale stato di aggregazione tale materiale si trova?
- 13 In un diagramma pressione - temperatura, il punto triplo individua l'unica coppia di valori di pressione e temperatura per cui la coesistenza in equilibrio dei tre stati di aggregazione è possibile (*vero/falso*).
- 14 All'interno di un recipiente chiuso si trovano in equilibrio aria più acqua allo stato di vapore, di liquido e di solido. Si spieghi come sarebbe possibile dedurre il valore della temperatura dal valore della pressione parziale dell'aria, tramite il diagramma p, T dell'acqua.

15 Un contenitore chiuso di volume $V = 5 \ell$ contiene aria più vapore saturo d'acqua. La pressione interna è 2 atm, la temperatura interna è 80°C . Supponiamo di voler utilizzare l'equazione di Van der Waals per determinare il quantitativo di vapore: quali valori bisognerebbe introdurre nell'equazione per temperatura, volume e pressione?

16 Trasformandosi a volume costante, un sistema fluido si è portato dallo stato A allo stato B (fig. 8), poi allo stato C , infine allo stato D . Si mostri quale potrebbe essere l'andamento di una simile trasformazione nel diagramma p, T .

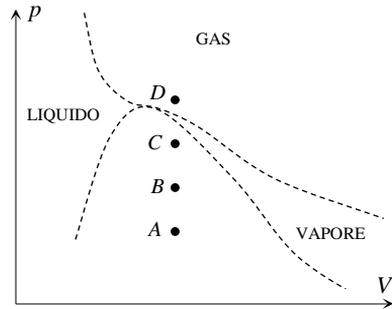


Fig. 8

17 Un recipiente di volume costante 12ℓ , entro il quale viene mantenuta una temperatura di 100°C , contiene aria sotto una pressione di 30 atm.

Qual è il massimo quantitativo d'acqua che possiamo introdurre se vogliamo che l'acqua evapori completamente?

18 Un recipiente cilindrico, entro il quale viene mantenuta una temperatura di 120°C , è chiuso superiormente da un pistone scorrevole di massa trascurabile sul quale viene esercitata dall'alto una pressione costante di 3 atm. Inizialmente, al di sotto del pistone si trovano 6ℓ litri d'aria. Successivamente, viene introdotta acqua in quantità tale da non poter evaporare completamente.

(a) Si chiarisca il motivo per il quale, man mano che l'acqua viene introdotta, la pressione parziale del vapore aumenta.

(b) Si spieghi il motivo per il quale, una volta raggiunta la saturazione, l'ulteriore introduzione di acqua non aumenta il quantitativo di vapore.

(c) Si determini la pressione a cui alla fine è sottoposto il liquido.

(d) Si determini il quantitativo di vapore formatosi.

19 Un recipiente di volume costante 12ℓ , entro il quale viene mantenuta la temperatura di 100°C , contiene aria compressa a 3 atm. Nel recipiente viene introdotta acqua: a evaporazione ultimata, il volume dell'acqua è 6ℓ . Determinare: (a) la pressione sulla superficie libera del liquido, (b) quanta acqua è stata introdotta nel recipiente.

20 All'interno di un recipiente cilindrico, chiuso da un pistone scorrevole di massa trascurabile sul quale viene esercitata dall'alto una pressione costante di 1,5 atm, si trovano 20ℓ d'aria. La temperatura interna viene mantenuta al valore di 100°C . Si spieghi come sarebbe possibile stabilire se 360 g d'acqua, introdotti nel cilindro, potranno evaporare completamente.

21 All'interno di un recipiente chiuso si trovano in equilibrio aria + vapore d'acqua (30 g) + acqua allo stato liquido (250 g): il manometro indica una

pressione di 5 atm, la temperatura è mantenuta al valore di 100 °C. Si determini:

(a) il quantitativo di vapore quando il volume viene diminuito fino a che la pressione sale a 13 atm,

(b) il quantitativo di vapore se il volume viene fatto aumentare fino a che la pressione scende a 1 atm.

- 22 Un recipiente cilindrico, chiuso superiormente mediante un pistone scorrevole, contiene 100 g d'acqua in equilibrio con aria e con 20 g di vapore d'acqua. La temperatura è mantenuta al valore di 100 °C, la pressione esercitata dal pistone vale 1,6 atm. A quale valore deve essere portata la pressione se vogliamo che il cilindro contenga esclusivamente aria e vapore saturo?

RISPOSTE

- 1 Vero. Il calore di fusione è quello che, in un processo di riscaldamento sotto pressione costante, viene fornito una volta raggiunta la temperatura di fusione, mentre la temperatura si mantiene inalterata: nel caso dei solidi amorfi tale fase isoterma *non esiste*, la temperatura continua a crescere mentre il materiale si rammollisce sempre più.
- 2 Vero. Supponiamo infatti che la pressione aumenti – con aumento della temperatura di fusione, come normalmente accade – dopo che una certa parte del solido è già passata allo stato liquido. In tal caso occorrerà fornire non solo il calore necessario a fondere la parte residua, ma anche il calore necessario a scaldare il liquido già ottenuto e il solido ancora da fondere fino alla nuova temperatura di fusione.
- 3 Il processo di fusione del ghiaccio si arresta quando la temperatura degli N kg d'acqua è scesa a 0 °C. Scriveremo perciò che il calore perduto dall'acqua è prima servito a scaldare il ghiaccio [calore specifico 0,48 cal/(g·°C)] fino alla temperatura di fusione, e poi a fonderne una parte: $[1 \text{ cal}/(\text{g}\cdot^\circ\text{C})] \times (N \times 10^3 \text{ g}) \times 60^\circ\text{C} =$
 $= [0,48 \text{ cal}/(\text{g}\cdot^\circ\text{C})] \times 5 \times 10^3 \text{ g} \times 18^\circ\text{C} + 80 \text{ cal/g} \times 3,5 \times 10^3 \text{ g}.$
 Di qui si ottiene $N = 5,39 \text{ kg}.$
- 4 Al di sopra dell'acqua nella canna ci sarà per ipotesi solo vapore saturo d'acqua. Al livello della superficie libera esterna, l'equilibrio del sistema richiede che la pressione sia 1 atm anche all'interno alla canna. La pressione interna è $p = p_0 + \gamma h$, dove p_0 è la pressione esercitata sul liquido dal vapore saturo, γ il peso specifico dell'acqua, h la profondità. A 0 °C, la tensione di vapore dell'acqua è 4,58 mmHg = (4,58/760) atm = = 0,00603 atm. La colonna d'acqua nella canna deve quindi dare una pressione supplementare di 0,994 atm. Tenuto conto che la pressione di 1 atm si ottiene con una colonna d'acqua alta 10,33 m, l'altezza raggiunta dall'acqua nella canna al di sopra del livello della superficie libera esterna sarà di $(10,33 \text{ m/atm}) \times (0,994 \text{ atm}) = 10,27 \text{ m}.$

A $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ la tensione di vapore è $355\text{ mmHg} = (355/760)\text{ atm} = 0,467\text{ atm}$. La colonna d'acqua nella canna deve dare una pressione ulteriore di $0,533\text{ atm}$, corrispondenti a un'altezza di $(10,33\text{ m/atm}) \times (0,533\text{ atm}) = 5,50\text{ m}$. A $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ la tensione di vapore dell'acqua è 1 atm : perciò il livello raggiunto dall'acqua nella canna è lo stesso della superficie libera esterna.

- 5 Si forma vapore insaturo. All'equilibrio, la pressione interna deve valere $1,5\text{ atm}$ come la pressione esterna: la pressione parziale del vapore è quindi sicuramente inferiore al valore di saturazione (2 atm). Il liquido evapora tutto, il vapore formatosi e l'aria si espandono fino a che la pressione interna scende a $1,5\text{ atm}$.
- 6 Resta costante. Si tratta infatti in ogni caso di vapore saturo a una stessa temperatura, quindi la distanza media tra molecole è in ogni caso la minima compatibile con lo stato di vapore, cosicché la quantità di molecole per unità di volume è sempre la stessa.
- 7 Sì, basta diminuire convenientemente la pressione esercitata sull'acqua, perché un liquido bolle quando la sua tensione di vapore uguaglia il valore della pressione esercitata su di esso. Ad esempio, l'acqua bolle a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ sotto una pressione di $92,0\text{ mmHg}$, a $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ sotto una pressione di $9,20\text{ mmHg}$, a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ sotto una pressione di $4,58\text{ mmHg}$.
- 8 (a) Falso: l'evaporazione si verifica a *qualsiasi* temperatura.
(b) Vero: quando la temperatura del liquido è tale per cui la tensione di vapore uguaglia il valore della pressione atmosferica, il liquido entra in ebollizione e non è possibile riscaldarlo ulteriormente.
- 9 Falso. Quando, come normalmente accade, la temperatura di fusione cresce con la pressione, a temperature superiori al valore del punto triplo la fase condensata può essere sia il liquido che il solido, a seconda del valore della pressione totale (tensione di vapore + pressione parziale dell'aria). Analogamente, per sostanze (come l'acqua) la cui temperatura di fusione *diminuisce* al crescere della pressione (fig. 9), a temperature inferiori al valore del punto triplo la fase condensata può essere, in dipendenza dal valore della pressione complessiva, sia il solido che il liquido.

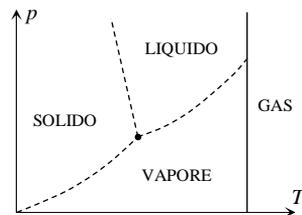


Fig. 9

- 10 Risposta (b). A seguito dell'ulteriore introduzione di acqua, raddoppia il valore della pressione parziale dell'aria (il cui volume risulta dimezzato a pari temperatura), mentre resta uguale il valore della pressione parziale del vapore. Dei due termini che, sommati, danno la pressione totale, uno è raddoppiato, l'altro è rimasto uguale: la pressione finale ha quindi un valore intermedio tra quella iniziale e il doppio di quella iniziale.

- 11 Vere tutte e tre le affermazioni. Aumentando la temperatura, aumenta la tensione di vapore, pertanto fino a che il vapore sottostante è saturo il pistone non può essere più in equilibrio: si veda in fig. 10 la trasformazione $A \rightarrow B$. Se invece diminuisce il carico sul pistone, per l'equilibrio deve diminuire anche la pressione interna, il che richiede che nel cilindro si trovi vapore non saturo (niente liquido): si veda in fig. 10 la trasformazione $A \rightarrow C$. Aumentando infine il volume, il nuovo spazio disponibile viene saturato da altro vapore, e così via fino alla scomparsa del liquido: si veda in fig. 11 la trasformazione $A \rightarrow B$.

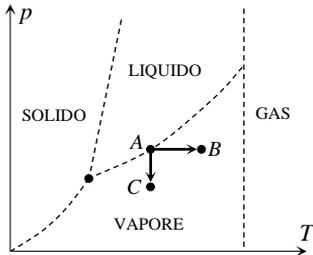


Fig. 10

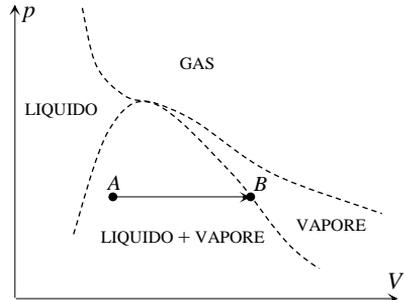


Fig. 11

- 12 No, a causa della presenza di aria: la determinazione dello stato di aggregazione sarebbe possibile solo nel caso il recipiente contenesse *esclusivamente* la sostanza X. In caso contrario, il fatto che i valori di pressione e temperatura portino nel campo di esistenza delle fasi condensate (solido e liquido) non esclude la contemporanea presenza del relativo vapore, come non esclude la presenza del solo vapore. Se infatti, come normalmente avviene, la pressione viene esercitata sulla fase condensata tramite uno strato d'aria, il solido e il liquido tendono ad evaporare *comunque grande sia la pressione*. Qualora, per la limitatezza dello spazio disponibile, l'evaporazione non potesse essere completa (si pensi a una bottiglia chiusa contenente acqua), insieme alla fase condensata residua sarà presente, in equilibrio con la fase condensata, anche il corrispondente vapore. La pressione esercitata sulla fase condensata sarà in tal caso la somma di due pressioni parziali: quella prodotta dal vapore (il cui valore è indicato dal diagramma p,T) e quella prodotta dall'aria. Se invece lo spazio disponibile è abbastanza grande, l'evaporazione è completa: per quanto grande sia la pressione, il materiale viene a trovarsi tutto allo stato di vapore.
- 13 Vero solo in assenza d'aria (o di altro materiale gassoso): si veda al riguardo la risposta precedente. In presenza d'aria, *tutti* i punti della linea di fusione (la linea che separa il campo di esistenza del solido da quello del liquido) possono corrispondere a situazioni di coesistenza delle tre fasi: la pressione corrispondente a uno di tali punti è la somma della pressione

parziale del vapore saturo e della pressione parziale dell'aria. Si veda anche il quesito successivo.

- 14 Per ipotesi, lo stato del sistema è rappresentato nel diagramma p, T (fig. 12) da un punto K della linea di fusione. La pressione corrispondente a tale punto è la somma della pressione parziale del vapore (il cui valore è quello che la linea di sublimazione fornisce in relazione alla temperatura del punto K) e della pressione parziale p_a dell'aria: il valore di quest'ultima è espresso dalla lunghezza del segmento che, parallelamente all'asse delle pressioni, porta dalla linea di sublimazione fino a K . Se, essendo nota la pressione parziale dell'aria, è nota la lunghezza di tale segmento, la posizione di K sulla linea di fusione resta univocamente determinata, e con essa la temperatura.

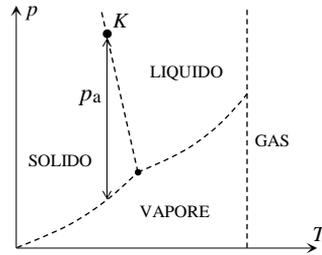


Fig. 12

- 15 Valore del volume: 5ℓ . Valore della temperatura: $(80 + 273) \text{ K} = 353 \text{ K}$. Valore della pressione: la pressione parziale del vapore a 80°C ($0,467 \text{ atm}$). Avendo espresso il volume in litri e la pressione in atmosfere, il valore numerico da attribuire alla costante R è $0,0821$.

- 16 I primi tre stati corrispondono alla coesistenza di liquido e vapore saturo, con temperatura e pressione via via più elevate: nel diagramma p, T (fig. 13) ci si sposta sulla linea che separa il campo di esistenza del liquido da quello del vapore. Lo stato D corrisponde invece a gas, con valori di temperatura e pressione ulteriormente incrementati.

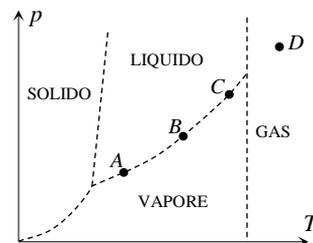


Fig. 13

- 17 Il quantitativo corrispondente a 12ℓ di vapore saturo a 100°C , determinabile con l'equazione di Van der Waals, nella quale $p = 1 \text{ atm}$ (attenzione, interessa *non* la pressione totale, ma la pressione parziale del vapore d'acqua), $V = 12 \ell$, $R = 0,0821 \ell \cdot \text{atm}/(\text{mol} \cdot \text{K})$. Il valore dei parametri A e B è fornito dai manuali (nel caso specifico, con le pressioni espresse in atmosfere e i volumi in litri, il valore numerico di A è $5,80$, il valore numerico di B è $3,19 \times 10^{-2}$). Moltiplicando il numero di moli di vapore d'acqua per 18 (g/mol) si ottiene il quantitativo di vapore in grammi. In pratica, per la determinazione del quantitativo di acqua in 12ℓ di vapore saturo sarà molto più comodo utilizzare le apposite tabelle, che forniscono direttamente il peso specifico del vapore saturo in funzione della temperatura (o della tensione di vapore).

- 18 (a) Se viene introdotto un quantitativo d'acqua sufficientemente piccolo, si verificherà un'evaporazione totale, mentre aumenterà il volume in modo tale che la pressione parziale dell'aria diminuisca e la pressione totale conservi il valore iniziale. Man mano che viene introdotta altra acqua, aumenta la pressione parziale del vapore perché diminuisce, col crescere del volume, la pressione parziale dell'aria (il volume deve crescere altrimenti la pressione totale aumenta).
- (b) A un certo punto la pressione parziale del vapore raggiungerà il valore di saturazione (2 atm): da questo momento in poi non è più possibile che l'acqua introdotta nel cilindro evapori (se l'acqua evaporasse, la pressione parziale del vapore resterebbe sempre la stessa, perché il vapore è ormai saturo, e quindi il vapore dovrebbe occupare un volume maggiore; ma allora sarebbe minore la pressione parziale dell'aria, il che non è compatibile con l'equilibrio del pistone: pertanto, se si aggiunge acqua quando il vapore è ormai saturo, il pistone sale in modo che il volume della massa gassosa si mantenga identico).
- (c) La pressione sul liquido si mantiene sempre a 3 atm.
- (d) Il vapore formatosi sarà certamente saturo, visto che, per ipotesi, l'evaporazione non è completa: la pressione parziale del vapore sarà quindi 2 atm. La pressione parziale dell'aria deve allora scendere a 1 atm, il che (essendo costante la temperatura) richiede un volume tre volte più grande di quello iniziale: 18 ℓ contro 6. Il quantitativo d'acqua in fase vapore, ricavabile dalle tabelle, è determinato anche dall'equazione di Van der Waals, in cui
- $$V = 18 \ell, p = 2 \text{ atm}, T = 393 \text{ K}, R = 0,0821 \ell \cdot \text{atm}/(\text{mol} \cdot \text{K}).$$
- 19 La pressione è la somma della pressione parziale del vapore d'acqua (saturo, visto che l'evaporazione si arresta prima che il liquido sia esaurito) e della pressione parziale dell'aria (raddoppiata rispetto al valore originario, essendo dimezzato il volume a pari temperatura):
- $$p = 1 \text{ atm} + 6 \text{ atm} = 7 \text{ atm}.$$
- L'acqua introdotta nel recipiente è data dai 6 ℓ rimasti allo stato liquido più quella evaporata. Il numero di moli in fase vapore è determinato dalle apposite tabelle oppure dall'equazione di Van der Waals, in cui
- $$p = 1 \text{ atm}, V = 6 \ell, T = 373 \text{ K}, R = 0,0821 \ell \cdot \text{atm}/(\text{mol} \cdot \text{K}).$$
- 20 Occorre calcolare il quantitativo d'acqua presente in fase vapore quando il vapore è saturo. La pressione parziale dell'aria è in tal caso 0,5 atm (1,5 – 1), il che significa che il volume dell'aria è il triplo di quello iniziale: 60 ℓ contro 20. Tramite l'equazione di Van der Waals (nella quale $p = 1 \text{ atm}$, $V = 60 \ell$), o tramite le apposite tabelle, il quantitativo di vapore è a questo punto determinato. Se il peso così ottenuto è < 360 g, solo una parte dei 360 g d'acqua introdotti potrà evaporare. Se invece il quantitativo calcolato è $\geq 360 \text{ g}$, evaporerà tutta l'acqua introdotta.

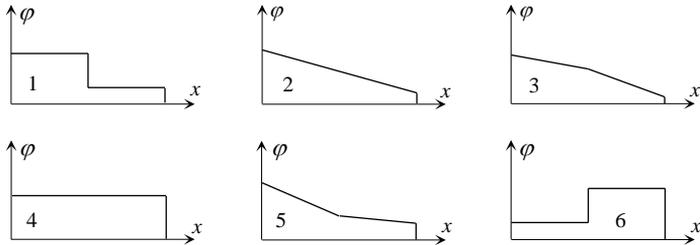
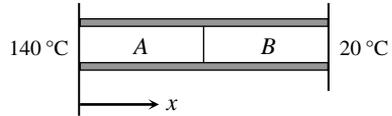
- 21 A temperatura costante, anche la pressione parziale del vapore saturo d'acqua si mantiene invariata: 1 atm. Se quindi la pressione totale sale da 5 a 13 atm, la pressione parziale dell'aria sale da 4 a 12 atm, il che significa che il volume è diventato tre volte più piccolo: perciò è tre volte più piccolo (10 g) anche il quantitativo di vapore. Se la pressione scende a 1 atm significa che il vapore dà una sua pressione parziale inferiore a 1 atm, quindi non è più saturo: l'acqua è completamente evaporata, il quantitativo di vapore è 280 g.
- 22 Se tutta l'acqua è evaporata, il quantitativo di vapore saturo diventa $100 \text{ g} + 20 \text{ g} = 120 \text{ g}$, 6 volte più grande di quello iniziale. Anche il volume della massa gassosa deve risultare perciò 6 volte più grande, il che significa che la pressione parziale dell'aria sarà 6 volte più piccola: 0,1 atm anziché 0,6. La pressione totale sarà pertanto $(1 + 0,1) \text{ atm} = 1,1 \text{ atm}$.

Capitolo 8

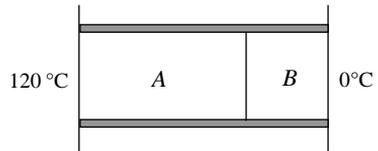
Lo spostamento del calore

QUESITI E PROBLEMI

- 1 Due ambienti a diversa temperatura sono collegati (fig.5) attraverso una sbarra metallica costituita da due tronchi, *A* e *B*, di uguale lunghezza ma di diverso materiale. Sapendo che la sbarra può scambiare calore solo alle due estremità, che in ogni punto del sistema la temperatura si mantiene costante e che il coefficiente di conduzione termica è tre volte più grande per *A* che per *B*, si stabilisca quale dei grafici seguenti (fig.6) definisce meglio, in funzione della distanza *x* dall'ambiente caldo, l'intensità φ del flusso di calore (J/s) attraverso le sezioni trasversali della sbarra.



- 2 Si consideri ancora la situazione del quesito precedente, e si tracci un diagramma che mostra come varia la temperatura lungo la sbarra metallica.
- 3 Attraverso i due corpi *A* e *B* (fig.7) il calore fluisce da un ambiente caldo a un ambiente freddo, senza altre dispersioni. Tenuto conto che il corpo *A* ha lunghezza doppia e conducibilità termica tripla rispetto a *B*, si determini a quale valore si stabilizza la temperatura sulla superficie di contatto tra i due corpi.
- 4 Tre sbarre metalliche di uguale sezione trasversale, di uguale lunghezza ma di diverso materiale vengono usate per trasmettere calore da un corpo caldo a un corpo freddo, in circostanze tali per cui gli scambi termici av-



- vengono solo tra le sbarre e i due corpi. Posto che interessi aumentare al massimo la rapidità di spostamento del calore, ci si chiede se convenga:
- (a) disporre le sbarre «in parallelo», cioè tutte con un estremo a contatto del corpo caldo e l'altro a contatto col corpo freddo,
- (b) disporle in successione («in serie»), in modo che formino un'unica sbarra di lunghezza tripla.
- 5 Nel caso (b) della domanda precedente, sarebbe possibile, scegliendo opportunamente l'ordine in cui le sbarre si susseguono, aumentare o diminuire il flusso di calore?
- 6 Le pareti di un contenitore termico per picnic, in polistirolo espanso, hanno spessore 2 cm e area complessiva $0,8 \text{ m}^2$. Nel contenitore vengono introdotte alcune lattine di bibite assieme a elementi refrigeratori contenenti complessivamente circa 5 kg di ghiaccio: la temperatura esterna è 30°C , la temperatura interna è, all'inizio, 0°C (il ghiaccio sta fondendo). Tenuto conto che il coefficiente di conduzione termica del polistirolo espanso vale $0,01 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, si chiarisca se è ragionevole prevedere che dopo 24 h le bevande siano ancora alla temperatura iniziale.
- 7 Uno studente che vuole mettere in pratica le proprie conoscenze di Fisica decide di fare una stima del flusso di calore che attraversa il vetro della sua finestra. La temperatura interna è 22°C , la temperatura esterna -5°C . Avendo appurato che la lastra di vetro ha uno spessore di 2 mm e una superficie di circa $1,9 \text{ m}^2$, e che la conducibilità termica del vetro è circa $0,80 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$, lo studente imposta questo calcolo:
- $$\varphi = q/\Delta t = (kA \Delta\theta)/d = (0,80 \times 1,9 \times 27 / 0,002) \text{ J/s.}$$
- Si esprima un parere sull'attendibilità del risultato in tal modo ottenuto.
- 8 Il filamento di tungsteno di una lampada a incandescenza da 60 W lavora a una temperatura di circa 2200°C . Assumendo per l'emissività del filamento il valore 0,30, si determini l'area della sua superficie.
- 9 Quanta energia viene perduta per radiazione dal corpo umano? Si assuma che la superficie del corpo abbia una temperatura di 30°C , un'area di $1,2 \text{ m}^2$, una emissività uguale a 1, e si supponga che la temperatura dell'ambiente circostante sia 20°C .
- 10 Si chiarisca la ragione per cui la radiazione termica passa con difficoltà dall'esterno all'interno, o viceversa, di un vaso Dewar (o «thermos»).
- 11 Di quanto aumenta l'energia irradiata in un dato intervallo di tempo da una data superficie se la sua temperatura passa a 0 a 100°C ?
- 12 Supponiamo che a 700°C l'energia emessa per unità di tempo da una data superficie sia distribuita tra le diverse lunghezze d'onda dello spettro di emissione in modo da risultare massima sulla lunghezza d'onda di $7,20 \mu$ ($1 \mu = 10^{-6} \text{ m}$). Su quale lunghezza d'onda verrebbe irradiato il massimo della potenza se la temperatura salisse a 1000°C ?
- 13 La radiazione da cavità risulta del tutto indipendente dal particolare materiale entro al quale la cavità è stata ricavata (*vero/falso*).

- 14 Il cosiddetto «corpo nero» risulta visivamente nero solo rispetto alla riflessione (*vero/falso*).
- 15 Una data superficie irradia, per unità di tempo e di area, solo $1/3$ dell'energia che, a parità di temperatura, irradierebbe se fosse un corpo nero. In che relazione stanno allora l'energia radiante assorbita per unità di tempo e di area da tale superficie e l'energia assorbita, nelle stesse circostanze, da un corpo nero?
- 16 Uno studente, chiamato a spiegare in che modo l'energia emessa per irraggiamento dal corpo nero è legata alla temperatura e alla lunghezza d'onda, risponde con uno schizzo analogo a quello della fig. 8. Purtroppo, il disegno contiene non meno di tre grossi errori: quali sono?

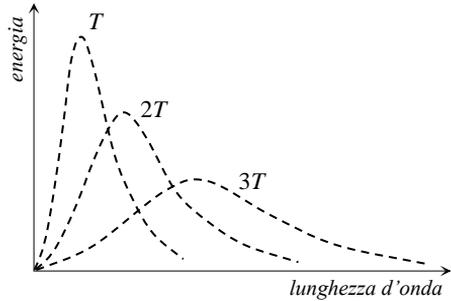


Fig. 8

RISPOSTE

- 1 Essendosi la temperatura, per ipotesi, stabilizzata ovunque, il flusso di calore ha necessariamente lo stesso valore in tutte le sezioni della sbarra: se infatti il flusso di calore fosse diverso per la sezione S e per la sezione S' , il materiale compreso tra le due sezioni tenderebbe a scaldarsi oppure a raffreddarsi, perché il calore complessivamente scambiato sarebbe diverso da zero. Il grafico corretto è pertanto il n. 4.
- 2 Perché il flusso di calore $\varphi = q/\Delta t$ sia lo stesso nei due tronchi, occorre (vedi legge di Fourier sul calore trasmesso per conduzione: $q = kA\Delta t\Delta\theta/d$) che il salto complessivo di temperatura sia tre volte più grande per B , che ha uguale lunghezza e uguale sezione trasversale, ma conducibilità termica tre volte inferiore (fig. 9).
- 3 Dato che per il corpo A il rapporto k/d (conducibilità su lunghezza) è più grande che per il corpo B nel rapporto di 3 a 2, la formula di Fourier impone che, in compenso, il salto di temperatura attraverso A sia più piccolo nel rapporto di 2 a 3 di quello attraverso B . Pertanto, alla superficie di separazione la temperatura è 72°C (il salto di temperatura è 48°C per A e 72°C per B).
- 4 Convieni la disposizione in parallelo. Il flusso di calore attraverso una singola sbarra dipende infatti dal salto di temperatura tra i due estremi, e

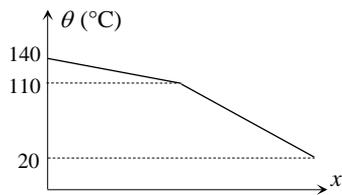


Fig. 9

quindi è in ogni caso più elevato quando le sbarre sono disposte in parallelo (se sono in serie, la temperatura continua a diminuire da un estremo all'altro della serie, e quindi per ogni sbarra è disponibile solo una parte della differenza complessiva di temperatura). Oltre a questo, se le sbarre sono in parallelo i tre flussi termici si sommano, se invece sono in serie c'è un unico flusso termico (inferiore a ognuno dei tre flussi termici che si verificano con la disposizione in parallelo).

5 Se n sbarre metalliche, di lunghezza e sezione anche diverse, sono disposte in serie, il flusso di calore non varia al variare dell'ordine di successione. Risulta infatti $q/\Delta t = k_1 A_1 \Delta \theta_1 / d_1 = k_2 A_2 \Delta \theta_2 / d_2 = k_3 A_3 \Delta \theta_3 / d_3 = \dots$, il che significa che il salto di temperatura complessivo si ripartisce fra le varie sbarre esclusivamente in funzione delle relative caratteristiche geometriche e di conducibilità: il salto $\Delta \theta$ di temperatura su una sbarra è proporzionale alla sua lunghezza, e inversamente proporzionale alla conducibilità termica e alla sezione.

6 Inizialmente il flusso di calore è $\varphi = kA(\Delta\theta)/d = (0,01 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}) \times 0,8 \text{ m}^2 \times 30 \text{ K} / 0,02 \text{ m} = 12 \text{ W}$. La temperatura interna comincia a salire solo dopo che il ghiaccio si è completamente fuso, il che (essendo il calore di fusione del ghiaccio uguale a circa $80 \text{ cal/g} = 335 \text{ J/g}$) richiede la somministrazione di una quantità di calore $(335 \text{ J/g}) \times 5000 \text{ g} = 1,67 \times 10^6 \text{ J}$. Essendo il flusso di calore $\varphi = 12 \text{ J/s}$, il tempo necessario perché fonda tutto il ghiaccio è $(1,67 \times 10^6 \text{ J}) / (12 \text{ J/s}) = 1,39 \times 10^5 \text{ s}$. E dato che in 24 h ci sono solo 86 400 s, dopo 24 ore la fusione del ghiaccio non è ancora completata, perciò le bevande si trovano ancora alla temperatura iniziale.

7 Il risultato è del tutto inattendibile, perché lo studente ha assegnato al salto di temperatura tra le due facce della lastra di vetro un valore molto più grande di quello effettivo, ottenendo in tal modo per il flusso termico un valore assolutamente esagerato. Come è mostrato in fig. 10, i 27°C di differenza tra temperatura interna ed esterna sono quasi tutti ripartiti tra i due sottili strati di aria che, all'interno e all'esterno, aderiscono al vetro^[1].

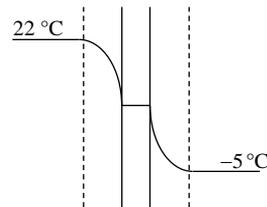


Fig. 10 – Andamento della temperatura attraverso il vetro della finestra

8 Se T è la temperatura assoluta del filamento e T_a quella dell'ambiente circostante, il filamento irradia, per unità di tempo e di area, un'energia netta $H = e\sigma(T^4 - T_a^4)$, dove e rappresenta l'emissività e σ è la costante di Ste-

¹ Se lo strato d'aria aderente alla superficie del vetro fosse omogeneo, la temperatura varierebbe in esso in modo lineare, e non nel modo indicato in figura. In realtà, più ci si allontana dal vetro e più diventa rapido il ricambio e il rimescolamento delle molecole, per cui al variare della distanza dal vetro la temperatura tende a variare in modo sempre più lento, fino a restare costante.

fan-Boltzmann. Nel nostro caso, supponendo che l'ambiente sia a 20°C risulta $H = 0,30 \times (5,67 \times 10^{-8}) \times [(2200 + 273)^4 - (20 + 273)^4] \text{ W/m}^2$. Trascurando, tra parentesi quadrata, il termine che contiene la temperatura dell'ambiente (in considerazione del fatto che l'ordine di grandezza di tale termine è 10^{10} , mille volte inferiore all'ordine di grandezza del termine da cui viene sottratto), si ottiene $H = 6,36 \times 10^5 \text{ W/m}^2$. Moltiplicando per l'area A della superficie del filamento dobbiamo ottenere 60 W , ragione per cui risulta

$$A = 60 \text{ W} / (6,36 \times 10^5 \text{ W/m}^2) = 9,43 \times 10^{-5} \text{ m}^2 = 0,943 \text{ cm}^2.$$

- 9) Detta T la temperatura kelvin del corpo e T_a quella dell'ambiente, l'energia perduta a metro quadrato e a secondo è
- $$H = e\sigma(T^4 - T_a^4) = 1 \times (5,67 \times 10^{-8}) \times (303^4 - 293^4) \text{ W/m}^2 = 60,0 \text{ W/m}^2.$$

Se l'area A che irradia è $1,2 \text{ m}^2$, il consumo di energia del corpo umano per irraggiamento è $P = AH = 72 \text{ J/s}$. È all'incirca il consumo di una normale lampada a incandescenza per uso domestico.

- 10) Il vaso Dewar è schematizzato in fig. 11. Tra i due involucri c'è aria molto rarefatta, per cui sono ridotti al minimo tanto i fenomeni di convezione che lo spostamento di calore dall'involucro esterno a quello interno (o viceversa) per conduzione. La radiazione che, dall'ambiente esterno, giunge sulla superficie argentata del contenitore più grande viene quasi tutta riflessa. La parte che non viene riflessa viene per lo più assorbita dal materiale del contenitore perché la superficie interna, anch'essa argentata, irradia molto poco. Quel poco

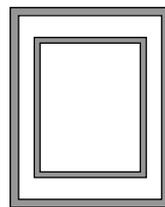


Fig. 11

che viene irradiato arriva sulla superficie del contenitore interno, a sua volta a bassissimo coefficiente di assorbimento, e quindi viene praticamente tutto riflesso. Quello che non viene riflesso viene quasi tutto assorbito dal materiale, perché anche la superficie interna del contenitore ha un basso coefficiente di emissione. In definitiva, solo una frazione minima del calore che dall'ambiente esterno giunge sulla superficie esterna del contenitore viene trasmesso a quanto è posto nella cavità. Reciprocamente, solo una frazione minima del calore che, da ciò che viene posto nella cavità, si sposta sulla superficie della cavità viene trasmesso all'esterno.

- 11) L'energia emessa è proporzionale alla quarta potenza della temperatura assoluta (legge di Stefan-Boltzmann). Se la temperatura Celsius varia da 0 a 100, la temperatura assoluta varia da 273 a 373, quindi aumenta per un fattore 1,366. L'energia emessa aumenterà pertanto per un fattore $1,366^4 = 3,48$.
- 12) Secondo la legge dello spostamento di Wien, la frequenza sulla quale viene emessa la massima potenza varia in proporzione diretta alla temperatura assoluta. Quando la temperatura Celsius varia da 700 a 1000°C , la temperatura assoluta varia da 973 a 1273 K, viene cioè incrementata per

un fattore 1,31. La frequenza di massima emissione aumenta quindi nello stesso rapporto, e nello stesso rapporto diminuisce la corrispondente lunghezza d'onda: da 7,20 a $(7,20/1,31) \mu = 5,50 \mu$.

- 13 Vero. Proprio per questo la radiazione da cavità ha carattere universale, e può essere genericamente indicata come radiazione da corpo nero.
- 14 Vero. Il corpo nero è sia l'assorbitore ideale che l'emettitore ideale. Assorbe tutta la radiazione che riceve, senza riflessione alcuna: perciò, esposto alla luce, a bassa temperatura appare visivamente nero. Ma, a pari temperatura, irradia più energia di qualsiasi altra superficie, perciò se è abbastanza caldo da irradiare sulle frequenze ottiche appare visivamente più luminoso. Se osserviamo un tubo metallico, sulla superficie del quale è stato praticato un forellino, il forellino (che rappresenta notoriamente un'ottima approssimazione di corpo nero) appare nero; ma se il tubo viene reso incandescente e lo osserviamo al buio, la luce proveniente dal forellino è molto più brillante di quella che proviene dal resto della superficie.
- 15 Nello stesso rapporto dell'energia irradiata: 1/3.

- 16 *Primo errore*: in ordinate deve figurare non l'energia, ma il potere emissivo specifico (o «radianza spettrale»), definito in modo che il suo integrale rispetto alla lunghezza d'onda λ (l'area quindi sottesa dalla curva) nell'intervallo tra λ_1 e λ_2 rappresenti l'energia complessivamente emessa per unità di area e di tempo sulle lunghezze d'onda comprese tra λ_1 e λ_2 .

Secondo errore: è sbagliata l'indicazione delle temperature. Al crescere della temperatura il picco della curva diventa sempre più alto, non sempre più basso.

Terzo errore: le curve non si attraversano. Se il massimo di una curva è inferiore al massimo di un'altra curva, i valori della prima sono inferiori ai valori della seconda per *qualsiasi* valore di λ .

Si osservi anche che nel disegno le tre curve sottendono un'area approssimativamente uguale, mentre l'area sottesa dalle tre curve dovrebbe essere direttamente proporzionale alla quarta potenza della relativa temperatura: l'area sottesa dalla curva $3T$ (quella col picco più alto) dovrebbe essere $3^4 = 81$ volte più grande di quella sottesa dalla curva T , e $1,5^4 \approx 5$ volte più grande di quella sottesa dalla curva $2T$.

Nota. Probabilmente lo studente si è confuso con le curve che mostrano la densità di probabilità nella distribuzione di Maxwell delle velocità molecolari di un gas perfetto.

Capitolo 9

Introduzione alla termodinamica

Non ci sono esercizi per questo capitolo

Capitolo 10

Il primo principio

QUESITI E PROBLEMI

- 1 Tenuto conto che, quando il volume di un gas reale subisce l'incremento dV , il lavoro compiuto dalle forze intermolecolari di coesione è $\delta L = -n^2 A (dV)/V^2$, se ne deduca l'espressione dell'energia potenziale associata a tale interazione.
- 2 Si completi lo schema della sottostante fig.5 associando a ciascuna delle caselle vuote l'opportuna forma energetica, da scegliersi nell'elenco seguente:
 - (a) energia potenziale interna (dipendente dalle sole interazioni interne)
 - (b) energia cinetica esterna (o «del centro di massa»: energia cinetica che spetterebbe al CM se in esso fosse localizzata l'intera massa del sistema)
 - (c) energia interna
 - (d) energia propria (o intrinseca: l'energia che il sistema possiede indipendentemente da eventuali interazioni con altri sistemi)
 - (e) energia potenziale esterna (dipendente dalle interazioni con altri sistemi)
 - (f) energia cinetica interna (l'energia cinetica complessiva delle particelle del sistema vista nel riferimento del centro di massa).

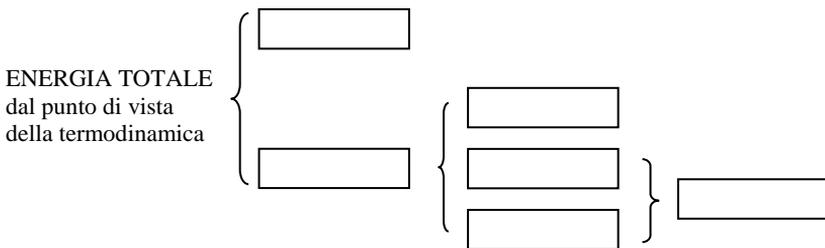


Fig.5

- 3 L'energia interna di un sistema termodinamico può presentarsi sia sotto forma macroscopica che sotto forma microscopica (*vero/falso*, spiegare).
- 4 Il primo principio della termodinamica vale solo per trasformazioni reversibili (*vero/falso*).
- 5 Il bilancio energetico di una trasformazione termodinamica può essere espresso da un'equazione che pone a primo membro la somma $q + L_e + L_i$, dove q è il calore somministrato al sistema (negativo se sottratto al sistema), L_e è il lavoro compiuto dalle forze esterne (quelle che dall'ester-

no del sistema vengono esercitate sul sistema), L_i il lavoro compiuto dalle forze interne.

(a) Che cosa compare a secondo membro di tale equazione?

(b) Si spieghi in che modo si passa da tale relazione alla formula (tipica, a livello scolastico, della maggior parte dei problemi di termodinamica) $q = L + \Delta U$ (dove U rappresenta la somma dell'energia termica e dell'energia potenziale microscopica interna).

(c) Supponiamo che il primo principio venga espresso nella forma $q + L_e = \Delta x$. Che cosa esprimerebbe in tal caso il simbolo x ?

- 6 Un certo quantitativo d'acqua viene travasato, mediante un tubo di collegamento, da un recipiente a un altro recipiente posto a un livello inferiore (fig. 6). Si scriva nella forma $q + L_e = \Delta U$ il bilancio energetico termodinamico relativo alla trasformazione che porta dallo stato di equilibrio iniziale allo stato di equilibrio finale:

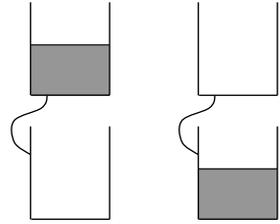


Fig. 6

(a) per il liquido, (b) per il sistema contenitori + tubo di collegamento, (c) per il sistema liquido + contenitori + tubo di collegamento, (d) per l'universo.

- 7 Si dimostri che l'incremento ΔU subito dall'energia microscopica interna di un gas perfetto in una qualsiasi trasformazione termodinamica (tra stati di equilibrio) si può sempre esprimere nella forma $\Delta U = n C_V \Delta T$, dove n è il numero di moli, C_V il calore molare a volume costante, ΔT l'incremento della temperatura Kelvin (o, equivalentemente, della temperatura Celsius).
- 8 In una calda giornata estiva la signora Maria, che sta uscendo di casa per andare a fare la spesa, decide di lasciare in funzione il ventilatore, nella speranza di trovare l'appartamento un po' più fresco al ritorno. È una speranza fondata?
- 9 Come si può esprimere, in funzione delle coordinate di stato iniziali e finali, il calore fornito a un gas perfetto che subisce una trasformazione isoterma?
- 10 Cinque moli di gas perfetto biatomico sono contenute in un recipiente cilindrico chiuso da un pistone mobile. Posto che la temperatura sia inizialmente $400\text{ }^\circ\text{C}$, che le pareti entro cui il gas è confinato abbiano capacità termica zero e che nessuno scambio di calore sia possibile tra il gas e l'ambiente esterno, si calcoli quanto vale il lavoro compiuto dal gas se, spostando molto lentamente il pistone, il suo volume viene fatto raddoppiare.
- 11 Un gas di Van der Waals subisce una trasformazione isoterma alla temperatura T passando dal volume V_1 al volume V_2 .
- (a) Che cosa accade dell'energia interna del gas?
- (b) Come si può calcolare il calore da esso assorbito?

- 13 Un gas perfetto subisce una serie di trasformazioni reversibili: prima un'espansione isoterma, poi una compressione adiabatica, infine una compressione isoterma. Sapendo che il calore complessivamente scambiato dal gas è zero, si spieghi in che modo tale circostanza condiziona la rappresentazione dell'intero processo nel piano di Clapeyron.
- 14 Che cosa accade della temperatura di un gas perfetto che si espande liberamente nel vuoto? Che cosa accade, nelle stesse circostanze, della temperatura di un gas reale?
- 15 La relazione di Mayer stabilisce che, per un gas perfetto, il calore molare a pressione costante si ottiene dal calore molare a volume costante aggiungendo la costante dei gas R . Le trasformazioni di cui qui si parla devono essere necessariamente reversibili?
- 16 Un certo quantitativo di ammoniaca (NH_3) subisce un'espansione reversibile rappresentata nel piano pV da un segmento rettilineo. Nello stato iniziale è $p_1 = 2 \text{ atm}$, $V_1 = 1,2 \text{ l}$. Nello stato finale è $p_2 = 3 \text{ atm}$, $V_2 = 3 \text{ l}$. Si determini:
 (a) il calore molare medio del gas nella trasformazione,
 (b) il calore molare del gas all'inizio e al termine della trasformazione.
- 16 Nell'ambito della domanda precedente viene attribuito ad un gas un calore molare finale diverso da quello iniziale. Tutto questo sembra implicare che ad ogni stato del gas possa essere associato un particolare valore del calore molare, caratteristico di quello stato: dobbiamo dunque concepire il calore molare come una funzione di stato?
- 17 Si trovi come si corrispondono temperatura e volume, pressione e volume, pressione e temperatura di un gas perfetto nell'ambito di una trasformazione adiabatica reversibile.
- 18 Si risponda ancora al quesito precedente, facendo però riferimento a un gas reale schematizzato secondo il modello di Van der Waals. Si supponga che anche per un tale gas valga la relazione di Mayer tra calore molare a pressione costante e calore molare a volume costante¹.
- 19 Nel corso di una certa trasformazione, un gas perfetto monoatomico ha assorbito una quantità di calore tre volte più grande del lavoro compiuto. Si dimostri che la trasformazione potrebbe essere una politropica di indice $-1/3$.
- 20 Tenuto conto che il lavoro compiuto da un gas durante una trasformazione reversibile descritta dall'equazione $pV^\alpha = \text{cost.}$, con $\alpha \neq 1$, è $L = \Delta(pV)/(1-\alpha)$, si dimostri che per un gas perfetto che subisce tale trasformazione il calore molare è $C = C_V + R/(1-\alpha) = C_V(\gamma-\alpha)/(1-\alpha)$.

¹ Come in realtà si verifica, a meno di un errore normalmente del tutto inapprezzabile.

21 Un gas perfetto si espande reversibilmente secondo l'equazione $pV^\alpha = \text{cost.}$ assorbendo calore. Si dimostri che, se vogliamo che la temperatura finale del gas sia inferiore a quella iniziale, il valore di α deve essere necessariamente compreso tra 1 e $\gamma = C_p/C_v$, estremi esclusi.

22 Un gas perfetto triatomico è in equilibrio all'interno di un contenitore cilindrico (fig. 7) chiuso superiormente da un pistone di massa $m = 0,5 \text{ kg}$ e sezione $S = 20 \text{ cm}^2$, scorrevole senza attrito in direzione verticale: sul pistone è appoggiato un blocco di massa $M = 19m$. Sapendo che nessuno scambio termico è possibile tra l'interno e l'esterno del cilindro, e assumendo uguale a 10^5 Pa il valore della pressione atmosferica, si determini in quale rapporto aumenta il volume del gas se il blocco viene tolto.

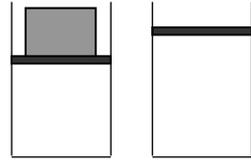


Fig. 7

23 Con riferimento al problema precedente, si supponga che, dopo che il gas ha raggiunto la nuova situazione di equilibrio, con volume superiore a quello iniziale, la massa supplementare M venga posta nuovamente sul pistone.

(a) Possiamo a priori aspettarci che il pistone recuperi la posizione che aveva prima che il gas venisse lasciato espandere?

(b) Si calcoli il volume del gas nella nuova posizione di equilibrio.

24 Si consideri nuovamente il problema 22, ma si assuma questa volta che le pareti del cilindro siano permeabili al calore. Posto che il volume del gas sia inizialmente $V_1 = 1000 \text{ cm}^3$, si trovi quale valore assume il volume del gas quando il blocco viene rimosso, e quanto calore attraversa le pareti del cilindro.

25 Si supponga ora, con riferimento alla situazione descritta al problema precedente, che il blocco venga nuovamente posizionato sul pistone mobile.

(a) Possiamo aspettarci che il pistone ritorni alla posizione iniziale?

(b) Si calcoli il calore scambiato dal gas nella trasformazione.

26 Un contenitore cilindrico a pareti adiabatiche, la cui sezione orizzontale interna ha area S , è diviso in due settori (fig. 8) da un pistone adiabatico di massa M , mobile senza attrito in senso verticale. Il settore superiore A contiene n_A moli di un gas perfetto monoatomico in equilibrio a pressione p_A e temperatura T_A , al quale è possibile somministrare calore dall'esterno tramite una resistenza elettrica; il settore inferiore B contiene n_B moli di gas perfetto biatomico in equilibrio a temperatura T_B . Quanto calore occorre fornire al gas contenuto in A , in una trasformazione reversibile, se vogliamo che raddoppi la pressione esercitata dal pistone sul gas B ? Si consideri trascurabile la capacità termica del pistone e del contenitore.

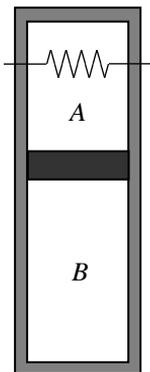


Fig. 8

- 27 Un cilindro a pareti adiabatiche è suddiviso in due scomparti, A e B , tramite una paratia interna fissa (fig.9). Lo scomparto A , delimitato superiormente da un pistone mobile a sua volta adiabatico, contiene n moli di un gas perfetto monoatomico il cui volume può essere fatto variare modificando il carico applicato al pistone. Lo scomparto B contiene $n/2$ moli di un gas perfetto triatomico. Tenuto presente che la paratia interna consente il passaggio di calore e ha, come le pareti del cilindro, capacità termica zero, si trovi come si corrispondono, in una trasformazione reversibile, la pressione e la temperatura del gas contenuto in A .

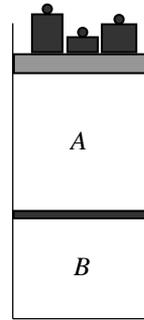
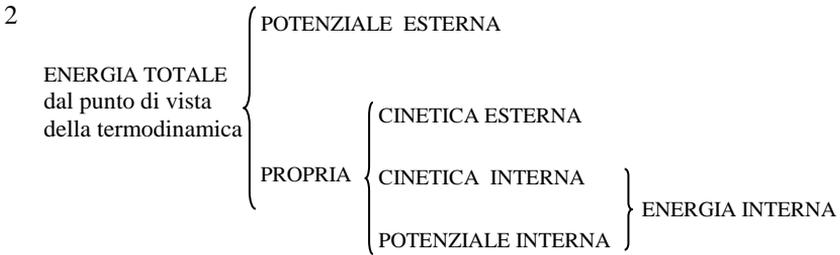


Fig.9

- 28 Con riferimento al problema precedente, si supponga ora che i due gas siano separati da un diaframma che può spostarsi senza attrito, diatermico (conduttore del calore), di massa trascurabile. Come cambierebbe la risposta?
- 29 Si consideri nuovamente la situazione descritta al problema 27: si supponga ora che lo scomparto B sia in un primo tempo completamente vuoto, e che a un certo punto nella paratia fissa di separazione venga aperto un foro. Di quanto si abbasserà il pistone? Come varierà la temperatura del gas?
- 30 Il recipiente A contiene $n_A = 2$ moli di gas perfetto monoatomico a temperatura $T_A = 300$ K, il recipiente B contiene $n_B = 5$ moli di gas perfetto triatomico a temperatura $T_B = 600$ K. Se i due recipienti vengono messi in comunicazione, i due gas si espandono fino ad occupare uniformemente tutto il volume disponibile: quale sarà la temperatura finale del sistema?

RISPOSTE

- 1 Essendo il lavoro delle forze conservative uguale e contrario all'incremento dell'energia potenziale corrispondente, sarà $\delta L = -n^2 A (dV)/V^2 = -dEP$. Pertanto, quando il volume del gas varia da V_1 a V_2 l'energia potenziale associata alla coesione molecolare subisce l'incremento $\Delta EP = EP_2 - EP_1 = \int_{V_1}^{V_2} dEP = \int_{V_1}^{V_2} \frac{n^2 A}{V^2} dV = n^2 A \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right)$. L'energia potenziale, definita come sempre a meno di una costante additiva arbitraria, è quindi $EP = -(n^2 A/V) + \text{cost}$. Se assumiamo che per $V = \infty$ sia $EP = 0$, la costante additiva è zero, e l'energia potenziale, sempre negativa, ha modulo inversamente proporzionale al volume.



- 3 Vero. L'energia cinetica macroscopica interna è associata al moto ordinato, collettivo delle particelle costitutive, così come appare nel riferimento del centro di massa^[2]; l'energia cinetica microscopica interna (spesso denominata *energia termica*) è invece associata al moto disordinato, individuale, statisticamente nullo (la somma vettoriale delle velocità è dappertutto e in ogni istante uguale a zero) dell'agitazione termica delle particelle.

L'energia potenziale macroscopica interna è associata a interazioni tra parti macroscopiche del sistema, e varia in funzione di spostamenti coordinati e macroscopici delle particelle (ad esempio, potrebbe essere l'energia potenziale elastica del sistema costituito da due blocchi collegati da una molla); l'energia potenziale microscopica interna è associata all'interazione di ogni particella costitutiva con le particelle circostanti, e a variazioni delle relative distanze.

L'energia interna U di cui tipicamente si parla a proposito di trasformazioni termodinamiche (si pensi al primo principio nella forma $q = L + \Delta U$) è energia cinetica e potenziale alla scala microscopica.

- 4 Falso. Il primo principio della termodinamica stabilisce che, quando l'energia di un sistema isolato risulta non conservata a livello macroscopico, è invece sempre conservata se nel bilancio si include l'energia microscopica. Tale idea di conservazione si riferisce a *qualsiasi* tipo di trasformazione, e non solo a trasformazioni puramente immaginarie come le reversibili.
- 5 (a) L'incremento dell'energia cinetica complessiva EC_{tot} del sistema (somma dell'energia cinetica di tutte le particelle costitutive).
 (b) Assumendo: primo, che il lavoro L compiuto dal sistema su altri sistemi sia uguale e contrario al lavoro L_c (in tal caso il lavoro L compiuto dal sistema corrisponde, a parte il segno, all'energia cinetica fornita al sistema dal lavoro delle forze esterne); secondo, che non ci siano variazioni nell'energia cinetica e nell'energia potenziale interna a livello macroscopico (così le variazioni dell'energia interna si verificano solo al livello microscopico, riguardano cioè la sola energia interna microscopica U); terzo,

² Pro memoria: il riferimento del CM è un riferimento cartesiano con origine nel CM e con assi coordinati dotati – nel giudizio degli osservatori inerziali – di moto di pura traslazione.

che le forze interne siano, al livello delle singole particelle, tutte conservative (in tal modo al lavoro L_i corrisponde l'incremento $\Delta EP_i = -L_i$ dell'energia potenziale microscopica interna).

Osservazione. La prima condizione ($L = L_e$) è sempre verificata nel caso tipico dell'interazione tra il pistone mobile di chiusura di un contenitore cilindrico e il gas ivi contenuto: il lavoro compiuto dalle forze che il gas esercita sul pistone è necessariamente uguale e contrario, in ogni tipo di trasformazione, a quello compiuto dalle forze che il pistone esercita sul gas. La $L = L_e$ non sarebbe invece verificata nel caso, ad esempio, di un liquido che viene travasato da un recipiente a un altro recipiente posto più in basso: al lavoro compiuto dalle forze gravitazionali applicate al liquido (con produzione di energia cinetica macroscopica, che alla fine si ritroverà tutta come energia cinetica del moto di agitazione termica) non fa riscontro alcun lavoro esterno compiuto dal liquido. Si veda anche la domanda 2 a pag. 28.

(c) L'energia complessiva (cinetica + potenziale, macro e microscopica) del sistema che ha ricevuto il calore q e sul quale è stato eseguito da parte delle forze esterne il lavoro L_e .

- 6 (a) Se il liquido ha massa m e il suo baricentro si sposta di h verso il basso, durante la caduta del liquido viene compiuto il lavoro mgh da parte delle forze gravitazionali. Viene inoltre compiuto sul liquido un lavoro resistente d'attrito $-L'_a$ da parte della pareti del tubo e dei contenitori, più un lavoro d'attrito di valore complessivamente nullo (vedi risposta 2, pag. 30) da parte di forze d'attrito interne al liquido stesso. Possiamo inoltre supporre che una certa quantità di calore q si sposti dal liquido, scaldatosi per attrito, al sistema dei contenitori. Se consideriamo trascurabili le variazioni dell'energia potenziale interna del liquido, il bilancio energetico del liquido è $mgh - L'_a - q = \Delta E'_t$, dove $\Delta E'_t$ rappresenta l'incremento dell'energia termica.

(b) I contenitori si scaldano sia per il calore ricevuto dal liquido, sia per il lavoro L''_a delle forze d'attrito del liquido sulle pareti (lavoro uguale e contrario rispetto al lavoro $-L'_a$ delle forze d'attrito delle pareti sul liquido). Il bilancio energetico è quindi $q + L''_a = \Delta E''_t$.

(c) L'unico lavoro delle forze esterne sull'intero sistema è mgh . Pertanto il bilancio energetico è espresso dalla relazione $mgh = \Delta E'_t + \Delta E''_t$ (che è la somma delle relazioni scritte ai due punti precedenti).

(d) Per l'universo, che chiaramente non riceve apporti energetici dall'esterno, il bilancio energetico è $0 = \Delta E'_t + \Delta E''_t - mgh$. L'effetto di riscaldamento verificatosi con lo spostamento dell'acqua da un recipiente all'altro è pagato con una equivalente perdita di energia potenziale gravitazionale.

- 7 Essendo l'energia interna una funzione di stato, possiamo calcolarne la variazione lungo un qualsiasi percorso che porti il gas dallo stato iniziale 1 allo stato finale 2. Supponiamo dunque che il gas subisca dapprima una trasformazione isoterma che lo porta al volume finale (fig. 10), e poi un

trasformazione reversibile isocora che lo porta alla pressione finale, e in definitiva allo stato finale. Durante la prima trasformazione l'energia interna non varia, perché l'energia interna di un gas perfetto è puramente cinetica, e quindi non varia se non varia la temperatura. Durante la seconda trasformazione il gas riceve una quantità di calore $q = nC_V\Delta T$ e non compie alcun lavoro. Risultando, nell'isocora, $q = \Delta U$, la tesi è dimostrata.

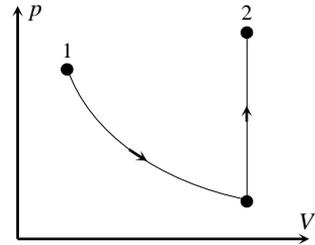


Fig. 10

- 8 No: la temperatura risulterà semmai lievemente più alta. Il refrigerio che si prova in prossimità di un ventilatore è dovuto non a un raffreddamento dell'aria, ma al fatto che il passaggio dell'aria sulla pelle ne attiva i processi di traspirazione e autoregolazione termica. In realtà, un ventilatore in funzione produce sull'aria dell'ambiente un effetto di riscaldamento: l'energia elettrica consumata dall'apparecchio trova in parte riscontro nel lavoro compiuto dalle pale in rotazione sull'aria, con produzione di energia cinetica macroscopica (che immediatamente dopo, per effetto degli attriti interni all'aria, si trasforma in energia cinetica del moto di agitazione termica delle molecole); la parte residua dell'energia assorbita dal ventilatore trova riscontro nel riscaldamento del motore, con ulteriore cessione di calore all'aria circostante. In termini di bilancio energetico termodinamico, l'aria riceve calore e compie un lavoro esterno (sulle pale del ventilatore) negativo: di qui l'incremento della sua energia termica. Un ventilatore da 100 W produce esattamente lo stesso effetto di riscaldamento di una lampada da 100 W.
- 9 Essendo il gas perfetto, nella trasformazione isoterma la sua energia interna non subisce variazioni, pertanto il calore fornito è uguale al lavoro compiuto: $q = L = nRT \ln(V_2/V_1) = nRT \ln(p_1/p_2)$. Al posto di nRT possiamo naturalmente scrivere p_1V_1 , oppure p_2V_2 .
- 10 Data la lentezza con cui il pistone viene spostato, possiamo schematizzare la trasformazione adiabatica del gas come reversibile: sarà pertanto $T_2 V_2^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1}$, vale a dire $T_2 = T_1 (V_1/V_2)^{\gamma-1}$, con $T_1 = 400 + 273$ K = 673 K, $V_1 = 0,5V_2$ e $\gamma = 7/5$. Dunque, $T_2 = 673 \times 0,5^{2/5} = 510$ K. L'energia interna del gas ha con ciò subito la diminuzione $U_1 - U_2 = nC_V(T_1 - T_2) = 5 \times (5R/2) \times (673 - 510)$ J = $1,69 \times 10^4$ J. Non essendoci scambio di calore, il lavoro compiuto dal gas è uguale alla diminuzione dell'energia interna: $L = 1,69 \times 10^4$ J.
- 11 (a) Dato che per ipotesi la temperatura non varia, non varia nemmeno l'energia cinetica del moto di agitazione termica, e l'incremento dell'energia interna si riduce all'incremento dell'energia potenziale associata all'interazione tra molecole: in base pertanto a quanto trovato alla risposta 1, ri-

sulta $\Delta U = \Delta EP = n^2 A \left[\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right]$.

(b) Il lavoro compiuto dal gas è $L = nRT \ln \frac{V_2 - nB}{V_1 - nB} + n^2 A \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right)$.

Pertanto, per il primo principio sarà $q = L + \Delta U = nRT \ln \frac{V_2 - nB}{V_1 - nB}$.

- 12 Il gas scambia calore solo lungo le due isoterme, prima in entrata (in fig. 11, isoterma $1 \rightarrow 2$) poi in uscita (isoterma $3 \rightarrow 4$). Trattandosi di gas perfetto, lungo le isoterme l'energia interna non subisce variazioni, quindi il calore scambiato coincide col lavoro compiuto: occorre perciò che le aree poste sotto le due isoterme siano uguali.

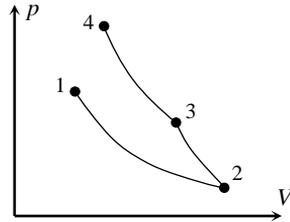


Fig. 11

- 13 Per il primo principio, la temperatura di un gas perfetto resta invariata: non verificandosi infatti né esecuzione di lavoro, né scambio di calore, resta invariata l'energia interna, in questo caso biunivocamente legata alla temperatura.

La temperatura di un gas reale, invece, normalmente diminuisce: l'energia interna resta anche qui invariata, ma si verifica un aumento dell'energia potenziale legata all'interazione attrattiva tra molecole (lavoro resistente delle forze di coesione), e quindi di altrettanto deve diminuire l'energia cinetica del moto di agitazione termica. In circostanze particolari potrebbe tuttavia verificarsi, con l'espansione, un effetto di riscaldamento: ciò si verifica quando il gas, preliminarmente portato a un valore di temperatura inferiore a un valore critico caratteristico del particolare gas considerato, si espande non liberamente, ma attraverso un setto poroso.

- 14 Il riscaldamento a volume costante no, il riscaldamento a pressione costante sì. Se infatti il volume è mantenuto costante, e se ovviamente il gas non ha la possibilità di compiere lavoro su oggetti estranei posti all'interno del contenitore, il lavoro compiuto dal gas durante il processo è zero: perciò, per il primo principio, a un dato calore somministrato corrisponde in ogni caso lo stesso incremento dell'energia interna, e quindi della temperatura (questo vale anche per un gas reale, dato che se non varia il volume non varia neanche l'energia potenziale associata all'interazione tra molecole).

Per quanto invece riguarda la trasformazione a pressione costante, il problema si pone in questi termini: nel corso della trasformazione, la pressione deve essere in ogni istante univocamente definibile (e sempre uguale), oppure deve essere semplicemente uguale nello stato di equilibrio finale e in quello iniziale? Se vale la prima ipotesi, la trasformazione è descrivibile come successione continua di stati di equilibrio, e quindi come

reversibile. Si consideri allora che la relazione di Mayer si dimostra scrivendo il primo principio per un gas perfetto nella forma differenziale $\delta q = p dV + dU = p dV + n C_V dT$, dividendo poi primo e secondo membro per $n dT$, e scrivendo infine R in luogo di $p dV / n dT$.

Tutto questo presuppone che si possa univocamente parlare di pressione e temperatura, e cioè che ogni stato intermedio del gas sia indistinguibile da uno stato di equilibrio, e sia quindi descritto dall'equazione del gas perfetto; e che, risultando costante la pressione, differenziando l'equazione del gas perfetto si ottenga a primo membro $p dV$ (anziché $p dV + V dp$).

A illustrazione del fatto che, a parità tra pressione iniziale e pressione finale, il calore da fornire per ottenere un certo effetto di riscaldamento su un dato quantitativo di gas perfetto *non* è univocamente definito, ma varia a seconda delle circostanze, si considerino le due esperienze seguenti. *Esperienza A*: si somministra reversibilmente il calore q' al gas sotto pressione costante fino al raddoppio del volume. Con ciò (per la $pV = nRT$) si è raddoppiata anche la temperatura Kelvin, e quindi anche l'energia interna: risulta $q' = p \Delta V + \Delta U'$. *Esperienza B*: il gas viene lasciato espandere bruscamente nel vuoto fino al raddoppio del volume, senza esecuzione di lavoro e senza alcun effetto di raffreddamento, dopo di che gli viene somministrato il calore q'' necessario a raddoppiarne la temperatura Kelvin e a riportare quindi la pressione al valore iniziale. Risulta $\Delta U'' = \Delta U'$, e quindi $q'' = \Delta U' = q' - p \Delta V$.

- 15 (a) Il calore molare medio è il rapporto tra il calore complessivamente assorbito dal gas nella trasformazione e il prodotto del numero di moli per l'incremento di temperatura: $C = q / (n \Delta T) = qR / \Delta(pV)$. Per il primo principio, possiamo calcolare il calore assorbito come somma del lavoro compiuto e dell'incremento dell'energia interna. Il lavoro compiuto dal gas corrisponde all'area sottesa dal segmento 1-2 (fig. 12):

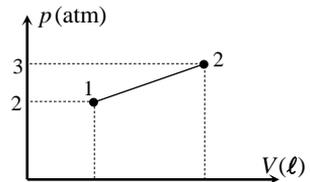


Fig. 12

$L = (V_2 - V_1) (p_1 + p_2) / 2 = (1,8 \times 5 / 2) \ell \cdot \text{atm} = 4,5 \ell \cdot \text{atm} = 4,5 \times 101,3 \text{ J} = 456 \text{ J}$. L'incremento di energia interna è $\Delta U = n C_V \Delta T = C_V \Delta(pV) / R$, dove $C_V / R = (6R/2) / R = 3$ (la molecola NH_3 dell'ammoniaca è costituita da quattro atomi) e dove $\Delta(pV) = (p_2 V_2 - p_1 V_1) = (9 - 2,4) \ell \cdot \text{atm} = 6,6 \ell \cdot \text{atm} = 6,6 \times 101,3 \text{ J} = 668,6 \text{ J}$. Pertanto $\Delta U = 2006 \text{ J}$, e in definitiva $q = L + \Delta U = (456 + 2006) \text{ J} = 2462 \text{ J}$. Essendo dunque $C = qR / \Delta(pV)$, otteniamo $C = (2462 \times 8,315 / 668,6) \text{ J} / (\text{mol} \cdot \text{K}) = 30,6 \text{ J} / (\text{mol} \cdot \text{K})$.

(b) In termini differenziali, e cioè con riferimento a una trasformazione tra due stati di equilibrio infinitamente prossimi, il calore fornito al sistema è, per il primo principio, $\delta q = \delta L + dU = p dV + n C_V dT$. Il corrispondente calore molare è $C = \delta q / n dT = p dV / n dT + C_V$. La pressione p è nota in funzione di V : risulta infatti $p = p_1 + k(V - V_1)$, con $k = (p_2 - p_1) / (V_2 - V_1)$

$= (1/1,8) \text{ atm}/\ell = 0,556 \text{ atm}/\ell$. Se quindi la derivata dV/dT viene espressa in funzione di V , il calore molare è senz'altro noto in funzione di V . Ponendo $p = nRT/V$ nella $p = p_1 + k(V-V_1)$ otteniamo $T = (p_1V + kV^2 - kV_1V)/nR$, quindi $dT/dV = (p_1 + 2kV - kV_1)/nR$ e $dV/dT = nR/(p_1 + 2kV - V_1)$. Essendo $C = pdV/ndT + C_V$, si ottiene in definitiva

$$C = \frac{pR}{p_1 + k(2V - V_1)} + C_V, \text{ ovvero anche (essendo } p_1 + k[V - V_1] = p)$$

$$C = [pR/(p + kV)] + 3R.$$

Si nota da tale espressione che il calore molare va diminuendo con l'aumentare del volume: ci aspettiamo pertanto di trovare per il calore molare iniziale un valore più grande del valore medio già in precedenza trovato [30,6 J/(mol·K)], per il calore molare finale un valore più piccolo. All'inizio della trasformazione è in effetti $p = 2 \text{ atm}$, $V = 1,2 \ell$, pertanto risulta

$$C = \left(\frac{p_1}{p_1 + kV_1} + 3 \right) R = \{ [2 / (2 + 0,556 \times 1,2)] + 3 \} R =$$

$$= (0,750 + 3) R = 3,750 \times 8,315 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}) =$$

$$= 31,2 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}) [> 30,6 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})].$$

Alla fine della trasformazione è invece $p = 3 \text{ atm}$, $V = 3 \ell$, perciò

$$C = \left(\frac{p_2}{p_2 + kV_2} + 3 \right) R = \left(\frac{3}{3 + 0,556 \times 3} + 3 \right) R = (0,643 + 3) R =$$

$$= 3,643 \times 8,314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}) = 30,3 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}) [< 30,6 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})].$$

- 16 No. Il valore iniziale si riferisce al passaggio dallo stato iniziale allo stato che immediatamente lo segue *nella particolare trasformazione subita dal gas*, il calore molare finale si riferisce al passaggio del gas allo stato finale dallo stato che immediatamente lo precede *nella particolare trasformazione subita dal gas*. Negli stessi stati, iniziale e finale, il calore molare sarebbe risultato diverso se fossero stati diversi gli stati contigui.
- 17 In termini differenziali, e cioè con riferimento a stati di equilibrio infinitamente prossimi, il primo principio si scrive $\delta q = \delta L + dU$. Trattandosi di un gas che subisce una trasformazione reversibile sarà $\delta L = p dV$, e trattandosi di un gas perfetto sarà $dU = nC_V dT$. Nel caso di un'adiabatica ($\delta q = 0$) sarà quindi $p dV + nC_V dT = 0$, relazione che, ponendo $p = nRT/V$ e dividendo per nT , diventa $(R/V)dV + (C_V/T)dT = 0$. Integrando si ottiene $R \ln V + C_V \ln T = \text{cost.}$, ovvero $(R/C_V) \ln V + \ln T = \text{cost.}$ Essendo $R = C_p - C_V$ e $C_p/C_V = \gamma$, la relazione precedente può scriversi nella forma $(\gamma - 1) \ln V + \ln T = \text{cost.}$, o anche $\ln(V^{\gamma-1}T) = \text{cost.}$, o infine $V^{\gamma-1}T = \text{cost.}$ Ponendo $T = pV/nR$ tale relazione diventa $pV^\gamma = \text{cost.}$, ponendo invece $V = nRT/p$ si ottiene $T^\gamma/p^{\gamma-1} = \text{cost.}$
- 18 La $\delta q = \delta L + dU = 0$ significa in questo caso $p dV + nC_V dT + (n^2A/V^2)dV = 0$. Se poniamo $p = \frac{nRT}{V - nB} - \frac{n^2A}{V^2}$ (equazione di Van

der Waals) la relazione precedente diventa $\frac{nRT}{V-nB} dV - \frac{n^2A}{V^2} dV + nC_V dT + (n^2A/V^2) dV = 0$, cioè $\frac{RT}{V-nB} dV + C_V dT = 0$, vale a dire

$\frac{R dV}{V-nB} + C_V \frac{dT}{T} = 0$. Integrando si ottiene $R \ln(V-nB) + C_V \ln T = \text{cost.}$, ovvero $(R/C_V) \ln(V-nB) + \ln T = \text{cost.}$, oppure anche $\ln T (V-nB)^{R/C_V} = \ln T (V-nB)^{\gamma-1} = \text{cost.}$, e quindi $T(V-nB)^{\gamma-1} = \text{cost.}$, avendo supposto che sia $C_p - C_V = R$. Tenuto poi conto dell'equazione di Van der Waals, l'equazione di trasformazione si può scrivere anche nella forma $(p + \frac{n^2A}{V^2}) (V-nB)^\gamma = \text{cost.}$, e nella forma

$$(p + \frac{n^2A}{V^2})^{1-\gamma} T^\gamma = \text{cost.}$$

- 19 Per il primo principio della termodinamica è $q = L + \Delta U$, e nel nostro caso $3L = L + nC_V \Delta T$, cioè $2L = nC_V \Delta T$. Trattandosi di un gas perfetto monoatomico, $C_V = 3R/2$. Tenuto poi conto che, in una trasformazione politropica di indice α diverso da 1, il lavoro di un gas perfetto è $L = \frac{nR \Delta T}{1-\alpha}$, la relazione precedente può essere scritta nella forma $2 \frac{nR \Delta T}{1-\alpha} = n(3R/2) \Delta T$, da cui $\alpha = -1/3$.

Osservazione: la relazione $q = 3L$ potrebbe in realtà risultare verificata in un numero infinito di *altre* trasformazioni. Ad esempio, un gas potrebbe essere fatto espandere adiabaticamente con esecuzione di un dato lavoro L , e poi essere riscaldato a volume costante (senza esecuzione di lavoro) fino a che il calore assorbito dal gas risulti tre volte più grande del lavoro L prima compiuto.

- 20 Per il primo principio termodinamica è $q = L + \Delta U$, e nel nostro caso $q = \frac{\Delta(pV)}{1-\alpha} + \Delta U$. Trattandosi di un gas perfetto possiamo scrivere $nR \Delta T$

anziché $\Delta(pV)$, perciò $q = \frac{nR \Delta T}{1-\alpha} + nC_V \Delta T$, da cui

$C = \frac{q}{n \Delta T} = \frac{R}{1-\alpha} + C_V$. Essendo $R = C_p - C_V = \gamma C_V - C_V$, possiamo scrivere

$$C = \frac{\gamma C_V - C_V + C_V(1-\alpha)}{1-\alpha} = C_V(\gamma - \alpha)/(1-\alpha).$$

21 La trasformazione è una politropica di indice α (fig.13). Possiamo subito escludere che sia $\alpha = 1$, perché la trasformazione sarebbe isoterma e quindi il gas non si raffredderebbe. Dovendo essere positivo il lavoro compiuto dal gas (nella relazione $q = L + \Delta U$ è infatti per ipotesi $q > 0$ e $\Delta U < 0$), ed essendo tale lavoro esprimibile (gas perfetto) come $L = (nR\Delta T) / (1-\alpha)$, in cui $\Delta T < 0$, anche il denominatore dovrà risultare negativo: dunque, $\alpha > 1$. Dovrà inoltre essere $q = nC\Delta T > 0$, il che (per il fatto che $\Delta T < 0$) significa $C < 0$ e quindi (vedi domanda precedente) $C_V(\gamma - \alpha)/(1 - \alpha) < 0$. Essendo nel nostro caso $(1 - \alpha) < 0$, deve essere $\alpha < \gamma$. Il valore di α sarà quindi compreso tra 1 e γ , estremi esclusi: la trasformazione è, per così dire, una via di mezzo tra un'isoterma e un'adiabatica.

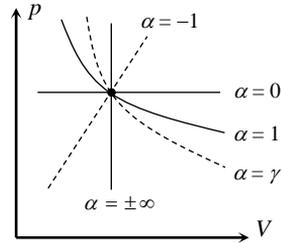


Fig. 13 - Alcune trasformazioni politropiche

22 Si tratta di una trasformazione adiabatica irreversibile: *non possiamo* quindi utilizzare l'equazione $pV^\gamma = \text{cost}$. Per il primo principio della termodinamica sarà $0 = L + \Delta U$, con $\Delta U = nC_V\Delta T$ (gas perfetto). Il lavoro L compiuto dal gas si può determinare in base alla considerazione che sia all'inizio che alla fine della trasformazione il sistema pistone + blocco ha velocità zero, perciò durante la trasformazione il lavoro complessivo delle forze agenti su tale sistema è zero: da ciò si desume che, se il pistone subisce lo spostamento h , il lavoro del gas è $L = (mg + p_0S)h = (mg + p_0S)(V_2 - V_1)/S$, dove con p_0 si è indicata la pressione atmosferica. Risulta inoltre $\Delta U = nC_V\Delta T = (6R/2)\Delta(pV)/R = = 3(p_2V_2 - p_1V_1)$. Il valore iniziale della pressione è $p_1 = p_0 + 20\text{ mg}/S$, il valore finale è $p_2 = p_0 + mg/S$. Fatte le opportune sostituzioni nella relazione $0 = L + \Delta U$, si ottiene $V_2 = V_1(p_0S + 15,25\text{ mg}) / (p_0S + mg)$. Introducendo i dati numerici si ottiene infine $V_2 = 1,34 V_1$.

Osservazione. Si vedrà in seguito (domanda 17, pag. 77) che, se il carico supplementare fosse stato rimosso dal pistone non in una sola volta, ma in modo molto graduale, così da poter schematizzare la trasformazione come reversibile, il gas avrebbe subito un *minore* aumento del volume.

23 (a) No. Il gas si ritroverebbe nello stesso stato termodinamico (sarebbero infatti uguali i valori di volume e pressione), il blocco esterno si troverebbe alla stessa altezza, nessuno scambio termico tra interno ed esterno si sarebbe verificato: tutto quindi, all'interno come all'esterno del cilindro, tornerebbe alla situazione di partenza, come se nessun processo si fosse verificato. Ma questo non può accadere, dato che il processo è chiaramente irreversibile. Attraverso considerazioni relative all'entropia del sistema si trova subito che il volume finale deve in effetti essere più grande di quello originario: si veda per questo la domanda 18 a pag. 77.

(b) Dobbiamo scrivere anche qui che, per il primo principio, sommando il lavoro compiuto dal gas con l'incremento della sua energia interna si ottiene zero. Se indichiamo col pedice 3 le grandezze relative allo stato finale di equilibrio, il lavoro del gas (come prima, e per le stesse ragioni, uguale e contrario a quello compiuto dalle forze gravitazionali e dalla spinta dei gas atmosferici) è in questo caso $L = -(20 mg + p_0 S)h$, con $h = (V_2 - V_3)/S$. L'incremento dell'energia interna è $\Delta U = n C_V \Delta T = (6R/2) \Delta(pV)/R = 3(p_3 V_3 - p_2 V_2)$, con $p_3 = p_0 + 20 mg/S$ e $p_2 = p_0 + mg/S$. Con tali sostituzioni si ottiene $V_3 = V_2(p_0 S + 5,75 mg) / (p_0 S + 20 mg)$, e introducendo i dati numerici $V_3 = 0,765 V_2 = 0,765 (1,34 V_1) = 1,025 V_1$. Alla fine del processo complessivo, il volume risulta maggiorato del 2,5%. Essendo la pressione tornata al valore di partenza, anche la temperatura assoluta, come il volume, risulterà maggiorata per un fattore 1,025.

- 24 Il gas interno è per ipotesi in contatto termico con l'aria atmosferica, la cui capacità termica è infinita, perciò il gas si trova all'inizio come alla fine alla temperatura dell'aria esterna. I volumi sono allora inversamente proporzionali alla pressione: $V_2/V_1 = p_1/p_2 = (p_0 + 20 mg/S) / (p_0 + mg/S)$. Introducendo i dati numerici si trova $V_2 = 1,45 V_1$. Trattandosi di gas perfetto, anche l'energia interna resterà uguale come la temperatura: per il primo principio sarà pertanto $q = L = (mg + p_0 S)h = (mg + p_0 S)(V_2 - V_1)/S = (mg + p_0 S)0,45 V_1/S = 46,1 \text{ J}$.
- 25 (a) Il pistone tornerà necessariamente alla posizione iniziale, perché il gas si troverà alla stessa temperatura (quella dell'aria esterna) e sotto la stessa pressione, e quindi dovrà avere lo stesso volume ($V_3 = V_1$). Si noti che ciò non è in contraddizione col fatto che la trasformazione è irreversibile: sia il gas che la massa M sono infatti tornati allo stato iniziale, ma si è verificato uno scambio di calore durante il doppio processo di espansione e compressione, e se il calore complessivamente scambiato è diverso da zero – come in effetti risulta, vedi il seguente punto (b) – è cambiato lo stato dell'aria esterna (è cambiata la sua entropia), perciò *non tutto*, nell'universo, è tornato come prima.

(b) Per il primo principio sarà $q' = L' = -(20 mg + p_0 S)h$, dove chiaramente h indica lo spostamento subito dal pistone. Dato che nel processo di espansione (domanda precedente) era $q = L = (mg + p_0 S)h$, risulta $|q'|/q = |L'|/L = (20 mg + p_0 S) / (mg + p_0 S)$, e introducendo i dati numerici $q'/q = 1,45$. Per mantenere costante la temperatura del gas, l'aria esterna ha dovuto estrarre dal gas una quantità di calore del 45% superiore a quella ceduta al gas durante il processo di espansione.

- 26 Alla somministrazione di calore farà riscontro il riscaldamento del gas A (fig. 14), con aumento della pressione e spostamento del pistone verso il basso, e

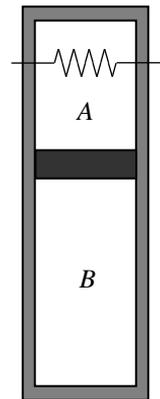


Fig. 14

quindi con esecuzione, da parte del sistema gassoso $A+B$, di un lavoro uguale e contrario al lavoro Mgh compiuto dal peso del pistone (il lavoro totale delle forze applicate al pistone deve essere zero perché l'energia cinetica finale del pistone è zero come quella iniziale). Il bilancio energetico complessivo dei due gas sarà dunque:

$$q = -Mgh + n_A C_{V/A} \Delta T_A + n_B C_{V/B} \Delta T_B, \text{ con } C_{V/A} = 3R/2 \text{ e } C_{V/B} = 5R/2.$$

Risulta quindi $q = -Mgh + (3/2)(p'_A V'_A - p_A V_A) + (5/2)(p'_B V'_B - p_B V_B)$.

Calcolo delle pressioni. La pressione iniziale p_A è un dato del problema. La pressione iniziale in B è, per l'equilibrio del pistone, $p_B = p_A + Mg/S$. La pressione finale in B è per ipotesi $p'_B = 2p_B$. L'equilibrio finale del pistone richiede che l'incremento della pressione in A sia uguale all'incremento, uguale a p_B per ipotesi, della pressione in B : sarà quindi $p'_A = p_A + p_B = p_A + (p_A + Mg/S) = 2p_A + Mg/S$.

Calcolo dei volumi. Il volume iniziale V_A è uguale a $n_A RT_A / p_A$. Il volume iniziale V_B è uguale a $n_B RT_B / p_B$. Il volume finale V'_B si calcola tenendo conto che il gas B subisce una trasformazione adiabatica reversibile, ed è quindi $V'_B = V_B (p_B / p'_B)^{1/\gamma} = V_B (1/2)^{1/\gamma}$, con $\gamma = 7/5$ (gas biatomico). Il volume finale V'_A si deduce dal fatto che, essendo costante il volume complessivo, il volume del gas A deve aumentare di tanto quanto è diminuito il volume del gas B :

$$V'_A = V_A + (V'_B - V_B). \text{ Lo spostamento del pistone è dato da}$$

$$h = (V_B - V'_B) / S. \text{ Con ciò è determinato il valore di tutte le variabili da cui dipende il valore del calore } q \text{ somministrato.}$$

- 27 Il sistema complessivo dei due gas è termicamente isolato dall'esterno. Pertanto, ogni sua trasformazione è un'adiabatica, e per ogni sua trasformazione tra stati di equilibrio sarà $0 = L + \Delta U$, dove il lavoro L viene compiuto dal gas A sul pistone mobile, e ΔU è l'incremento dell'energia interna dell'intero sistema. Dato che stiamo considerando trasformazioni reversibili, possiamo scrivere il primo principio anche per stati infinitamente prossimi l'uno all'altro (in questo caso sono stati di equilibrio), e quindi nella forma differenziale:

$$(a) 0 = p_A dV_A + n C_{V/A} dT + (n/2) C_{V/B} dT, \text{ dove si è tenuto conto del fatto che, date le circostanze (trasformazione molto lenta, paratia interna conduttrice), la temperatura è uguale in ogni istante per i due gas. Essendo } p_A dV_A = (nRT dV_A) / V_A, C_{V/A} = 3R/2, C_{V/B} = 6R/2 = 3R/2, \text{ la precedente relazione (a) diventa } 0 = (nRT dV_A) / V_A + 3Rn(dT)/2 + 3R(n/2)(dT).$$

$$\text{Dividendo per } nRT \text{ otteniamo } \frac{dV_A}{V_A} + \frac{3 dT}{2T} + \frac{3 dT}{2T} = 0, \text{ e per integra-}$$

zione $\ln V_A + (3/2)\ln T + (3/2)\ln T = \text{cost.}$, ovvero $\ln(V_A T^3) = \text{cost.}$, che significa $V_A T^3 = \text{cost.}$: abbiamo così ottenuto l'equazione di trasformazione del gas A in termini di volume e temperatura. Essendo $V_A = nRT/p_A$, l'equazione di trasformazione può essere scritta nella forma $T^4/p_A = \text{cost.}$, o anche $p_A T^{-4} = \text{cost.}$ Ad esempio, se la pressione esercitata dal pistone

raddoppia, la temperatura assoluta dell'intero sistema aumenta per un fattore 1,19, mentre il volume del gas A diminuisce per un fattore 1,69.

Osservazione: il problema poteva essere risolto anche a partire dalla considerazione che, essendo il sistema dei due gas termicamente isolato dall'esterno, a seguito di trasformazioni reversibili l'entropia del sistema resta invariata.

- 28 L'equilibrio del diaframma mobile richiede che siano uguali in ogni istante le pressioni in A e in B (la trasformazione è per ipotesi una successione di stati di equilibrio): $p_A = p_B = p$. Essendo uguali anche le temperature, i volumi staranno nel rapporto del numero di moli: perciò $V_A = 2V_B$, e $V = V_A + V_B = (3/2)V_A$. Il lavoro elementare del gas A sul pistone è pertanto $\delta L = p dV = (3/2)p dV_A = (3/2)nRT(dV_A)/V_A$. Per tutto il resto si procede come alla domanda precedente, tenendo conto del fatto che il lavoro complessivo dei due gas sul setto divisorio è anche questa volta zero perché l'energia cinetica finale di tale elemento è zero come quella iniziale (in realtà, nella schematizzazione della trasformazione reversibile è infinitamente prossima a zero in ogni istante), e del fatto che, per ipotesi, non ci sono altre forze applicate ad esso (il peso è trascurabile, l'attrito è zero). In definitiva, questa volta si ottiene $V_A T^2 = \text{cost.}$. Essendo $V_A = nRT/p$, per sostituzione otteniamo $T^3/p = \text{cost.}$, ovvero $pT^{-3} = \text{cost.}$ Se ad esempio la pressione esercitata dal pistone raddoppia, la temperatura assoluta dei due gas aumenta questa volta per un fattore 1,26 (anziché 1,19). Questo maggior aumento della temperatura, e quindi dell'energia interna del sistema, si ricollega alla circostanza che la variazione del volume complessivo è ora maggiore (prima doveva raddoppiare solo la pressione in A , adesso anche la pressione in B), ed è quindi più grande, in valore assoluto, il lavoro resistente compiuto dal sistema sul pistone di chiusura.
- 29 Il pistone chiaramente si abbasserà fino al ripristino della pressione iniziale p_1 (come richiesto dal suo equilibrio): il gas compirà conseguentemente un lavoro negativo, a fronte del quale, essendo il gas isolato termicamente, aumenteranno, per il primo principio, la sua energia interna e quindi la sua temperatura. Il lavoro compiuto dal gas è $L = p_1 \Delta V$, dove ΔV rappresenta la variazione di volume dello scomparto A (vedi domanda 18, pag. 29). L'aumento dell'energia interna è $\Delta U = nC_V(T_2 - T_1)$, con $C_V = 3R/2$. Essendo $nRT = pV$, possiamo scrivere $\Delta U = (3/2)(p_2 V_2 - p_1 V_1)$, ovvero anche (per il fatto che $p_2 = p_1$) $\Delta U = (3/2)p_1(V_2 - V_1)$. Dato che il volume iniziale del gas è $V_1 = V_A$, e il volume finale è $V_2 = V_A + \Delta V + V_B$, si ottiene $\Delta U = (3/2)p_1(V_B + \Delta V)$. Con ciò, la relazione $0 = L + \Delta U$ diventa $0 = p_1 \Delta V + (3/2)p_1(V_B + \Delta V)$, da cui si desume $\Delta V = -(3/5)V_B$. Lo spostamento del pistone verso il basso corrisponde quindi ai $3/5$ dell'altezza dello scomparto B . Essendo rimasta invariata la pressione, la temperatura assoluta aumenterà in proporzione al volume del gas:
- $$T_2 = T_1 V_2 / V_1 = T_1 (V_A - 3V_B/5 + V_B) / V_A = T_1 (1 + 2V_B/5V_A).$$

- 30 Il sistema è termicamente isolato e non compie alcun lavoro, perciò l'energia interna resta costante: detta quindi T^* la temperatura finale incognita, sarà $n_A C_{V(A)} (T^* - T_A) + n_B C_{V(B)} (T^* - T_B) = 0$, da cui

$$T^* = [n_A C_{V(A)} T_A + n_B C_{V(B)} T_B] / [n_A C_{V(A)} + n_B C_{V(B)}].$$

Si vede che la temperatura finale è la media delle temperature iniziali, pesata sulle rispettive capacità termiche a volume costante. Sostituendo i dati numerici otteniamo:

$$T^* = [2 \times (3R/2) \times 300 \text{ K} + 5 \times (6R/2) \times 600 \text{ K}] / [2 \times (3R/2) + 5 \times (6R/2)] = \\ = (9900 \text{ K}) / 18 = 550 \text{ K}.$$

Cicli termodinamici

QUESITI E PROBLEMI

- Un gas reale subisce un ciclo reversibile costituito da due isoterme più due isocore. Sapendo che il calore complessivamente assorbito dal gas è $q' = 500 \text{ cal}$, e che il calore complessivamente ceduto è $q'' = 700 \text{ cal}$, stabilire se il gas è più caldo in corrispondenza dell'isoterma di espansione oppure in corrispondenza dell'isoterma di compressione.
- Un sistema termodinamico subisce una trasformazione che lo riporta in definitiva allo stato iniziale, scambiando calore con tre sorgenti termiche e compiendo il lavoro $L = 1000 \text{ J}$. Sapendo che le tre sorgenti hanno rispettivamente temperatura 0°C , 100°C e 400°C , si chiarisca se è possibile che il calore complessivamente assorbito dal sistema nel ciclo sia 1600 J .
- Una macchina termica di Carnot lavora scambiando calore a 100 e a 300°C . Si determini quanto lavoro produce complessivamente la macchina nell'intervallo di tempo in cui viene assorbito il calore $q = 10^8 \text{ J}$.
- In un ciclo di Carnot, i prodotti «in croce» dei volumi, o delle pressioni, di un gas perfetto sono sempre uguali: posto cioè che l'espansione isoterma porti il sistema dallo stato 1 allo stato 2 (fig. 5), e che la compressione isoterma porti il sistema dallo stato 3 allo stato 4, risulta sempre $V_1V_3 = V_2V_4$ (e lo stesso per le pressioni). Si chiarisca tale proprietà vale, nel caso di gas perfetto, anche per un ciclo costituito da due isobare, e per un ciclo costituito da due isoterme e due isocore.
- Un gas perfetto monoatomico subisce il seguente ciclo reversibile: riscaldamento isocoro fino al raddoppio della pressione, espansione isobara fino a un volume tre volte più grande, raffreddamento isocoro fino al ripristino della pressione iniziale, compressione isobara fino al volume iniziale. Si determini il rendimento del ciclo, e lo si confronti col rendimento di un ciclo di Carnot tra le stesse temperature estreme.

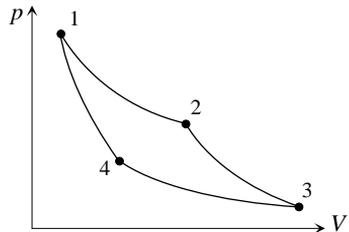


Fig. 5

- 6 Un gas perfetto monoatomico subisce il ciclo reversibile mostrato in fig.6: espansione isoterma dallo stato $p_1 = 8 \text{ atm}$, $V_1 = 0,2 \text{ l}$ fino al volume $V_2 = 1 \text{ l}$, compressione isobara fino al volume iniziale, riscaldamento isocoro fino alla pressione iniziale. Determinare il rendimento del ciclo, e confrontarlo col rendimento di un ciclo di Carnot fra le stesse temperature estreme.

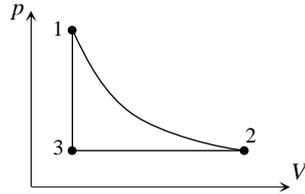


Fig.6

- 7 Un gas perfetto biatomico subisce il ciclo reversibile mostrato in fig.7: espansione isobara dallo stato $p_1 = 5 \text{ atm}$, $V_1 = 1 \text{ l}$ fino al raddoppio del volume, espansione adiabatica fino alla temperatura iniziale, compressione isoterma fino al volume iniziale. Determinare il rendimento del ciclo.

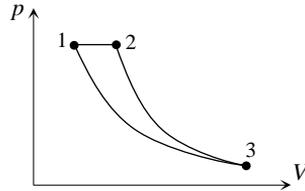


Fig.7

- 8 A volte il rendimento di un ciclo termico, rapporto tra il lavoro prodotto e il calore assorbito, viene valutato escludendo dal computo quella parte del calore assorbito che viene soltanto «presa a prestito», nel senso che durante il ciclo tale calore viene prima assorbito ma poi integralmente restituito alla stessa temperatura. Con tale convenzione, risulta che tutti i cicli reversibili costituiti da due isoterme + due politropiche dello stesso tipo hanno lo stesso rendimento di un ciclo di Carnot fra le stesse isoterme. Lo si dimostri:
- (a) con riferimento a un ciclo di Ericsson (due isoterme + due isobare);
 - (b) con riferimento a un ciclo di Stirling (due isoterme + due isocore).
- 9 In una giornata particolarmente calda, la signora Giovanna, che sta lavorando in cucina, decide di lasciare aperta la porta del frigorifero, nella speranza che ciò serva a rinfrescare l'ambiente. È una buona idea?
- 10 Una macchina frigorifera ha efficienza 5. Che rapporto c'è tra calore ceduto ad alta temperatura e calore sottratto a bassa temperatura?
- 11 (a) Si chiama *pompa di calore* una macchina frigorifera che, d'inverno, assorbe calore dall'aria esterna e cede calore all'aria di un ambiente da riscaldare. Supponiamo che l'efficienza del ciclo sia 5: quanta energia consuma in tal caso la macchina per ogni caloria fornita all'aria interna?
- (b) La stessa macchina può servire, d'estate, per sottrarre calore all'aria interna e cederlo all'aria esterna. Quanta energia consuma, per ogni caloria sottratta all'aria da refrigerare, una macchina frigorifera di efficienza 5?
- 12 Una macchina frigorifera lavora prelevando calore dall'aria di un locale a $22 \text{ }^\circ\text{C}$ e cedendo calore all'aria esterna, a una temperatura di $34 \text{ }^\circ\text{C}$. Quan-

ta energia consuma, come minimo, per ogni caloria sottratta all'aria interna?

- 13 Entro quali valori estremi può variare l'efficienza di una macchina frigorifera di Carnot?
- 14 Una macchina frigorifera, azionata da un motore da 100 W, deve mantenere al valore di $-20\text{ }^\circ\text{C}$ la temperatura interna di un frigorifero posto in un ambiente a $30\text{ }^\circ\text{C}$. Si trovi:
 - (a) quale valore massimo può, in teoria, assumere il flusso di calore (calorie al secondo) dall'esterno all'interno del frigorifero per conduzione termica delle pareti, senza che la temperatura interna subisca variazioni;
 - (b) quale sarebbe la risposta nel caso la macchina avesse un'efficienza pari al 60% di quella di una macchina frigorifera di Carnot, e nel caso l'efficienza fosse invece solo il 30% dell'efficienza ideale.

Altri quesiti e problemi relativi ai cicli termodinamici vengono proposti al capitolo entropia, a partire dal n.36 di pag.170.

RISPOSTE

- 1 Dato che il calore complessivamente assorbito dal gas nel ciclo è negativo, anche il lavoro compiuto è negativo ($q = L + \Delta U$, con $\Delta U = 0$ perché stato finale e stato iniziale coincidono). Il ciclo è quindi percorso dal gas in senso antiorario (fig.8): dal che si desume che, in fase di compressione, la temperatura del gas è più elevata che in fase di espansione.

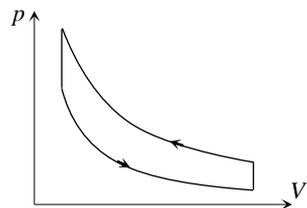


Fig.8

- 2 Se il calore assorbito fosse 1600 J, il rendimento del ciclo sarebbe $\eta = L/q = 1000/1600 = 0,625$. Il teorema di Carnot stabilisce che, indipendentemente dal sistema termodinamico che si considera, nessun ciclo tra due temperature estreme (in questo caso, $0\text{ }^\circ\text{C}$ e $400\text{ }^\circ\text{C}$) può avere rendimento superiore a quello di un ciclo di Carnot tra le stesse temperature:

$$\eta_C = 1 - (T_{\min}/T_{\max}) = 1 - (0+273)/(400+273) = 0,594.$$
 Dato che il rendimento prima calcolato non soddisfa a tale condizione, non è possibile che il calore assorbito in un ciclo abbia il valore indicato.
- 3 Il lavoro prodotto dalla macchina in un ciclo (o in un numero intero di cicli) è, per definizione, il prodotto del calore scambiato dalla macchina in entrata per il rendimento ($\eta = L/q_e$). Per il primo principio è $L = q_e - q_u$, perciò $\eta = 1 - q_u/q_e$. Nel caso particolare del ciclo di Carnot è $\eta = (1 - T_u/T_e)$. Nel caso quindi del problema risulta $L = \eta q_e = [1 - (100+273)/(300+273)] \times 10^8 \text{ J} = 0,349 \times 10^8 \text{ J} = 3,49 \times 10^7 \text{ J}$.

Osservazione. A priori non è detto che nell'intervallo di tempo in cui viene assorbito il calore $q_e = 10^8 \text{ J}$ la macchina compia un numero intero di cicli: se così non fosse, il bilancio energetico del sistema termodinamico

coinvolto non sarebbe $L = q_e - q_u$, ma $L = q_e - q_u - \Delta U$. Per come però la domanda è posta, è lecito supporre che la questione non si ponga: possiamo ad esempio immaginare che il numero di cicli completati sia abbastanza grande da rendere comunque trascurabile ΔU in rapporto alla differenza $q_e - q_u$ tra calore complessivamente assorbito e calore complessivamente ceduto.

4. Sì. Nel caso di un ciclo costituito da due isoterme e due isobare (fig. 9), il fatto che sia $p_1 = p_2$ significa (per la $pV = nRT$) che è $V_2/V_1 = T_2/T_1$, e il fatto che sia $p_3 = p_4$ significa che è $V_3/V_4 = T_3/T_4$. Essendo per ipotesi $T_3 = T_2$ e $T_4 = T_1$, risulta $V_2/V_1 = V_3/V_4$, e quindi $V_1V_3 = V_2V_4$. Risulta poi $p_1p_3 = p_2p_4$ perché per ipotesi $p_1 = p_2$ e $p_3 = p_4$.

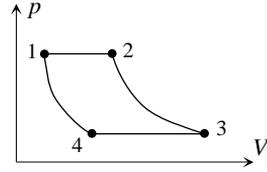


Fig. 9

Nel caso invece di un ciclo costituito da due isoterme e due isocore (fig. 10) è per ipotesi $V_1 = V_4$ e $V_3 = V_2$, per cui $V_1V_3 = V_2V_4$. Risulta inoltre $p_1/p_4 = T_1/T_4$ e $p_2/p_3 = T_2/T_3$. Essendo $T_2 = T_1$ e $T_3 = T_4$, si ottiene $p_1/p_4 = p_2/p_3$, e quindi $p_1p_3 = p_2p_4$.

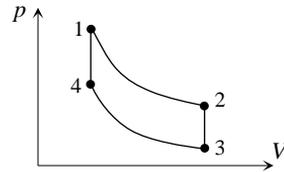


Fig. 10

5. Siano p_1 e V_1 la pressione e il volume nello stato iniziale. Il lavoro compiuto nel ciclo, uguale all'area racchiusa dalla curva che rappresenta la trasformazione nel piano di Clapeyron (fig. 11), è $L = 2p_1V_1$. Il calore assorbito nel ciclo è la somma di quello assorbito nel riscaldamento isocoro $1 \rightarrow 2$ e di quello assorbito nella espansione isobara $2 \rightarrow 3$. Il primo è uguale $anC_V(T_2 - T_1) = n(3R/2)(p_2V_2 - p_1V_1)/nR = (3/2)p_1V_1$. Il secondo è uguale a $nC_p(T_3 - T_2) = n(5R/2)(p_3V_3 - p_2V_2)/nR = (5/2) \times (4p_1V_1) = 10p_1V_1$. Complessivamente il calore scambiato in entrata è $q_e = (3/2)p_1V_1 + 10p_1V_1 = 11,5p_1V_1$. Il rendimento è pertanto $\eta = L/q_e = 2p_1V_1 / (11,5p_1V_1) = 0,174$. La temperatura più elevata del ciclo è quella dello stato 3, in cui è massimo il prodotto pV , la temperatura minima è quella dello stato 1, in cui il prodotto pV è minimo. Il rendimento di un ciclo di Carnot tra tali temperature è $\eta_C = 1 - (T_1/T_3) = 1 - (p_1V_1/p_3V_3) = 1 - (p_1V_1/2p_13V_1) = 0,833$.
6. Il rendimento è $\eta = L/q_e = (q_e - q_u)/q_e = 1 - q_u/q_e$. Il calore viene scambiato dal gas in entrata sia durante il riscaldamento isocoro (q'_e) che durante l'espansione isoterma (q''_e), in uscita invece (q_u) durante la compressio-

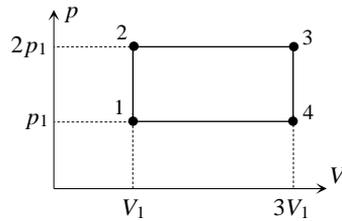


Fig. 11

ne isobara. Risulta $q'_e = nC_V(T_1 - T_3) = n(3R/2)(p_1V_1 - p_3V_3)/nR = (3/2)(p_1V_1 - p_3V_3)$, con $p_3 = p_2 = p_1V_1/V_2 = p_1/5$ e $V_3 = V_1$. Pertanto $q'_e = (3/2)(p_1V_1 - p_1V_1/5) = (3/2)4p_1V_1/5 = 1,2 \times 8 \text{ atm} \times 0,2 \ell = 1,92 \ell \cdot \text{atm}$. Inoltre $q''_e = nRT_1 \ln(V_2/V_1) = p_1V_1 \ln 5 = 8 \text{ atm} \times 0,2 \ell \times \ln 5 = 2,58 \ell \cdot \text{atm}$.

Infine, $q_u = nC_p(T_2 - T_3) = n(5R/2)(p_2V_2 - p_3V_3)/nR$, con $p_2 = p_3 = p_1/5 = 1,6 \text{ atm}$ e $V_2 = 5V_3 = 1 \ell$, per cui $q_u = 3,20 \ell \cdot \text{atm}$. In definitiva, $\eta = 1 - q_u/(q'_e + q''_e) = 1 - 3,20/(1,92 + 2,58) = 0,289$.

Il rendimento di un ciclo di Carnot fra le stesse temperature estreme sarebbe $\eta_C = 1 - (T_{\min}/T_{\max}) = 1 - (pV)_{\min}/(pV)_{\max} = 1 - (p_3V_3)/(p_1V_1) = 1 - p_3/p_1 = 1 - 1,6/8 = 0,8$.

- 7 Il calore viene scambiato in entrata lungo l'espansione isobara, in uscita lungo la compressione. Risulta $q_e = nC_p(T_2 - T_1) = n(7R/2)(p_2V_2 - p_1V_1)/nR$, con $p_2 = p_1$ e $V_2 = 2V_1$.

Pertanto, $q_e = 3,5 p_1V_1$. Risulta inoltre $q_u = nRT_1 \ln(V_3/V_1)$, con $nRT_1 = p_1V_1$. Il volume V_3 è determinato dall'equazione dell'espansione adiabatica: $T_3V_3^{\gamma-1} = T_2V_2^{\gamma-1}$, da cui $V_3 = V_2(T_2/T_3)^{1/(\gamma-1)} = V_2(p_2V_2/p_3V_3)^{1/(\gamma-1)}$. Essendo per ipotesi $p_3V_3 = p_1V_1$ risulta $V_3 = V_2(p_2V_2/p_1V_1)^{1/(\gamma-1)}$, dove $p_2 = p_1$. Dunque, $V_3 = V_2(V_2/V_1)^{1/(\gamma-1)} = 2^{1/(\gamma-1)}V_2 = 2^{1/(\gamma-1)} \times 2V_1$. Dato che $\gamma = 7/5$ si ottiene $V_3 = 11,3 V_1$, cosicché $q_u = p_1V_1 \ln(V_3/V_1) = p_1V_1 \ln 11,3$. Risulta allora $\eta = 1 - q_u/q_e = 1 - (p_1V_1 \ln 11,3)/(3,5 p_1V_1) = 0,307$.

- 8 Il calore viene scambiato in entrata (fig. 12) lungo l'isobara 1→2 (q'_e) e lungo l'isoterma 2→3 (q''_e), in uscita invece lungo la 3→4 (q'_u) e lungo la 4→1 (q''_u). Risulta $q''_e = nRT_{\max} \ln(V_3/V_2)$, $q''_u = nRT_{\min} \ln(V_4/V_1)$, con $V_4/V_1 = V_3/V_2$ per il fatto che $V_2/V_1 = V_3/V_4 = T_{\max}/T_{\min}$ (la pressione in 1 è infatti uguale alla pressione in 2, la pressione in 4 è uguale alla pressione in 3): pertanto, $q''_u/q''_e = T_{\min}/T_{\max}$. Se nell'espressione del rendimento teniamo conto di *tutto* il calore scambiato in entrata e di

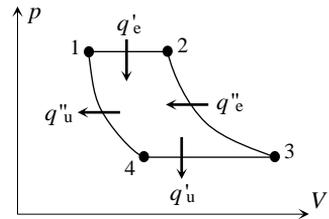


Fig. 12

tutto il calore scambiato in uscita, si ottiene $\eta = 1 - \frac{q'_u + q''_u}{q'_e + q''_e}$. Essendo

$q''_u/q''_e = T_{\min}/T_{\max} < 1$, ed essendo $q'_u = q'_e = nC_p(T_{\max} - T_{\min})$, è chiara-

mente $\frac{q'_u + q''_u}{q'_e + q''_e} > \frac{q''_u}{q''_e}$, e quindi $\eta = 1 - \frac{q'_u + q''_u}{q'_e + q''_e} < 1 - \frac{q''_u}{q''_e} =$

$= 1 - \frac{T_{\min}}{T_{\max}}$. Il rendimento è cioè inferiore a quello di un ciclo di Carnot

tra le stesse isoterme. Ma ad ogni frazione infinitesima del calore q'_e

scambiato reversibilmente in entrata lungo l'isobara superiore corrisponde una uguale quantità di calore scambiato reversibilmente in uscita lungo l'isobara inferiore *alla stessa temperatura*, e quindi, volendo, con la stessa sorgente: se allora decidiamo che è opportuno non tenere conto, nella valutazione del rendimento, del calore q'_e e del calore q'_u , otteniamo

$$\eta = 1 - \frac{q''_u}{q''_e} = 1 - \frac{T_{\min}}{T_{\max}},$$

cioè lo stesso rendimento di un ciclo di Carnot fra le stesse isoterme.

(b) Tutto come sopra, salvo adattamento dei termini: lungo le due isocore vengono infatti scambiate uguali quantità di calore, prima in un senso, poi in senso inverso, alle stesse temperature (e quindi, volendo, con le stesse sorgenti).

- 9 No, la temperatura dell'ambiente tenderà ad aumentare: ad ogni ciclo, il calore uscente q_u (ceduto dalla macchina all'ambiente) è più grande del calore entrante q_e (ceduto dall'ambiente alla macchina): $q_u = q_e + L$. Se la porta del frigorifero resta aperta, il termostato non 'stacca' mai, il frigorifero funziona senza interruzioni e continua a produrre più calore di quanto ne assorba. Sarebbe come se l'aria calda prodotta da un condizionatore venisse scaricata all'interno dell'appartamento anziché essere convogliata all'esterno.
- 10 L'efficienza (o coefficiente di prestazione) di una macchina frigorifera è $\varepsilon = q_e/L$, dove q_e è il calore scambiato in entrata a bassa temperatura, ed L è il lavoro compiuto dall'esterno sul fluido evolvente. Essendo $L = q_u - q_e$, dove q_u è il calore scambiato dalla macchina in uscita ad alta temperatura, risulta $q_u = q_e + L = q_e + q_e/\varepsilon = q_e(\varepsilon + 1)/\varepsilon$.
Se $\varepsilon = 5$, è $q_u = (6/5)q_e$.
- 11 (a) L'efficienza della macchina è $\varepsilon = q_e/L$, dove q_e è il calore estratto a bassa temperatura. Essendo $q_e = q_u - L$, risulta $\varepsilon = (q_u - L)/L = (q_u/L) - 1$, quindi $q_u = (\varepsilon + 1)L$. Se l'efficienza è 5, il calore ceduto all'aria interna è 6 volte più grande del lavoro compiuto dal motore elettrico che aziona la macchina, quindi sei volte maggiore (circa) dell'energia consumata: per ogni caloria fornita all'aria interna, la macchina consuma solo 1/6 di caloria. Si noti che se il riscaldamento venisse effettuato mediante una stufa elettrica, il rapporto fra l'energia termica prodotta e l'energia elettrica consumata sarebbe 1. È evidente l'enorme risparmio consentito da una pompa di calore.
(b) 1/5 di caloria, in base al concetto stesso di efficienza.
- 12 L'energia consumata è almeno grande quanto il lavoro compiuto dal motore elettrico che aziona la macchina sul fluido refrigerante (freon, ammoniac, altro). Il lavoro compiuto sul fluido è uguale al calore estratto a bassa temperatura diviso l'efficienza della macchina: $L = q_e/\varepsilon$. Il valore limite per l'efficienza è quello di una macchina frigorifera di Carnot: $\varepsilon_{\max} =$

$= T_F / (T_C - T_F)$, dove, al solito, i pedici F e C si riferiscono rispettivamente alla sorgente fredda e alla sorgente calda. Nel nostro caso, $\varepsilon_{\max} = (22 + 273) / [(34 + 273) - (22 + 273)] = 24,6$, pertanto per ogni caloria sottratta all'aria interna il motore consuma *almeno* 1/25 di caloria (il consumo reale sarà molto più elevato, sia perché l'efficienza di una macchina reale è inferiore a quella, del tutto teorica, di una macchina di Carnot, sia perché il motore che aziona la macchina consuma sensibilmente di più di quanto, in termini di lavoro eseguito, produce).

- 13 Essendo $\varepsilon = q_F / L = T_F / (T_C - T_F)$, quando la temperatura della sorgente fredda tende a zero, o la temperatura della sorgente calda tende a infinito, l'efficienza della macchina tende a zero; quando invece la temperatura della sorgente calda tende alla temperatura della sorgente fredda l'efficienza tende a infinito (il lavoro compiuto tende a zero, la differenza tra calore ceduto ad alta temperatura e calore assorbito a bassa temperatura tende a zero).
- 14 (a) La cella frigorifera rappresenta, per la macchina, la sorgente fredda, l'ambiente esterno rappresenta la sorgente calda: chiaramente, il flusso di calore ($J/s = W$) per conduzione dall'ambiente verso l'interno del frigorifero non deve essere più grande della quantità di calore che la macchina può estrarre dalla cella frigorifera ad ogni secondo. Dato che il motore della macchina ha una potenza $P = 100 \text{ W}$, il fluido refrigerante è in grado di compiere ad ogni secondo un lavoro resistente di valore assoluto $L = 100 \text{ J}$. Il calore q_e estratto in un secondo a bassa temperatura è uguale, per definizione di efficienza, al prodotto εL , ed essendo necessariamente $\varepsilon \leq \varepsilon_{\max} = T_F / (T_C - T_F)$, sarà di conseguenza $q_e \leq L [T_F / (T_C - T_F)] = L(253/50) = 5,06 L = 5,06 \times 100 \text{ J} = 506 \text{ J}$. Nella più favorevole delle ipotesi la rapidità di estrazione del calore dalla cella frigorifera da parte della macchina sarebbe dunque 506 J/s , corrispondenti a $(506/4,19) \text{ cal/s} = 121 \text{ cal/s}$. Il flusso di calore attraverso le pareti della cella non deve perciò superare tale valore.
- (b) Se fosse $\varepsilon = 0,60$ $\varepsilon_{\max} = 0,60 \times 5,06 = 3,04$, sarebbe $q_e = 3,04 L$, quindi $\delta q_e / dt = 3,04 P = 304 \text{ W}$. Il flusso di calore verso l'interno della cella frigorifera non dovrebbe superare i 304 J/s , corrispondenti a $(304/4,19) \text{ cal/s} = 72,6 \text{ cal/s}$. Se invece fosse $\varepsilon = 0,30$ $\varepsilon_{\max} = 0,30 \times 5,06 = 1,52$, si otterrebbe $\delta q_e / dt = 1,52 P = 152 \text{ W}$. Il flusso di calore verso l'interno della cella non dovrebbe superare i 152 J/s , pari a $36,3 \text{ cal/s}$.

Il secondo principio

QUESITI

- 1 Il secondo principio della termodinamica esclude che una trasformazione possa produrre la completa trasformazione in lavoro di un certo quantitativo di calore (*vero/falso*).
- 2 Il secondo principio della termodinamica potrebbe essere formulato in questi termini: non esiste una macchina frigorifera capace di funzionare senza assorbire lavoro (*vero/falso*).
- 3 Il secondo principio della termodinamica potrebbe essere formulato in questi termini: non esistono macchine termiche capaci di funzionare senza spostare calore a più bassa temperatura (*vero/falso*).
- 4 Per il secondo principio della termodinamica non è possibile che una trasformazione abbia come risultato lo spostamento di una certa quantità di calore da una sorgente fredda a una sorgente calda (*vero/falso*).
- 5 È stato calcolato^[1] che dal raffreddamento di un solo centesimo di grado Celsius dell'acqua degli oceani (una variazione termica insignificante dal punto di vista degli equilibri ecologici) si potrebbe ricavare una quantità di energia molto superiore a quella fornita da tutto il petrolio finora estratto e da quello non ancora estratto. Perché allora non si utilizzano gli oceani come sorgente di energia?
- 6 Una data trasformazione termodinamica potrebbe essere in accordo col primo principio e non col secondo: è invece impossibile (*vero/falso*) che sia in accordo col secondo se non è in accordo col primo.

¹ Cfr. Violino-Robutti, *La Fisica e i suoi modelli*, Zanichelli.

RISPOSTE

- 1 Falso. Quello che non è possibile è che la trasformazione di calore in lavoro sia l'*unico* risultato del processo. Quando per esempio (fig.9) un gas perfetto viene lasciato espandere contro un pistone mobile mantenendosi a contatto con una sorgente di calore, e

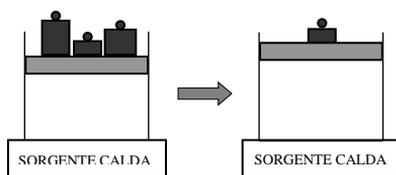


Fig. 9

quindi senza effetti di raffreddamento, la sua energia interna, dipendente solo dalla temperatura, non subisce variazioni: perciò, il primo principio della termodinamica ($q = L + \Delta U$) ci assicura che il calore q fornito al gas dalla sorgente è stato tutto trasformato nel lavoro L compiuto dal gas sul pistone. Tuttavia il gas si trova ora in uno stato termodinamico *diverso* da quello originario (temperatura uguale ma pressione inferiore e volume più grande): perciò la conversione di calore in lavoro non è stato l'unico effetto del processo.

- 2 Vero. Se non ci fosse esecuzione di lavoro, il calore ceduto dal gas ad alta temperatura sarebbe, in ogni ciclo, uguale a quello assorbito a bassa temperatura (primo principio): l'unico effetto del ciclo sarebbe lo spostamento di calore da bassa ad alta temperatura, il che è in contraddizione con l'enunciato di Clausius.
- 3 Vero. Se non ci fosse spostamento di calore a bassa temperatura, il lavoro eseguito in un ciclo sarebbe uguale al calore assorbito ad alta temperatura: perciò, in contraddizione con l'enunciato di Kelvin-Planck, la conversione di calore in lavoro sarebbe l'unico risultato della trasformazione.
- 4 Falso, il risultato è in realtà possibile: l'enunciato di Clausius esclude solo che questo possa essere l'*unico* risultato. Ad esempio, lo spostamento di calore da bassa ad alta temperatura è realizzato quando un gas perfetto subisce la trasformazione rappresentata in fig. 10 (espansione isoterma + compressione adiabatica reversibile + compressione isoterma) purché l'area sottesa dall'isoterma 1-2 sia uguale a quella sottesa dall'isoterma 3-4 (perché?): ma lo stato finale è diverso da quello iniziale.

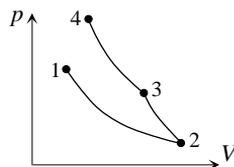


Fig. 10

- 5 Occorrerebbe disporre di macchine capaci di trasformare in lavoro il calore estratto dall'acqua del mare. Per il secondo principio, è impossibile che una macchina lavori senza cedere calore a una sorgente a più bassa temperatura (dell'acqua del mare). Tale sorgente non esiste (o non è utilizzabile, per esempio perché non accessibile, tipo ambiente polare).
- 6 Falso, i due principi sono del tutto indipendenti l'uno dall'altro. Se, ad esempio, una macchina termica compisse ad ogni ciclo un lavoro diverso dalla differenza tra calore assorbito ad alta temperatura e calore ceduto a bassa temperatura, sarebbe violato il primo principio ma non il secondo.

Capitolo 13

L'entropia

QUESITI E PROBLEMI

- 1 Per come è definita, la grandezza fisica entropia può assumere unicamente valori positivi (*vero/falso*).
- 2 Se sono determinati lo stato iniziale e lo stato finale di un sistema fisico, è senz'altro determinata anche la variazione di entropia: non occorre sapere se la trasformazione subita dal sistema è o non è reversibile (*vero/falso*).
- 3 In quale eventualità il calore assorbito da un sistema durante una trasformazione dallo stato 1 allo stato 2 è uguale all'integrale $\int_{S_1}^{S_2} T dS$?
- 4 La temperatura di un generico sistema termodinamico si mantiene costantemente al valore di 25 °C. Che variazione subisce l'entropia del sistema se gli viene fornita una quantità di calore $q = 10^4$ cal ?
- 5 Un generico sistema termodinamico subisce una trasformazione rappresentata nel piano di Gibbs (diagramma temperatura-entropia) da un segmento rettilineo: nello stato iniziale è $T_1 = 400$ K, $S_1 = -100$ J/K; nello stato finale è $T_2 = 280$ K, $S_2 = 150$ J/K. Si calcoli il calore scambiato dal sistema.
- 6 La pressione finale di un gas perfetto è uguale alla pressione iniziale: come si può esprimere la variazione dell'entropia del gas?
- 7 Il volume finale di un gas perfetto è uguale a quello iniziale: come si può esprimere la variazione dell'entropia del gas?
- 8 La temperatura finale di un gas perfetto è uguale a quella iniziale: come si può esprimere la variazione dell'entropia del gas?
- 9 Un gas perfetto subisce una generica trasformazione: tenuto conto del primo principio della termodinamica, si esprima la variazione di entropia del gas in termini di temperatura e volume, di pressione e volume, di pressione e temperatura.
- 10 Come al punto 9, considerando però questa volta un gas di Van der Waals.
- 11 Ogniqualevolta un sistema subisce una trasformazione irreversibile, la sua entropia aumenta (*vero/falso*).
- 12 Tre moli di gas perfetto monoatomico si espandono liberamente nel vuoto fino al raddoppio del volume. Quale variazione subisce l'entropia del gas?

- 13 Il gas di cui alla domanda precedente viene riportato al volume iniziale mediante una compressione reversibile in contatto termico con una sorgente a temperatura 80°C . Si valuti la variazione dell'entropia del gas e della sorgente.
- 14 Con riferimento alla domanda 12: quale sarebbe la risposta nel caso di un gas reale? Si suppongano noti temperatura e volume iniziali.
- 15 Le trasformazioni adiabatiche reversibili sono le uniche trasformazioni isoentropiche (cioè a entropia costante) (*vero/falso*).
- 16 Una mole di gas perfetto subisce prima un'espansione adiabatica libera fino al raddoppio del volume, poi una compressione isobara reversibile che la riporta al volume iniziale. Calcolare la variazione di entropia prodotta dal processo complessivo nell'universo.
- 17 Alla risposta 22 di pag.62 (osservazione finale) si è affermato che, quando la pressione esercitata su un gas termicamente isolato subisce una diminuzione, in caso di trasformazione reversibile il volume del gas subisce un aumento inferiore. Si giustifichi tale affermazione in base a considerazioni sull'entropia del sistema.

- 18 Nella risposta 23(a) a pag. 62 si è detto che la soluzione poteva anche essere trovata in base a considerazioni relative all'entropia del sistema. Si mostri la validità di tale affermazione.

- 19 Un liquido di calore specifico c e massa M viene spostato per gravità, mediante apertura di un rubinetto sul condotto di collegamento, da un recipiente ad un altro recipiente identico posto a un livello inferiore (fig. 7). Se H è il dislivello tra i due recipienti, quale variazione di entropia subisce il liquido?

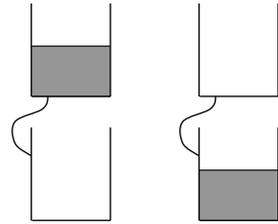


Fig. 7

- 20 Un gas perfetto termicamente isolato viene lasciato espandere da un volume iniziale V_1 a un volume finale V_2 . Si chiarisca se, in caso di espansione reversibile, il lavoro compiuto dal gas è maggiore, uguale o minore rispetto a quello che il gas compirebbe in caso di espansione irreversibile.
- 21 Un gas perfetto isolato termicamente deve venire compresso da un volume iniziale V_1 a un volume finale V_2 . Si chiarisca se il lavoro da compiere sul gas è maggiore in caso di compressione reversibile oppure in caso di trasformazione irreversibile.
- 22 Dal punto di vista della variazione di entropia di un sistema, è lo stesso fornire calore al sistema reversibilmente o irreversibilmente?
- 23 1 kg d'acqua, inizialmente in equilibrio termico con l'ambiente a 20°C , viene prima scaldato di 1°C per agitazione meccanica, e poi lasciato raffreddare spontaneamente fino all'equilibrio termico con l'ambiente. Stabilire che cosa accade dell'entropia dell'acqua e dell'entropia del resto dell'universo.

- 24 Un quantitativo di n moli di gas perfetto a temperatura T_1 è inizialmente contenuto in un recipiente A . In seguito il recipiente A viene messo in comunicazione con un recipiente B di uguale volume tramite un condotto di volume trascurabile: espandendosi da A verso B , il gas aziona una turbina posta sul condotto di collegamento compiendo un lavoro L . Sapendo che nessuno scambio termico è possibile tra il gas e l'ambiente esterno, si trovi qual è il massimo possibile valore per L .
- 25 Un gas perfetto, in contatto termico con una sorgente di calore a temperatura T , viene lasciato espandere da un volume iniziale V_1 a un volume finale V_2 . Si trovi una relazione tra lavoro compiuto dal gas e variazione dell'entropia dell'universo.
- 26 Un gas perfetto, in contatto termico con una sorgente di calore a temperatura T , viene compresso da un volume iniziale V_1 a un volume finale V_2 . Si trovi una relazione tra lavoro compiuto sul gas e variazione di entropia dell'universo.
- 27 Alla risposta 2 di pag. 22 si è trovato che se un sistema 1, di capacità termica C_1 e temperatura T_1 , entra in contatto termico con un sistema 2 di capacità termica C_2 e temperatura T_2 , la temperatura finale di equilibrio è la media delle due temperature iniziali, pesata sulle rispettive capacità termiche: nel caso specifico era $T_1 = 800$ K, $T_2 = 300$ K, $C_2 = 3C_1$, e risultava pertanto $T_f = 425$ K. Posto ora che sia $C_1 = 10^5$ J/K, si calcoli quale variazione di entropia viene prodotta dal livellamento delle due temperature. Si faccia l'ipotesi che lo stato termodinamico finale dei due corpi non dipenda dal fatto che il calore venga da essi scambiato in modo reversibile o irreversibile.
- 28 Si deve caricare a 200 atm una bombola da 15 ℓ prelevando l'aria dall'ambiente. Tenuto conto che la potenza del motore del compressore è $P = 2$ kW, si chiarisca se l'operazione potrà durare meno di 10 min.
- 29 La grandezza $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dT} \right)$ (coefficiente di espansione termica) misura la rapidità di variazione dell'unità di volume al variare della temperatura. Si dimostri che per un gas perfetto monoatomico che si trasforma a entropia costante risulta $\alpha = -3/(2T)$.
- 30 Si scrivano le equazioni delle trasformazioni isocore reversibili di un gas perfetto in termini di temperatura ed entropia. Si mostri il loro andamento nel piano di Gibbs.
- 31 Si scrivano le equazioni delle trasformazioni isobare di un gas perfetto in termini di temperatura ed entropia. Si mostri il loro andamento nel piano di Gibbs.
- 32 Due moli di gas perfetto, in contatto termico con una sorgente a temperatura 15°C , vengono compresse da un volume $V_1 = 10$ ℓ a un volume $V_2 = 6$ ℓ . Sapendo che nel passaggio dallo stato di equilibrio iniziale a quello

finale il gas cede alla sorgente il calore $q = 800$ cal, si chiarisca se il processo è o non è reversibile.

- 33 Con riferimento alla domanda 30 di pag.54 si determini la variazione di entropia subita dal sistema dei due gas: si supponga che i due contenitori abbiano uguale volume.
- 34 Due moli di gas perfetto biatomico subiscono una trasformazione descritta dall'equazione $T = (T_0/3)(4 - S/S_0)$. Si trovi quale lavoro viene compiuto dal gas quando la temperatura varia da T_0 a $2T_0$.
- 35 Un gas perfetto subisce la trasformazione $pV^3 = \text{cost.}$ Quale variazione subisce l'entropia del gas se la temperatura aumenta per un fattore k .
- 36 Come si presenta un ciclo di Carnot in un diagramma temperatura-entropia?

- 37 In un ciclo di Carnot, i prodotti «in croce» dei volumi, o delle pressioni, di un gas perfetto sono sempre uguali: posto cioè che l'espansione isoterma porti il sistema dallo stato 1 allo stato 2 (fig. 8), e che la compressione isoterma porti il sistema dallo stato 3 allo stato 4, risulta sempre $V_1V_3 = V_2V_4$ (e lo stesso per le pressioni). Lo si dimostri base a considerazioni relative all'entropia del gas. Chiarire.

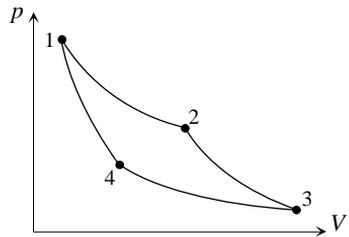


Fig. 8

- 38 Un imprecisato sistema termodinamico subisce il ciclo $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow A$ rappresentato in fig.9 nel piano di Gibbs. Si determini il rendimento del ciclo, e si determini il rapporto tra tale rendimento e quello di un ciclo di Carnot tra le stesse temperature estreme.

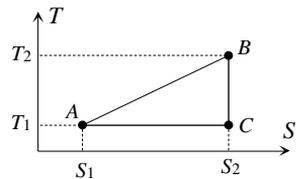


Fig. 9

- 39 Un imprecisato sistema termodinamico compie un numero intero di cicli reversibili scambiando calore con tre sorgenti e compiendo il lavoro $L = 3 \times 10^6$ J. Sapendo che le sorgenti si trovano rispettivamente a temperatura $T_1 = 300$ K, $T_2 = 400$ K, $T_3 = 600$ K, e che la sorgente a temperatura T_2 riceve dal sistema il calore $q_2 = 10^7$ J, si determini il calore scambiato dal sistema con le altre due sorgenti. Si mostri inoltre come potrebbero essere rappresentati nel piano pV i cicli subiti dal sistema nel caso si trattasse di un gas perfetto.
- 40 Si vuole che, in un ciclo termodinamico, il sistema evolvente scambi calore con cinque sorgenti: precisamente, si vuole che il sistema riceva il calore $q_1 = 100$ cal a temperatura 20°C , il calore $q_2 = 150$ cal a 200°C , il calore $q_3 = 80$ cal a 400°C , e ceda il calore $q_4 = 50$ cal a 10°C e il calore $q_5 = 150$ cal a 100°C . Si chiarisca se il ciclo è realizzabile.

- 41 Un gas perfetto biatomico subisce il ciclo reversibile mostrato in fig.10: espansione isobara dallo stato $p_1 = 5 \text{ atm}$, $V_1 = 1 \text{ l}$ fino al raddoppio del volume, espansione adiabatica fino alla temperatura iniziale, compressione isoterma fino al volume iniziale. Dimostrare che se l'adiabatica fosse irreversibile il rendimento sarebbe inferiore.

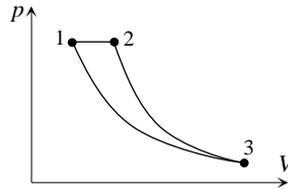


Fig. 10

- 42 Nel precedente problema si è visto che, se l'espansione adiabatica non fosse reversibile, il rendimento del ciclo risulterebbe inferiore. Tutto questo appare però in contrasto con la considerazione che il calore assorbito resta invariato, mentre, essendo maggiore, come si è dimostrato, il volume raggiunto con una espansione adiabatica irreversibile (si veda in fig. 11 la linea tratteggiata), anche l'area delimitata dal ciclo, che rappresenta il lavoro compiuto, risulta più grande. Il rapporto L/q_e , che rappresenta il rendimento, dovrebbe dunque in realtà aumentare, non diminuire... Che cosa, in questo ragionamento, non funziona?

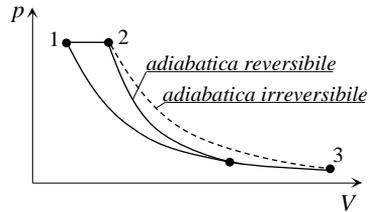


Fig. 11

- (b) Si spieghi in che modo, nel caso di espansione irreversibile, si potrebbe determinare la variazione di entropia subita in un ciclo dall'ambiente, e di quali dati ulteriori occorrerebbe disporre.
- 43 (a) Una macchina termica lavora scambiando calore con due sorgenti, rispettivamente a 700°C e 100°C . Sapendo che la macchina ha un rendimento del 40% e che la potenza in uscita è 3 kW, si trovi quale variazione produce il funzionamento della macchina nell'entropia dell'universo in un intervallo di tempo di 10 min.
- (b) Quale variazione subirebbe nello stesso tempo l'entropia dell'universo se la macchina avesse rendimento 0,2? E se il rendimento fosse 0,1?
- 44 (a) Una macchina di Carnot lavora sottraendo calore a un corpo K di capacità termica $C = 10^5 \text{ J/K}$, inizialmente a temperatura $T_1 = 827^\circ\text{C}$, e cedendo calore a un corpo di capacità termica infinita e temperatura $T_2 = 27^\circ\text{C}$. Si trovi quanto lavoro può complessivamente produrre la macchina.
- (b) Come cambierebbe la risposta se al posto della macchina di Carnot venisse utilizzata una macchina irreversibile, e il rendimento del ciclo diminuisse conseguentemente per un fattore 1,25?
- 45 Con riferimento al problema n.16, si supponga che la macchina ceda calore non a una sorgente, ma a un corpo che ha capacità termica tre volte più grande di quella del corpo caldo e che si trova inizialmente alla temperatu-

ra $T_2 = 27^\circ\text{C}$. Quanto lavoro potrebbe in tal caso essere prodotto? Si supponga che ogni ciclo della macchina possa essere schematizzato come ciclo di Carnot (si supponga cioè, in particolare, che in ogni ciclo la temperatura di ingresso e di uscita del calore possa ritenersi costante, come se il calore venisse scambiato dal sistema con due sorgenti).

- 46 Una macchina termica lavora scambiando calore con due sorgenti. Si esprima la variazione di entropia dell'universo in funzione del rendimento della macchina, della temperatura delle sorgenti, del calore assorbito.
- 47 In base al principio di aumento dell'entropia, si dimostri che nessuna macchina termica reale che riceve calore solo da una sorgente a temperatura T_e e cede calore solo a una sorgente a temperatura T_u può avere un rendimento uguale a quello di una macchina di Carnot che scambia calore con le stesse sorgenti.
- 48 Si dimostri che nessuna macchina frigorifera reale che riceve calore solo da una sorgente a temperatura T_e e cede calore solo a una sorgente a temperatura T_u può avere un'efficienza uguale a quella di una macchina frigorifera di Carnot che scambia calore con le stesse sorgenti.
- 49 (a) Una macchina frigorifera lavora scambiando calore con due sorgenti, rispettivamente a 50°C e 0°C . Sapendo che l'efficienza della macchina è $\varepsilon = 4,5$ e che la potenza assorbita è 2 kW , si trovi quale variazione produce il funzionamento della macchina nell'entropia dell'universo in 10 min .
(b) Quale variazione subirebbe nello stesso tempo l'entropia dell'universo se la macchina avesse invece efficienza $3,5$? E se l'efficienza fosse $2,5$?
- 50 Una macchina frigorifera lavora tra due sorgenti di calore. Si esprima in funzione dell'efficienza del ciclo l'aumento di entropia prodotto nell'universo dal funzionamento della macchina.

RISPOSTE

- 1 Falso. In uno stesso stato termodinamico l'entropia di un sistema può assumere qualsiasi valore, positivo o negativo, a seconda di quale stato del sistema viene scelto come stato di entropia zero: *solo le differenze* di entropia tra due stati sono univocamente definite. Lo stesso vale, notoriamente, per funzioni di stato come l'energia potenziale e l'energia termodinamica interna.
- 2 Vero: l'entropia è una funzione di stato, le sue variazioni sono del tutto indipendenti dalle particolari modalità della trasformazione che ha portato dallo stato iniziale allo stato finale.
- 3 Quando lo scambio di calore avviene reversibilmente (cioè per effetto di differenze di temperatura infinitamente piccole). In tal caso, *e solo in tal*

caso, è, per definizione di entropia, $dS = \delta q/T$, cioè $\delta q = TdS$, da cui segue $q = \int_{S_1}^{S_2} T dS$.

- 4 Il fatto che la temperatura sia univocamente definita in ogni stato intermedio attesta che la trasformazione è schematizzabile come successione di stati di equilibrio, e quindi come trasformazione reversibile. Dalla

$$q_{\text{REV}} = \int_{S_1}^{S_2} T dS, \text{ considerato che } T = \text{cost.}, \text{ segue } S_2 - S_1 = q/T = \\ = (10^4 \text{ cal}) / (25 + 273) \text{ K} = 33,6 \text{ cal/K} = (33,6 \times 4,19) \text{ J/K} = 141 \text{ J/K}.$$

- 5 Occorre valutare l'area della superficie che, nel piano TS , è compresa tra il grafico della trasformazione e l'asse delle entropie. Nel caso qui considerato (fig. 12) si tratta di valutare l'area di un trapezio:

$$q = [150 \text{ J/K} - (-100) \text{ J/K}] \times \\ \times (400 \text{ K} + 280 \text{ K}) / 2 = 8,5 \times 10^4 \text{ J}. \text{ Il segno} \\ \text{positivo indica che il calore in questione } \text{è} \\ \text{scambiato dal sistema in entrata.}$$

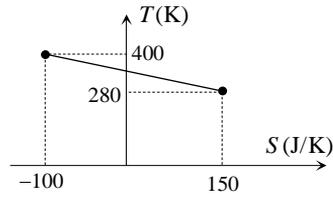


Fig. 12

- 6 Per il calcolo della variazione di entropia possiamo scegliere una *qualsiasi* trasformazione reversibile tra lo stato iniziale e lo stato finale: se, in particolare, scegliamo una trasformazione isobara, durante la trasformazione è $dS = \delta q/T = (nC_p dT)/T$. Integrando tra lo stato iniziale e lo stato finale si ottiene $S_2 - S_1 = nC_p \ln(T_2/T_1)$. Essendo per ipotesi $p_2 = p_1$, è anche $S_2 - S_1 = nC_p \ln(V_2/V_1)$.
- 7 Per il calcolo della variazione di entropia possiamo scegliere una *qualsiasi* trasformazione reversibile tra lo stato iniziale e lo stato finale: se scegliamo una trasformazione isocora, durante la trasformazione è $dS = \delta q/T = (nC_V dT)/T$. Integrando tra lo stato iniziale e lo stato finale si ottiene $S_2 - S_1 = nC_V \ln(T_2/T_1)$. Essendo per ipotesi $V_2 = V_1$, è anche $S_2 - S_1 = nC_V \ln(p_2/p_1)$.
- 8 Per il calcolo della variazione di entropia possiamo scegliere una *qualsiasi* trasformazione reversibile tra lo stato iniziale e lo stato finale: se scegliamo una trasformazione isoterma, durante la trasformazione è $dS = \delta q/T$, con T costante, per cui integrando tra lo stato iniziale e lo stato finale si ottiene $S_2 - S_1 = q/T$, dove q è il calore complessivamente fornito al sistema durante l'isoterma. Dato che, non variando la temperatura, nemmeno l'energia interna del gas subisce variazioni, q è uguale al lavoro compiuto dal gas: $q = L = nRT \ln(V_2/V_1)$. Pertanto, $S_2 - S_1 = nR \ln(V_2/V_1)$. Ovviamente, essendo $p_1 V_1 = p_2 V_2$, è anche $S_2 - S_1 = nR \ln(p_1/p_2)$.
- 9 L'incremento elementare di entropia è, per definizione, $dS = \delta q/dT$, dove δq è calore scambiato reversibilmente. Per un gas perfetto $\delta q = p dV + nC_V dT$, pertanto $dS = (p/T) dV + (nC_V/T) dT$, e tenuto conto che $pV = nRT$ possiamo scrivere $dS = (nR/V) dV + (nC_V/T) dT$. Di qui, per inte-

grazione tra lo stato iniziale e lo stato finale, otteniamo

$$S_2 - S_1 = nR \ln(V_2/V_1) + nC_V \ln(T_2/T_1).$$

Dato infine che $R = C_p - C_V$ e che $C_p/C_V = \gamma$, si ottiene

$$(A) \quad S_2 - S_1 = nC_V \ln(T_2 V_2^{\gamma-1} / T_1 V_1^{\gamma-1}).$$

Se ora poniamo pV/nR in luogo di T , oppure nRT/p in luogo di V , otteniamo rispettivamente

$$(B) \quad S_2 - S_1 = nC_V \ln(p_2 V_2^\gamma / p_1 V_1^\gamma)$$

$$(C) \quad S_2 - S_1 = nC_V \ln(p_2^{1-\gamma} T_2^\gamma / p_1^{1-\gamma} T_1^\gamma).$$

Osservazione. Agli stessi risultati si poteva giungere anche senza appellarsi al primo principio, semplicemente calcolando la variazione di entropia (come siamo autorizzati a fare, per il fatto che la variazione di entropia dipende solo dallo stato iniziale e dallo stato finale) lungo una trasformazione reversibile composta da un'isobara + un'isocora, oppure da un'isoterma + un'isocora, oppure da un'isoterma + un'isobara. Supponiamo

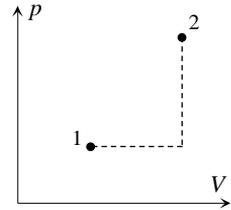


Fig. 13

ad esempio (fig. 13) che il gas si espanda dapprima fino al volume finale V_2 lungo una trasformazione isobara, e poi raggiunga la pressione finale p_2 lungo un'isocora: l'entropia subisce prima l'incremento $nC_p \ln(V_2/V_1)$, poi l'incremento $nC_V \ln(p_2/p_1)$. Essendo $C_p = \gamma C_V$, si vede subito che complessivamente, come più sopra si è già trovato, è

$$S_2 - S_1 = nC_V \ln(p_2 V_2^\gamma / p_1 V_1^\gamma).$$

- 10 Per un gas di Van der Waals il calore infinitesimo assorbito reversibilmente

$$\text{te è } \delta q = pdV + dU = \left(\frac{nRT}{V - nB} - \frac{n^2 A}{V^2} \right) dV + nC_V dT + \frac{n^2 A}{V^2} dV =$$

$$= \frac{nRT}{V - nB} dV + nC_V dT. \text{ Pertanto } dS = \delta q/dT = \frac{nR}{V - nB} dV + \frac{nC_V dT}{T},$$

da cui per integrazione

$S_2 - S_1 = nR \ln[(V_2 - nB)/(V_1 - nB)] + nC_V \ln(T_2/T_1)$. Se assumiamo^[1] che anche per un gas di Van der Waals sia $R = C_p - C_V$, arriviamo ancora alle espressioni A , B e C ottenute alla risposta precedente per il gas perfetto, salvo sostituzione di V con $V - nB$, e di p con $p + n^2 A/V^2$.

- 11 Falso: sarebbe vero solo per un sistema termicamente isolato (principio di aumento dell'entropia). Per un gas perfetto, ad esempio, l'aumento di entropia è

$$S_2 - S_1 = nC_V \ln \frac{p_2 V_2^\gamma}{p_1 V_1^\gamma} = nC_V \ln \frac{T_2 V_2^{\gamma-1}}{T_1 V_1^{\gamma-1}} = nC_V \ln \frac{p_2^{1-\gamma} T_2^\gamma}{p_1^{1-\gamma} T_1^\gamma}.$$

Così, se è $p_2 = p_1$, tutte le volte che il volume finale è inferiore a quello iniziale (fig. 14/A) l'incremento di entropia è negativo; lo stesso accade

¹ L'errore che in tal modo si commette è di solito del tutto trascurabile.

quando, a parità di volume finale e iniziale, è $p_2 < p_1$ (fig. 14/B), oppure quando, a parità di temperatura finale e iniziale (fig. 14/C), nello stato finale il volume è minore (o la pressione maggiore) che nello stato iniziale.

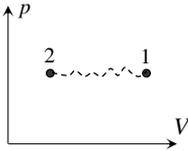


Fig. 14/A

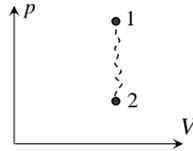


Fig. 14/B

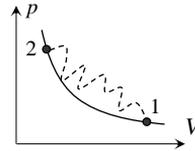


Fig. 14/C

- 12 La temperatura rimane uguale, il volume per ipotesi raddoppia. Pertanto, in base alla (A) della pagina precedente l'aumento dell'entropia è $S_2 - S_1 = nC_V \ln(2^{\gamma-1}) = 3(3R/2) \ln(2^{0,667}) = 17,3 \text{ J/K}$.

Oppure: dato che la temperatura rimane uguale, possiamo riferire il calcolo della variazione di entropia a un'espansione reversibile isoterma: pertanto, $S_2 - S_1 = nR \ln(V_2/V_1) = 3 \times 8,31 \times \ln 2 = 17,3 \text{ J/K}$.

- 13 Il gas si trova costantemente alla temperatura della sorgente, altrimenti la trasformazione non sarebbe reversibile. Dato che l'espansione non ha modificato la temperatura del gas, col ripristino del volume iniziale il gas ritorna allo stato termodinamico iniziale, perciò anche l'entropia (funzione di stato) recupera il valore iniziale: durante la compressione diminuisce cioè di quanto era aumentata durante l'espansione: $17,3 \text{ J/K}$. L'incremento di entropia della sorgente è il rapporto tra il calore q da essa assorbito e la sua temperatura assoluta $T = (80 + 273) \text{ K} = 353 \text{ K}$. Dato che, essendo la compressione isoterma, l'energia interna del gas non subisce variazioni, per il primo principio il calore q che il cede gas alla sorgente è uguale al valore assoluto del lavoro resistente compiuto:

$q = |nRT \ln(V_2/V_1)| = 3 \times 8,31 \times 353 \ln 2 = 6100 \text{ J}$. L'entropia della sorgente aumenta dunque di $q/T = 6100 \text{ J} / 353 \text{ K} = 17,3 \text{ J/K}$, cioè esattamente di quanto è diminuita l'entropia del gas. Ciò era prevedibile a priori, dato che il sistema sorgente + gas, termicamente isolato dal resto dell'universo, subisce una trasformazione reversibile, cosicché l'entropia complessiva del sistema non può subire variazioni.

- 14 Per il primo principio, non essendoci né scambio di calore né esecuzione di lavoro l'energia interna resta costante. Risulta pertanto $\Delta U = nC_V(T_2 - T_1) + [-n^2A/V_2] - [-n^2A/V_1] = 0$. Di qui, essendo per ipotesi $V_2 = 2V_1$, si ottiene per la temperatura finale il valore $T_2 = T_1 - nA/(2V_1C_V)$, dopo di che è possibile applicare la relazione $S_2 - S_1 = nR \ln[(V_2 - nB)/(V_1 - nB)] + nC_V \ln(T_2/T_1)$ (oppure l'equivalente relazione $S_2 - S_1 = nC_V \ln \frac{T_2(V_2 - nB)^{\gamma-1}}{T_1(V_1 - nB)^{\gamma-1}}$).

15 Vero. In una qualsiasi adiabatica è, per ogni variazione infinitesima dello stato del sistema, $\delta q = 0$, ma solo se l'adiabatica è reversibile è $\delta q = TdS$, perciò solo in tal caso dalla $\delta q = 0$ segue $dS = 0$, e cioè $S = \text{cost}$.

16 La prima trasformazione (l'espansione libera) lascia invariata la temperatura del gas, producendo quindi l'aumento $S_2 - S_1 = nR \ln(V_2/V_1) = nR \ln 2 = 5,76 \text{ J/K}$ nella sua entropia, mentre l'entropia dell'ambiente non subisce variazioni. La seconda trasformazione, in quanto reversibile, lascia invariata l'entropia dell'universo. Complessivamente, l'entropia dell'universo è pertanto aumentata di $5,76 \text{ J/K}$.

17 Essendo per ipotesi il gas termicamente isolato, in base al principio di aumento dell'entropia risulta per esso $\Delta S \geq 0$, quindi $nC_V \ln \frac{p_2 V_2^\gamma}{p_1 V_1^\gamma} \geq 0$,

cioè $\frac{p_2 V_2^\gamma}{p_1 V_1^\gamma} \geq 1$, ovvero $V_2 \geq V_1 (p_1/p_2)^{1/\gamma}$. In caso di trasformazione reversibile vale il segno di uguaglianza, quindi V_2 assume il minor valore possibile.

18 Come alla risposta precedente: dovendo essere $S_3 - S_1 = nC_V \ln \frac{p_3 V_3^\gamma}{p_1 V_1^\gamma} \geq 0$,

dove il pedice 3 si riferisce allo stato finale e dove $p_3 = p_1$, sarà necessariamente $V_3 \geq V_1$, il segno di uguaglianza valendo esclusivamente per trasformazioni reversibili.

19 Dato che i due serbatoi sono uguali, lo spostamento del liquido nel serbatoio più basso implica un abbassamento H del baricentro, e quindi un lavoro MgH delle forze gravitazionali. Tale lavoro si traduce in un primo tempo in energia cinetica del liquido, poi il lavoro resistente degli attriti riporta il liquido alla quiete, cosicché l'energia cinetica MgH sparisce al livello macroscopico trasferendosi al livello del moto di agitazione termica, con conseguente innalzamento della temperatura, esattamente come se al liquido fosse stata somministrata una quantità di calore $q = MgH$ (la variazione di volume e quindi di energia potenziale interna è ragionevolmente trascurabile). La temperatura del liquido sale quindi da T_1 a $T_2 = T_1 + \frac{MgH}{Mc} = T_1 + \frac{gH}{c}$. Per calcolare l'aumento di entropia, possiamo

supporre che il liquido raggiunga lo stato termodinamico finale ricevendo reversibilmente una quantità di calore $q = MgH$. Essendo allora per il liquido $dS = (\delta q)/T = (Mc dT)/T$, l'aumento di entropia è

$$S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{Mc dT}{T} = Mc \ln \frac{T_2}{T_1} = Mc \ln \frac{T_1 + gH/c}{T_1}.$$

- 20 In funzione della temperatura e del volume, l'aumento di entropia è $\Delta S = n C_V \ln \frac{T_2 V_2^{\gamma-1}}{T_1 V_1^{\gamma-1}}$. In un'espansione adiabatica reversibile $\Delta S = 0$, perciò

nella precedente espressione l'argomento del logaritmo è 1, il che significa che è $T_2 = T_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1}$, se invece l'espansione è irreversibile $\Delta S > 0$, che

significa $T_2 > T_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1}$. A parità di volume finale, l'effetto di raffreddamento è dunque minore se l'espansione è irreversibile: verificandosi allora una minore diminuzione dell'energia interna, per il primo principio della termodinamica sarà minore anche il lavoro compiuto: il lavoro del gas è massimo quando l'espansione è reversibile. Al limite, in una espansione adiabatica libera (cioè nel vuoto), chiaramente irreversibile, il lavoro compiuto dal gas è zero, così come è zero (sempre nel caso di gas perfetto) l'effetto di raffreddamento.

- 21 Procedendo come alla risposta precedente, si trova che in caso di compressione irreversibile il gas si riscalda di più: è cioè maggiore l'aumento dell'energia interna, ed è quindi maggiore, per il primo principio, il lavoro resistente compiuto ($q = 0$, $L = -\Delta U$). Il minimo lavoro da effettuare è quello relativo a una compressione reversibile.
- 22 Dipende dalla particolare trasformazione che si considera. Ad esempio, un gas, perfetto o reale, confinato tra pareti rigide fisse, non può compiere lavoro, quindi l'incremento dell'energia interna è in ogni caso uguale al calore assorbito; e, dato che l'energia potenziale interna o non esiste (gas perfetto) oppure non subisce variazioni (gas reale, distanza media tra molecole invariata), risulta univocamente definita, per una data quantità di calore assorbita, anche la temperatura finale, quindi lo stato finale (il volume è rimasto uguale), e quindi anche la relativa entropia, indipendentemente dalle particolari modalità della somministrazione di calore.

Lo stesso vale per una sorgente di calore (o serbatoio di calore, o termostato che dir si voglia): è un sistema termodinamico ideale che può scambiare energia solo in forma termica (niente esecuzione di lavoro), di conducibilità termica infinita (temperatura sempre uguale in ogni punto), di capacità termica infinita (temperatura costante nel tempo indipendentemente dagli scambi di calore). Se a una sorgente di calore a temperatura T viene fornito il calore q , la sua entropia subisce in qualsiasi caso, quali che siano le particolari modalità di passaggio del calore, l'incremento $\Delta S = q/T$. Naturalmente questo modello di sistema termodinamico *non esiste* (così come non esistono il gas perfetto o le trasformazioni reversibili): tuttavia in molti casi pratici il concetto di sorgente termica può schematizzare bene il comportamento di determinati sistemi reali.

Ma si consideri ora invece l'espansione di un gas perfetto a contatto con una sorgente termica a temperatura T che fornisce al gas il calore q . Se q è

fornito reversibilmente (lentissima diminuzione della pressione esercitata sul gas) l'entropia del sistema sorgente + gas non varia, perciò

$\Delta S = -q/T + \Delta S_{\text{gas}} = 0$, per cui $\Delta S_{\text{gas}} = q/T$. Se invece il gas si espande rapidamente raffreddandosi, e recuperando solo alla fine la temperatura iniziale T , l'entropia del sistema aumenta: $\Delta S = -q/T + \Delta S_{\text{gas}} > 0$, per cui $\Delta S_{\text{gas}} > q/T$. A parità di calore fornito al gas, in caso di trasformazione irreversibile l'entropia del gas subisce un incremento maggiore.

- 23 L'entropia dell'universo aumenta sia nella prima che nella seconda fase, essendo entrambe le trasformazioni irreversibili. Nella prima, rapida fase possiamo ragionevolmente supporre che gli scambi termici tra acqua e l'ambiente siano trascurabili: aumenterà perciò, per l'irreversibilità dei processi verificatisi in entrambi i sistemi (termicamente isolati), sia l'entropia dell'acqua che l'entropia del resto dell'universo: quest'ultima resta indeterminata, mentre per il calcolo di ΔS_{ac} possiamo immaginare di portare l'acqua alla condizione finale mediante un processo reversibile di riscaldamento, in corrispondenza del quale $dS_{\text{ac}} = (\delta q)/T = \frac{Mc dT}{T}$.

$$\begin{aligned} \text{Allora } \Delta S_{\text{ac}} &= \int_{T_1}^{T_2} \frac{Mc dT}{T} = Mc \ln \frac{21 + 273}{20 + 273} = \\ &= 1 \text{ kg} \times 1000 \frac{\text{cal}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \times \ln \frac{294}{293} = 3,407 \text{ cal/K.} \end{aligned}$$

Nella seconda fase l'entropia dell'acqua, che torna allo stato iniziale, diminuisce nella stessa misura recuperando il valore iniziale, mentre l'entropia del resto dell'universo (che a questo punto possiamo schematizzare come una sorgente a temperatura 20 °C) aumenta di $\Delta S_{\text{amb}} = q/T = 1000 \text{ cal}/293 \text{ K} = 3,413 \text{ cal/K}$.

- 24 Si tratta per ipotesi di un'espansione adiabatica: allora, per il primo principio, è $0 = L + \Delta U$, e quindi $L_{\text{max}} = |\Delta U|_{\text{max}}$, e trattandosi di un gas perfetto $|\Delta U|_{\text{max}} = nC_V |\Delta T|_{\text{max}} = nC_V (T_1 - T_{2/\text{min}})$: il massimo lavoro si verifica quando il gas subisce il massimo raffreddamento. Dato che il gas è termicamente isolato, la sua entropia non può diminuire: $\Delta S \geq 0$. Ciò significa $nC_V \ln(T_2 V_2^{\gamma-1} / T_1 V_1^{\gamma-1}) \geq 0$, vale a dire $T_2 V_2^{\gamma-1} \geq T_1 V_1^{\gamma-1}$ ovvero $T_2 \geq T_1 (V_1/V_2)^{\gamma-1} = T_1 (1/2)^{\gamma-1} = T_{2/\text{min}}$. Sarà dunque $L_{\text{max}} = nC_V (T_1 - T_{2/\text{min}})$. Tale lavoro verrebbe compiuto dal gas nel caso si espandesse reversibilmente (massimo raffreddamento). Si noti che la minima possibile temperatura finale è tanto minore (e quindi il lavoro compiuto tanto maggiore) quanto più grande è il valore del coefficiente adiabatico γ . Sotto questo aspetto converrà quindi utilizzare un gas monoatomico.
- 25 Dato che, negli stati di equilibrio iniziale e finale, il gas si trova alla stessa temperatura (la temperatura della sorgente), e dato che si tratta di gas perfetto, l'energia interna finale è uguale a quella iniziale: pertanto, per il

primo principio, il calore q fornito dalla sorgente e il lavoro L compiuto dal gas sono uguali. L'entropia della sorgente diminuisce perciò di $q/T = L/T$, l'entropia del gas aumenta di $nR \ln(V_2/V_1)$. Nell'insieme, $\Delta S_{\text{univ}} = -L/T + nR \ln(V_2/V_1)$, vale a dire $L = nR \ln(V_2/V_1) - T\Delta S_{\text{univ}}$. Il massimo lavoro ottenibile dall'espansione, $L_{\text{max}} = nR \ln(V_2/V_1)$, corrisponde a un'espansione reversibile ($\Delta S_{\text{univ}} = 0$).

- 26 Come sopra, il lavoro L compiuto dall'esterno sul gas è uguale al calore q ceduto dal gas alla sorgente. L'entropia della sorgente aumenta quindi di $q/T = L/T$, l'entropia del gas aumenta di $nR \ln(V_2/V_1) < 0$, o in altre parole diminuisce di $nR \ln(V_1/V_2)$. Nell'insieme, $\Delta S_{\text{univ}} = L/T - nR \ln(V_1/V_2)$, vale a dire $L = nRT \ln(V_1/V_2) + T\Delta S_{\text{univ}}$. Il minimo lavoro da compiere, $nRT \ln(V_1/V_2)$, corrisponde a una compressione reversibile ($\Delta S_{\text{univ}} = 0$).

- 27 Per ipotesi, la variazione dell'entropia del sistema è quella stessa che si verificherebbe nel caso il sistema 1 e il sistema 2 raggiungessero la temperatura finale di equilibrio T^* scambiando la stessa quantità di calore in modo reversibile. Dunque,
$$\Delta S = \int_{T_1}^{T^*} \frac{C_1 dT}{T} + \int_{T_2}^{T^*} \frac{C_2 dT}{T} =$$

$$= C_1 \ln(T^*/T_1) + C_2 \ln(T^*/T_2) =$$

$$= 10^5 \text{ J/K} \ln(425/800) + 3 \times 10^5 \text{ J/K} \ln(425/300) = 4,12 \times 10^4 \text{ J/K}.$$

- 28 L'aria che alla fine, raggiunto l'equilibrio termico con l'ambiente, si troverà nella bombola (15 ℓ) a una pressione di 200 atm, si trova inizialmente alla stessa temperatura ma a una pressione di 1 atm, e quindi occupa all'inizio un volume 200 volte superiore. Il lavoro minimo che il compressore deve effettuare per comprimere l'aria si ricava applicando il principio di aumento dell'entropia: imponendo cioè che, a seguito dell'operazione, l'entropia dell'universo risulti o aumentata, o tutt'al più invariata. Per l'aria che viene compressa, qui schematizzata come gas perfetto, l'aumento di entropia è quello stesso che corrisponde a una compressione reversibile isoterma: $\Delta S_{\text{aria}} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$, con $V_2/V_1 = 1/200$. L'aumento di entropia dell'ambiente (schematizzato come una sorgente termica a temperatura T) è $\Delta S_{\text{amb}} = q/T$, dove q è il calore ceduto all'ambiente dall'aria compressa, uguale per il primo principio ($\Delta U = 0$) al lavoro L^* compiuto sull'aria dal compressore (il lavoro L compiuto dall'aria è uguale in valore assoluto ma negativo). Dunque $\Delta S_{\text{univ}} = L^*/T + nR \ln(1/200) \geq 0$, che significa $L^* \geq -nRT \ln(1/200) = nRT \ln 200 = p_2 V_2 \ln 200 =$

$$= 200 \text{ atm} \times 15 \ell \times 5,30 = 1,59 \times 10^4 \ell \cdot \text{atm} = 1,61 \times 10^6 \text{ J}^{[2]}$$
. Il lavoro *minimo* da compiere sull'aria per comprimerla è dunque $1,61 \times 10^6 \text{ J}$. Dato che in 10 min il compressore può effettuare un lavoro massimo

² Pro memoria: $1 \ell \cdot \text{atm} = 101,3 \text{ J}$.

$L^*_{\max} = (2000 \text{ J/s}) \times 600 \text{ s} = 1,2 \times 10^6 \text{ J}$, l'operazione richiede necessariamente un tempo maggiore.

Osservazione. Per come è formulata, la domanda presuppone che l'aria introdotta nella bombola, riscaldata dalla compressione subita per opera del compressore, venga immediatamente riportata alla temperatura originaria dal flusso di calore dall'interno verso l'esterno: in tal caso, non bisogna includere nella durata dell'operazione il tempo di raffreddamento dell'aria introdotta (le 200 atm di pressione finale si riferiscono chiaramente ad aria in equilibrio termico con l'atmosfera esterna). In caso contrario (se cioè occorre tenere conto anche di un tempo di raffreddamento), a maggior ragione la risposta è che l'operazione non può durare solo 10 min.

- 29 La trasformazione di cui si parla è chiaramente un'adiabatica reversibile (costanza dell'entropia). Sarà quindi $\delta q = p dV + n C_V dT = 0$, e per il fatto che $p = nRT/V$, sarà $(nRT/V) dV + n C_V dT = 0$. Riordinando, si ottiene $dV/(VdT) = -C_V/(RT) = -(3R/2)/(RT) = -3/(2T)$. Il segno meno corrisponde alla circostanza che, in una trasformazione adiabatica reversibile di un gas perfetto, al crescere del volume la temperatura diminuisce:

pertanto nella $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dT} \right)$ a un valore positivo dell'incremento elementare dV corrisponde un valore negativo dell'incremento elementare dT .

Altra impostazione. Un'adiabatica reversibile può essere descritta con l'equazione $TV^{\gamma-1} = \text{cost}$. Differenziando tale equazione si ottiene:

$$V^{\gamma-1} dT + (\gamma-1)TV^{\gamma-2} dV = 0, \text{ da cui } \alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dT} \right) = -\frac{1}{(\gamma-1)T}.$$

Essendo $\gamma = C_p/C_V$, ed essendo nel nostro caso (gas monoatomico) $C_p/C_V = 5/3$, il risultato diventa $\alpha = -3/(2T)$.

- 30 Per una trasformazione isocora reversibile è $\delta q = n C_V dT$ e al tempo stesso $\delta q = T dS$. Dunque $n C_V dT = T dS$, vale a dire $\frac{dT}{T} = \frac{dS}{n C_V}$. Integrando

si ottiene $\ln(T/T_0) = [1/(n C_V)](S - S_0)$, ovvero $T = T_0 e^{\frac{S-S_0}{n C_V}}$, dove T_0 ed S_0 sono la temperatura e l'entropia in uno stato arbitrario di riferimento, individuato nel piano TS dall'ordinata T_0 e dall'ascissa S_0 . Ogni linea del grafico di fig. 15 si riferisce a un ben determinato volume costante (trasformazione isocora). Se cambia lo stato di riferimento (quindi T_0 e/o S_0) ma non il relativo volume, la linea isocora è ovviamente ancora la stessa

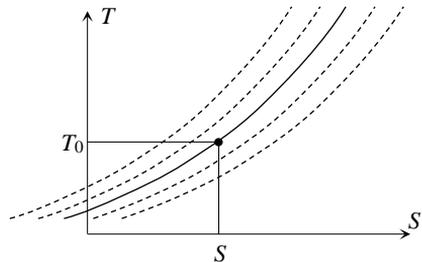


Fig. 15

sa. Se invece cambia il volume dello stato di riferimento, cambia tutta la successione degli stati termodinamici raggiungibili – a partire dallo stato di riferimento – lungo un'isocora. Le varie curve isocore si ottengono l'una dall'altra per traslazione orizzontale, corrispondentemente al fatto che, essendo $nC_V dT = TdS$ per ognuna di tali curve, la pendenza $dT/dS = T/(nC_V)$ è per ogni curva, a pari temperatura, esattamente la stessa. La traslazione avviene verso destra se il volume dello stato di riferimento aumenta, dato che, a pari temperatura, maggior volume significa maggiore entropia: si veda a pag. 83 la relazione (A).

- 31 Se, anziché considerare un'isocora reversibile, come al quesito precedente, consideriamo un'isobara, abbiamo analogamente $\delta q = nC_p dT = TdS$.

Dunque $\frac{dT}{T} = \frac{dS}{nC_p}$, e per integrazione $\ln(T/T_0) = [1/(nC_p)](S - S_0)$,

$$\frac{S - S_0}{nC_p}$$

ovvero $T = T_0 e^{\frac{S - S_0}{nC_p}}$, dove T_0 ed S_0 sono la temperatura e l'entropia in uno stato arbitrario di riferimento. Le isobare sono cioè costituite da una famiglia di curve, ognuna caratterizzata dal particolare valore p_0 della pressione dello stato di riferimento, ottenibili l'una dall'altra per traslazione orizzontale. Tutte le isobare hanno, a pari temperatura, la stessa pendenza $dT/dS = T/(nC_p)$, inferiore alla pendenza $T/(nC_V)$ delle isocore. La traslazione avviene verso destra se la pressione dello stato di riferimento diminuisce, dato che, a pari temperatura, pressione minore significa entropia maggiore: si veda a pag. 83 la relazione (C) (nella quale l'esponente $1 - \gamma$ è negativo).

- 32 L'entropia del gas subisce l'incremento (negativo) $\Delta S_{\text{gas}} = nR \ln(V_2/V_1) = 2 \times 8,31 \times \ln(6/10) = -8,49 \text{ J/K}$. L'entropia della sorgente subisce l'incremento $\Delta S_{\text{sorg.}} = q/T = (800 \text{ cal}) / (15 + 273) \text{ K} = 2,78 \text{ cal/K} = 11,6 \text{ J/K}$. L'entropia complessiva del sistema è dunque aumentata: ciò sta ad indicare, per il principio di aumento dell'entropia e in considerazione del fatto che la trasformazione non implica scambi termici tra sistema e ambiente, che si tratta di una trasformazione irreversibile.

- 33 Esprimendo l'incremento di entropia nella forma $\Delta S = nC_V \ln \frac{T_2 V_2^{\gamma-1}}{T_1 V_1^{\gamma-1}}$,

otteniamo $\Delta S = n_A C_{V(A)} \ln \frac{T^* (2V)^{\gamma-1}}{T_A V^{\gamma-1}} + n_B C_{V(B)} \ln \frac{T^* (2V)^{\gamma-1}}{T_B V^{\gamma-1}}$. Intro-

ducendo i dati numerici e tenuto conto che risultava $T^* = 550 \text{ K}$, si ottiene $\Delta S = 2 \times (3R/2) \ln [(550/300) \times 2^{2/3}] \text{ J/K} + 5 \times (6R/2) \ln [(550/600) \times 2^{1/3}] \text{ J/K} = 26,63 \text{ J/K} + 17,95 \text{ J/K} = 44,6 \text{ J/K}$.

- 34 Si tratta di una trasformazione reversibile (perché governata da un'equazione). Per il primo principio, riferito a due stati di equilibrio infinitamente prossimi, è $\delta L = \delta q + dU$, con $\delta q = TdS$ e $dU = nC_V dT$. Conseguente-

mente, $L = \int_{S_0}^{S_f} T dS + nC_V(T_f - T_0)$, dove per ipotesi la temperatura finale T_f è uguale a $2T_0$, mentre, in base all'equazione di trasformazione, l'entropia finale S_f è uguale a $-2S_0$. È pertanto

$$L = \int_{S_0}^{-2S_0} \frac{T_0}{3} \left(4 - \frac{S}{S_0}\right) dS + (2 \text{ mol}) (5R/2) (2T_0 - T_0), \text{ da cui si ottiene}$$

$$L = -4,5 T_0 S_0 + (5 \times 8,31 \text{ J/K}) T_0 = T_0 (41,6 \text{ J/K} - 4,5 S_0).$$

- 35 Per poter sfruttare, nell'espressione dell'aumento di entropia, il dato relativo alla variazione della temperatura, conviene esprimere l'equazione di trasformazione, anziché in termini di pressione e volume, in termini di temperatura e volume, oppure di temperatura e pressione. Tenuto conto che, per un gas perfetto, $p = nRT/V$, l'equazione di trasformazione diventa $TV^2 = \text{cost.} = T_0 V_0^2$, vale a dire $V^2 = V_0^2 (T_0/T)$. Se quindi per la temperatura è $T = kT_0$, per il volume è $V^2 = V_0^2/k$, e cioè $V = V_0/\sqrt{k}$, per cui l'aumento dell'entropia è

$$\Delta S = nC_V \ln \frac{kT_0 (V_0/\sqrt{k})^\gamma}{T_0 V_0^\gamma} = nC_V \ln k^{1+0,5-\gamma/2} = nC_V \ln k^{1,5-\gamma/2}.$$

Oppure: essendo $V = nRT/p$, l'equazione di trasformazione si può scrivere nella forma $T^3/p^2 = \text{cost.}$, da cui si deduce che, se la temperatura T aumenta per un fattore k , la pressione p aumenta per un fattore $k^{3/2}$. Si ottiene ΔS

$$= nC_V \ln \frac{(kT_0)^\gamma (k^{3/2} p_0)^{1-\gamma}}{T_0^\gamma p_0^{1-\gamma}} =$$

$$= nC_V \ln k^{\gamma+1,5-3\gamma/2} = nC_V \ln k^{1,5-\gamma/2}.$$

- 36 Le due adiabatiche reversibili sono trasformazioni a entropia costante: nel diagramma TS (piano di Gibbs) il ciclo si presenta pertanto come un rettangolo con lati paralleli agli assi coordinati. In fig. 16 la $1 \rightarrow 2$ è l'espansione isoterma (somministrazione del calore q_e , aumento q_e/T_e dell'entropia del sistema), la $2 \rightarrow 3$ è l'espansione adiabatica (entropia costante, diminuzione della temperatura secondo l'equazione $TV^{\gamma-1} = \text{cost.}$ e della pressione secondo l'equazione $pV^\gamma = \text{cost.}$), la $3 \rightarrow 4$ è la compressione isoterma, la $4 \rightarrow 1$ è la compressione adiabatica (entropia costante, aumento della temperatura e della pressione). Si noti che nel piano di Gibbs la forma del ciclo di Carnot non è in alcun modo legata alla particolare natura del sistema coinvolto (nel piano di Clapeyron la rappresentazione sarebbe invece *diversa* per i diversi tipi di sistema termodinamico: gas perfetto, gas di Van der Waals, gas reale ecc.).

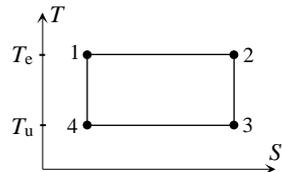


Fig. 16

- 37 L'entropia del gas varia solo lungo le isoterme (le adiabatiche sono reversibili), e la variazione complessiva nel ciclo è zero: risulta quindi $q_e/T_e =$

$= q_u/T_u$. D'altra parte, durante l'espansione isoterma ($\Delta U = 0$) il gas scambia in entrata una quantità di calore uguale al lavoro compiuto: $q_e = nRT_e \ln(V_2/V_1)$. Analogamente, durante la compressione isoterma il gas scambia in uscita il calore $q_u = nRT_u \ln(V_3/V_4)$. Dalla relazione $q_e/T_e = q_u/T_u$ discende allora $nR \ln(V_2/V_1) = nR \ln(V_3/V_4)$, il che evidentemente richiede che sia $V_2/V_1 = V_3/V_4$.

- 38 L'area racchiusa dal ciclo rappresenta il calore complessivamente scambiato nel ciclo, e quindi anche (primo principio, con $\Delta U = 0$) il lavoro L compiuto. Il calore q_e scambiato in entrata corrisponde all'area sottesa dal segmento AB . Sarà pertanto

$$\eta = L/q_e = (1/2)(S_2 - S_1)(T_2 - T_1) / (1/2)(T_2 + T_1)(S_2 - S_1) = (T_2 - T_1) / (T_2 + T_1).$$

Il rendimento di un ciclo di Carnot tra la temperatura massima T_2 e la temperatura minima T_1 è invece $\eta_C = (T_2 - T_1)/T_2$. Il rapporto tra i due rendimenti è quindi $\eta/\eta_C = T_2/(T_2 + T_1)$.

- 39 Il ciclo è composto da tre isoterme collegate da tre adiabatiche. Trattandosi di una serie di cicli, la variazione complessiva dell'entropia del sistema è zero: lungo le adiabatiche (in quanto reversibili) non c'è variazione di entropia, perciò deve essere zero la somma delle variazioni di entropia lungo le isoterme: $(q_1/T_1) + (q_2/T_2) + (q_3/T_3) = 0$, con $q_2 = -10^7$ J e q_1 e q_3 incogniti. Dovrà inoltre essere (primo principio) $q_1 + q_2 + q_3 = L$, con le stesse incognite. Dal sistema delle due equazioni scritte si ottiene $q_1 = 2 \times 10^6$ J, $q_3 = 1,1 \times 10^7$ J. Si noti che la natura del sistema termodinamico (gas perfetto, gas di Van der Waals, altro) non condiziona in alcun modo la soluzione del problema. Nel caso particolare di gas perfetto, il ciclo potrebbe presentarsi nel piano pV come mostrato, in modo puramente qualitativo, nelle fig. 17/A e 17/B.

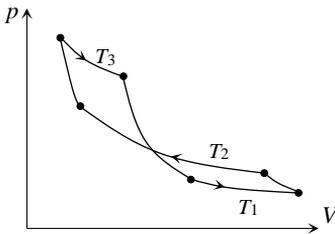


Fig. 17/A

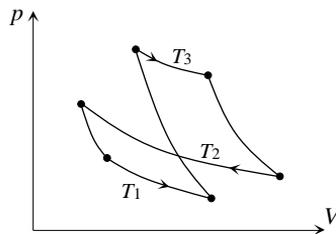


Fig. 17/B

- 40 In corrispondenza ad un ciclo l'entropia del sistema evolvente ritorna al valore iniziale, perciò, per il principio di aumento dell'entropia, l'entropia delle sorgenti o resta invariata, o deve aumentare. Nel caso del ciclo in questione l'entropia delle sorgenti subirebbe l'incremento

$$\begin{aligned} \Delta S &= -(q_1/T_1) - (q_2/T_2) - (q_3/T_3) + q_4/T_4 + q_5/T_5 = \\ &= -(100 \text{ cal})/(293 \text{ K}) - (150 \text{ cal})/(473 \text{ K}) - (80 \text{ cal})/(673 \text{ K}) + \\ &+ (50 \text{ cal})/(283 \text{ K}) + (150 \text{ cal})/(373 \text{ K}) = -0,198 \text{ cal/K} < 0. \end{aligned}$$

L'entropia dell'universo diminuirebbe, pertanto il ciclo non è realizzabile.

Osservazione. Si poteva anche ragionare in questi termini: l'integrale di Clausius (I) relativo a una trasformazione ciclica è zero in caso di ciclo reversibile, minore di zero in caso di ciclo irreversibile (come del tutto ovvio, visto che l'integrale di Clausius rappresenta l'aumento dell'entropia delle sorgenti, preso col segno meno). Dato che, nel caso del ciclo in questione, tale condizione non è verificata (risulta $I = 0,198 \text{ cal/K}$), il ciclo non è possibile.

- 41 Se l'espansione adiabatica non fosse reversibile, il volume V_3 raggiunto con l'espansione sarebbe maggiore: l'espansione produrrebbe infatti (principio di aumento dell'entropia dei sistemi termicamente isolati) un aumento dell'entropia del gas (rimasta invariata in caso di adiabatica reversibile): ed essendo $\Delta S = nC_V \ln(T_3V_3^{\gamma-1}/T_2V_2^{\gamma-1})$, il fatto che ΔS sia aumentato (a parità di temperature iniziale e finale e a parità di volume iniziale V_2) significa che rispetto a prima è aumentato il volume finale V_3 . Sarebbe dunque più grande anche il calore $q_u = p_1V_1 \ln(V_3/V_1)$ scambiato in uscita, e dato che il calore scambiato in entrata rimarrebbe lo stesso, risulterebbe inferiore il rendimento $1 - q_u/q_e$. Si pensi al caso limite di un'espansione adiabatica nel vuoto: il calore assorbito nel ciclo resterebbe uguale, mentre andrebbe completamente perduto il lavoro che viene compiuto dal gas in caso di espansione reversibile.
- 42 (a) *Non è vero* che, in caso di irreversibilità dell'espansione adiabatica l'area del ciclo risulta più grande: in tal caso infatti l'area del ciclo semplicemente *non esiste*, perché non esiste, nel diagramma, una linea che rappresenti una trasformazione irreversibile come è, in questo caso, l'espansione adiabatica: la linea a tratti della fig.5 ha un valore puramente indicativo.
- (b) Durante l'espansione adiabatica l'ambiente (che schematizziamo come un insieme di sorgenti di calore) è termicamente isolato dal gas che si espande, perciò la sua entropia non subisce variazioni (quella del gas aumenta). Le altre due trasformazioni del gas sono reversibili, perciò non comportano variazioni nell'entropia dell'universo: la variazione di entropia dell'ambiente è allora uguale e contraria a quella del gas. Durante l'espansione isobara l'entropia del gas aumenta di $nC_p \ln(T_2/T_1) = nC_p \ln(V_2/V_1)$. Durante la compressione isoterma l'entropia del gas subisce l'incremento (negativo) $nR \ln(V_3/V_1)$. Per determinare tali variazioni di entropia occorre conoscere anche il numero di moli di gas e il volume raggiunto con l'espansione irreversibile.
- 43 (a) Per ipotesi, la macchina esegue un lavoro $L = 3000 \text{ J}$ ad ogni secondo. Dato che il rendimento è $\eta = L/q_e = 0,40$, l'esecuzione di tale lavoro richiede che ad ogni secondo la macchina scambi in entrata una quantità di calore $q_e = L/\eta = (3000/0,40) \text{ J} = 7500 \text{ J}$. Conseguentemente, in un secondo il calore scambiato in uscita è $q_u = q_e - L = 7500 \text{ J} - 3000 \text{ J} = 4500 \text{ J}$. Il calore q^* scambiato in 10 min è 600 volte più grande: $q_e^* = 7500 \text{ J} \times 600 = 4,5 \times 10^6 \text{ J}$, $q_u^* = 4500 \text{ J} \times 600 = 2,7 \times 10^6 \text{ J}$. L'entropia dell'ambiente aumenta quindi in 10 min di $(q_u^*/T_u) - (q_e^*/T_e)$

$= [2,7 \times 10^6 / (100 + 273)] \text{ J/K} - [4,5 \times 10^6 / (700 + 273)] \text{ J/K} =$
 $= 2614 \text{ J/K}$. L'entropia dell'universo subisce la stessa variazione subita complessivamente dalle due sorgenti, dato che l'entropia del sistema evolvente, che lavora per cicli, resta invariata (se anche il numero di cicli compiuti in 10 min non fosse un numero intero, la variazione di entropia subita dal sistema evolvente nel ciclo non completato sarebbe molto piccola in rapporto alla variazione complessiva di entropia delle sorgenti).

(b) Essendo dimezzato il rendimento, il calore assorbito ad alta temperatura in 1 s sarebbe il doppio di prima: $q_e = 15000 \text{ J}$. Il calore ceduto in 1 s sarebbe $q_u = q_e - L = 15000 \text{ J} - 3000 \text{ J} = 12000 \text{ J}$. In 1 s l'entropia dell'universo subirebbe l'incremento $\Delta S = (q_u/T_u) - (q_e/T_e) =$
 $= (12000/373) - (15000/973) = 16,76 \text{ J/K}$. In 10 min l'entropia subirebbe un incremento 600 volte superiore: $600 \times 16,76 \text{ J/K} = 10053 \text{ J/K}$. Con un rendimento dello 0,1 si trova che in 10 min l'aumento di entropia dell'universo sarebbe 24932 J/K . Si nota che col peggiorare del rendimento diventa sempre più grande l'aumento di entropia prodotto dalla macchina nell'universo in uno stesso intervallo di tempo.

- 44 (a) Man mano che la macchina assorbe calore dal corpo K , questo, non avendo la capacità termica illimitata di una sorgente, si raffredda: la macchina non può più lavorare quando la temperatura di K diventa uguale a quella del corpo freddo (che avendo capacità termica infinita funge da sorgente di calore).

A questo punto il calore che la macchina ha complessivamente ricevuto da K , la cui temperatura è scesa da T_1 a T_2 , è $q_e = C(T_1 - T_2) = (10^5 \times 800) \text{ J} = 8 \times 10^7 \text{ J}$, mentre il calore ceduto alla sorgente fredda è $q_u = q_e - L$, dove L , lavoro compiuto dalla macchina, è l'incognita da determinare. Dato che, per ipotesi, la macchina è reversibile, il suo funzionamento non produce variazioni nell'entropia dell'universo: l'aumento di entropia di K è l'integrale tra la sua temperatura iniziale e la sua temperatura finale dell'incremento elementare $dS = (\delta q)/T = (CdT)/T$, l'aumento di entropia della sorgente fredda è il rapporto tra il calore che essa riceve e la sua temperatura. Dunque,

$$\Delta S_{\text{univ}} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{CdT}{T} + (q_e - L)/T_2 = 0, \text{ vale a dire}$$

$$(10^5 \text{ J/K}) \ln(300/1100) + (8 \times 10^7 \text{ J} - L)/300 \text{ K} = 0, \text{ da cui}$$

$$L = 4,10 \times 10^7 \text{ J}.$$

(b) Il calore assorbito q_e resterebbe lo stesso: quello necessario a raffreddare il corpo K fino alla temperatura della sorgente fredda. Il lavoro $L = \eta q_e$ compiuto diminuirebbe, come il rendimento, per un fattore 1,25.

- 45 Per il primo principio della termodinamica, il lavoro compiuto dalla macchina è uguale al calore scambiato in entrata, $q_e = C(T_1 - T_f)$, meno il calore scambiato in uscita, $q_u = 3C(T_f - T_2)$, dove il pedice 'f' designa la temperatura finale comune ai due corpi. Per determinare tale temperatura, teniamo presente che, se la macchina è reversibile (macchina di Carnot), la

variazione di entropia dell'universo è zero. L'entropia del corpo caldo subisce l'incremento (negativo) $\Delta S_1 = C \ln(T_f/T_1)$, l'entropia del corpo freddo subisce l'incremento $\Delta S_2 = 3C \ln(T_f/T_2)$. Dunque, $\Delta S_{\text{univ}} = C \ln(T_f/T_1) + 3C \ln(T_f/T_2) = 0$, il che significa $(T_f/T_1)(T_f/T_2)^3 = 1$, e quindi $T_f = T_1^{1/4} T_2^{3/4}$. Inserendo i valori delle temperature T_1 e T_2 si ottiene $T_f = (1100^{0,25} \times 300^{0,75}) \text{ K} = 415 \text{ K}$. Da ciò deriva che il lavoro compiuto dalla macchina è $L = q_e - q_u = C(T_1 - T_f) - 3C(T_f - T_2) = (10^5 \text{ J/K})(1100 - 415) \text{ K} - (3 \times 10^5 \text{ J/K})(415 - 300) \text{ K} = 3,40 \times 10^7 \text{ J}$.

- 46 In relazione al funzionamento della macchina l'entropia dell'universo subisce lo stesso incremento complessivamente subito dalle due sorgenti (l'entropia del sistema evolvente ritorna ad ogni ciclo allo stesso valore). Dunque, $\Delta S_{\text{univ}} = (q_u/T_u) - (q_e/T_e)$. Essendo $q_u = q_e - L = q_e - \eta q_e = q_e(1 - \eta)$, si ottiene $\Delta S_{\text{univ}} = q_e [(1 - \eta)/T_u - 1/T_e]$. Si vede che più piccolo è il rendimento, più grande, a parità di calore assorbito e di temperatura delle sorgenti, è l'aumento di entropia prodotto. Se, in particolare, il rendimento è quello di una macchina di Carnot, $\eta_C = (T_e - T_u)/T_e$, dalla relazione trovata deriva $\Delta S_{\text{univ}} = 0$, come in effetti deve essere per il fatto che il processo è reversibile. Se il rendimento è zero ($L = 0$, perciò $q_u = q_e$), l'aumento di entropia è $\Delta S_{\text{univ}} = q_e [(1/T_u) - (1/T_e)]$. È l'aumento di entropia che si produce quando il calore q_e si sposta direttamente, per conduzione, dalla sorgente calda alla sorgente fredda.
- 47 $\Delta S_{\text{univ}} = (q_u/T_u) - (q_e/T_e)$, e per il principio di aumento dell'entropia $(q_u/T_u) - (q_e/T_e) \geq 0$. Pertanto è $q_e/q_u \leq T_e/T_u$, e quindi $(q_e - q_u)/q_e \leq (T_e - T_u)/T_u$, che significa $\eta = L/q_e \leq 1 - T_u/T_e = \eta_C$. Dato che il segno di uguaglianza vale solo in caso di reversibilità, quando cioè la macchina considerata è una macchina di Carnot, la tesi è dimostrata.
- 48 L'efficienza di una macchina frigorifera è il numero $\varepsilon = q_F/L$, dove q_F è il calore che la macchina riceve in un ciclo dalla sorgente fredda, e L è il valore assoluto del lavoro resistente compiuto dal fluido frigorifero (il lavoro motore compiuto sul fluido) in un ciclo. Ad ogni ciclo l'entropia del fluido evolvente recupera lo stesso valore, la variazione di entropia dell'universo coincide quindi con la variazione complessiva di entropia delle sorgenti termiche che interagiscono con la macchina:
 $\Delta S_{\text{univ}} = (q_C/T_C) - (q_F/T_F)$, dove $q_C = q_F + L$ è il calore che la macchina cede alla sorgente calda. Per il principio di aumento dell'entropia sarà $(q_C/T_C) - (q_F/T_F) \geq 0$, vale a dire $q_F/q_C \leq T_F/T_C$, da cui si deduce che è $\varepsilon = q_F/L = q_F/(q_C - q_F) \leq T_F/(T_C - T_F)$.
 Dato che il segno di uguaglianza vale solo in caso di reversibilità, quando cioè la macchina termica considerata è una macchina frigorifera di Carnot, la tesi è dimostrata.
- 49 (a) Il lavoro resistente compiuto dal sistema in 1 s è, in valore assoluto, $L = 2000 \text{ J}$, il calore sottratto alla sorgente fredda in 1 s è $q_e = \varepsilon L =$

$= 4,5 \times 2000 = 9000 \text{ J}$. In 1 s l'entropia delle sorgenti subisce quindi l'incremento $\Delta S (1 \text{ s}) = q_u/T_u - q_e/T_e$, in cui

$q_u = q_e + L = 9000 \text{ J} + 2000 \text{ J} = 11000 \text{ J}$, $T_u = (50 + 273) \text{ K} = 323 \text{ K}$,

$T_e = (0 + 273) \text{ K} = 273 \text{ K}$. Risulta $\Delta S (1 \text{ s}) = 1,09 \text{ J/K}$. In 10 min l'incremento di entropia delle sorgenti, uguale all'incremento di entropia dell'universo, è 600 volte più grande:

$\Delta S (10 \text{ s}) = 1,09 \times 600 \text{ J/K} = 653 \text{ J/K}$.

(b) Se l'efficienza fosse 3,5 anziché 4,5 il calore assorbito in 1 s sarebbe proporzionalmente inferiore: $q_e = \varepsilon L = 3,5 \times 2000 = 7000 \text{ J}$. Il calore ceduto ad alta temperatura sarebbe allora $q_u = q_e + L = 7000 \text{ J} + 2000 \text{ J} = 9000 \text{ J}$, l'aumento di entropia delle sorgenti in 1 s sarebbe $[(9000/323) - (7000/273)] \text{ J/K} = 2,223 \text{ J/K}$, l'aumento di entropia dell'universo in 10 min sarebbe $2,223 \times 600 \text{ J/K} = 1334 \text{ J/K}$, più del doppio rispetto al caso precedente.

Se poi il valore dell'efficienza scendesse a 2,5 il calore assorbito sarebbe $q_e = \varepsilon L = 2,5 \times 2000 = 5000 \text{ J}$, il calore ceduto sarebbe $q_u = q_e + L = 5000 \text{ J} + 2000 \text{ J} = 7000 \text{ J}$, l'aumento di entropia delle sorgenti in 1 s sarebbe $[(7000/323) - (5000/273)] \text{ J/K} = 3,357 \text{ J/K}$, l'aumento di entropia dell'universo in 10 min sarebbe $3,357 \times 600 \text{ J/K} = 2014 \text{ J/K}$. Si vede che, a parità di energia consumata, al diminuire dell'efficienza aumenta la produzione di entropia.

50 L'aumento di entropia dell'universo coincide con l'aumento di entropia complessivo delle sorgenti: $\Delta S_{\text{univ}} = (q_u/T_u) - (q_e/T_e)$.

Essendo $\varepsilon = q_e/L$ e quindi $q_u = q_e + L = q_e(1 + 1/\varepsilon)$, risulta

$\Delta S_{\text{univ}} = q_e [(1 + 1/\varepsilon)/T_u - 1/T_e]$.

Più piccola è l'efficienza, più grande, a parità di temperatura delle sorgenti, è l'aumento di entropia prodotto.

Per una macchina frigorifera di Carnot l'efficienza è $\varepsilon_C = T_e/(T_u - T_e)$, e dalla relazione prima trovata risulta $\Delta S_{\text{univ}} = 0$, come in effetti deve essere per la reversibilità del ciclo.

Se invece l'efficienza tende a zero, il lavoro compiuto sul sistema termodinamico evolvente tende a infinito, e tendono conseguentemente a infinito sia il calore ceduto ad alta temperatura che l'aumento di entropia dell'universo.

Capitolo 14

La degradazione dell'energia

Non ci sono esercizi per questo capitolo