

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

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

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

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

La variazione di entropia della sorgente è data da:

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

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

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

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

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

Detta θ_e la temperatura di equilibrio, si ha

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

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

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

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

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

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

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

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

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

La variazione di entropia della sorgente è

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

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

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

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

Si ricava:

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

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

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

La variazione totale risulta

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

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

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

si ricava:

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

Quindi la prima delle (1) si scrive:

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

Analogamente la seconda delle (1);

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ed essendo $n_A = n_B$,

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

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

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

la variazione di entropia risulta

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

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

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

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

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

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

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

La variazione di entropia del gas risulta:

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

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

Dalla prima legge della termodinamica:

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

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

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

La variazione di entropia risulta:

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

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

In una trasformazione isoterma,

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

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

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

Il lavoro massimo si ottiene nella trasformazione reversibile:

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

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

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

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

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

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

D'altra parte nell'isoterma,

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

da cui:

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

La variazioni di entropia del bagno è

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

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

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

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

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

Tenendo presente l'equazione di stato, si ricava

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

Da cui

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

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

La variazione di entalpia risulta

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

La variazione di entropia:

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

dove si è tenuto conto dell'equazione di stato.

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

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

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

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

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

pertanto:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

La variazione di entropia dell'universo risulta

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

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

Il sistema è adiabatico e, contenendo acqua a pressione costante, non scambia lavoro con l'esterno; dunque si tratta di un sistema isolato. Si deduce che la variazione di energia interna è nulla, $\Delta U = 0$. Pertanto, detta ΔU_1 la variazione di energia interna della massa d'acqua m_1 e ΔU_2 quella della massa m_2 , si ha

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

La variazione di entropia della sorgente è

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

La variazione di entropia del sistema:

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

Il processo è irreversibile.

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

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

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

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

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

Essendo,

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

si ha

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

Da cui:

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

La forza che agisce sul setto risulta

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

La variazione di entropia del sistema:

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

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

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

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

Da cui:

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

La variazione di entropia risulta:

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

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

La variazione di entropia è data da

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

Ma,

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

Usando l'equazione di stato:

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

Si trae:

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

Quindi la (1) fornisce

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

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

Nell'isoterma AB , $\Delta U = 0$, è

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

calore viene ceduto.

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

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

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

Variazione di entropia dell'universo:

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

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

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

Ponendolo a contatto con una sorgente a temperatura θ_1 .

Ponendolo a contatto con una sorgente a temperatura $\theta_2 = 150^\circ C$ e, dopo aver raggiunto l'equilibrio, con la sorgente a temperatura θ_1 .

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

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

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

Nel primo caso la variazione di entropia della sorgente è

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

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

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

Nel secondo caso la variazione di entropia delle sorgenti è

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

e la variazione di entropia corpo e sorgenti:

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

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

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

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

da cui,

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

Poiché i gas inizialmente hanno la stessa pressione, si ha

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

All'equilibrio finale (stesse pressioni e temperature):

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

La variazione di entropia del sistema (universo) risulta:

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

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

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

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

La variazione di entropia dell'universo è data da

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

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

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

Infatti nella compressione BC viene esercitato sul gas lavoro adiabatico esterno.

Dunque la variazione di entropia dell'universo risulta

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

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

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

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

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

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

Il calore associato alla trasformazione è

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

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

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

Sostituendo nella precedente:

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

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

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

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

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

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

La variazione di entropia del sistema risulta:

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

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

La pressione ed il volume dello stato iniziale sono:

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

L'energia interna del sistema è costante,

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

ed essendo:

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

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

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

Si ottiene:

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

La variazione di entropia risulta:

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

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

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

Usando l'equazione dell'adiabatica reversibile

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

si ha:

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

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

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

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

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

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

Il rendimento della macchina è

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

il lavoro erogato in un'ora:

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

Le quantità di calore scambiate:

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

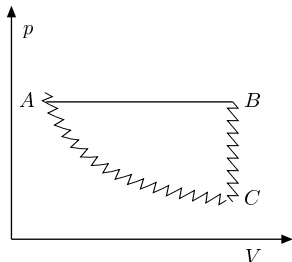
La variazione di entropia dell'universo è uguale a quella delle sorgenti, in quanto la variazione di entropia della macchina, lavorando ciclicamente, è nulla;

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

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

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

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



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

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

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

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

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

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

Sostituendo nella (1) si ottiene

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

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

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

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

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

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

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

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

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

L'entalpia del sistema è costante, dunque

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Quindi,

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