

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

1. Una mole di gas, di equazione di stato

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

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

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

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

Rammentando che

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

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

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

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

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

e, tenuto conto dell'equazione di stato,

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

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

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

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

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

La variazione di entalpia è data da

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

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

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

da cui:

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

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

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

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

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

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

ossia:

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

Dividendo membro a membro e sostituendo i valori numerici:

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

si ottiene

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

I corpi sono dello stesso materiale.