

Nota bene: in tutta l'unità, con la lettera greca θ e talvolta con la lettera t viene indicata la temperatura nella scala Celsius, mentre con la lettera T viene indicata quella nella scala Kelvin.

1 Preliminari

1.1 Calorimetria

Esercizio 1.1 In un recipiente, contenente una massa m_1 di ghiaccio alla temperatura θ_1 , si versa una massa m_2 di acqua alla temperatura θ_2 . La capacità termica del recipiente e la quantità di calore ceduta dal sistema all'ambiente esterno sono trascurabili. Si calcoli la temperatura θ_f del sistema all'equilibrio termico.

APPLICAZIONE NUMERICA: Per il calore specifico dell'acqua si usi (nell'intervallo di temperature considerato) $c = 4.184 J/(g \text{ } ^\circ C)$ e per il calore specifico del ghiaccio si usi il valore approssimato (nell'intervallo di temperature considerato) $c^* = 0.5 cal/(g \text{ } ^\circ C) = 2.092 J/(g \text{ } ^\circ C)$; calore latente di fusione del ghiaccio: $\lambda_f = 79.7 cal/g = 333.46 J/g$.

$m_1 = 3 kg$; $\theta_1 = -20^\circ C$; $m_2 = 200 g$; $\theta_2 = 10^\circ C$.

Esercizio 1.2 Un corpo solido, di massa m , posto in contatto termico con ghiaccio fondente, provoca la fusione di una massa m_1 di ghiaccio se la sua temperatura iniziale è θ_1 , e di una massa m_2 se la sua temperatura iniziale è θ_2 . Nell'intervallo di temperature $[0^\circ, 40^\circ C]$ il calore specifico del corpo ha valore

- costante c_0 ;
- dato dalla relazione $c(\theta) = c_0(1 + \beta \theta)$.

Si calcolino i valori di c_0 e m_2 nei due casi.

APPLICAZIONE NUMERICA: $m = 650 g$; $m_1 = 18 g$; $\theta_1 = 20^\circ C$; $\theta_2 = 40^\circ C$; $\beta = 3 \cdot 10^{-3} (^\circ C)^{-1}$; calore latente di fusione del ghiaccio: $\lambda_f = 79.7 cal/g = 333.46 J/g$.

1.2 Gas perfetti e gas reali

Esercizio 1.3 Un recipiente cilindrico di volume V è diviso in due camere A e B da un setto di spessore e massa trascurabili e scorrevole senza attrito lungo il cilindro. Nelle due camere si trovano una massa m_A di H_2 e una massa m_B di He , rispettivamente. In condizioni di equilibrio la temperatura dei gas è T_0 . Considerando i gas come gas perfetti, si calcoli:

- i volumi V_A e V_B delle camere;
- la pressione p della miscelazione dei due gas che si forma se il setto viene rimosso.

APPLICAZIONE NUMERICA: $V = 3 \cdot 10^{-3} m^3$; $m_A = 8 g$; $m_B = 8 g$; $T_0 = 273 K$.

Esercizio 1.4 Con una certa quantità di gas perfetto, a partire da uno stato A con pressione p_A e volume V_A , si esegue un ciclo reversibile così formato: si esegue una trasformazione isocora e la pressione viene variata al valore $p_B = x p_A$, dopodiché si esegue una isobara fino al volume $V_C = y V_A$; si ritorna poi allo stato A eseguendo prima una isocora e, infine, una isobara. Si

determini, in funzione di p_A , V_A , x e y , il lavoro totale compiuto dal gas e il calore scambiato da questo con l'esterno. Si utilizzino opportunamente le trasformazioni considerate per rendersi conto del contenuto del **1° Principio della Termodinamica**.

Esercizio 1.5 Una massa m di anidride carbonica subisce una trasformazione isoterma reversibile alla temperatura θ e il volume cambia da V_1 a V_2 . Si calcoli il lavoro \mathcal{L}_e fatto dall'esterno sul gas considerando il gas **a)** come un gas perfetto o **b)** come un gas di Van der Waals (che soddisfa, cioè, l'equazione di stato di Van der Waals, la quale è data più avanti nell'esercizio **3.11**).

APPLICAZIONE NUMERICA: $m = 10\text{ g}$; $\theta = 20^\circ\text{C}$; $V_1 = 3\text{ l}$; $V_2 = 4\text{ l}$; le costanti di Van der Waals per l'anidride carbonica hanno i valori: $a = 195.7 \cdot 10^{-3}\text{ J m}^3/\text{mole}^2$, $b = 3.13 \cdot 10^{-5}\text{ m}^3/\text{mole}$, $r = 6.08\text{ J}/(\text{K mole})$.

2 Primo Principio della Termodinamica

Esercizio 2.1 La figura 1 rappresenta una sezione verticale di un dispositivo immerso nell'atmosfera, costituito da un recipiente A solidale ad un sostegno fisso e da un recipiente B sostenuto nel modo indicato: in A e B sono contenute n_A e n_B moli di un gas perfetto monoatomico. Tutte le pareti dei recipienti sono isolate (termicamente). I due pistoni, entrambi di sezione S e massa m , possono scorrere verticalmente senza attrito. Il sistema è in equilibrio e in A e B la temperatura vale T_0 , e i volumi $V_{A,0} = V_{B,0}$.

- Si determini la differenza $p_{B,0} - p_{A,0}$ tra le pressioni in A e B .
- La massa del recipiente B (escluso il pistone) è m_B : quanto valgono $p_{A,0}$ e $p_{B,0}$?
- Sopra il pistone che chiude B si aggiungono dei pesi, uno alla volta e sufficientemente piccoli per poter considerare la trasformazione reversibile, fino a raddoppiare la massa del pistone in questione; si calcolino i volumi finali V_A e V_B di A e B , le due temperature T_A e T_B e il lavoro compiuto complessivamente dalle forze peso che agiscono sull'intero sistema.

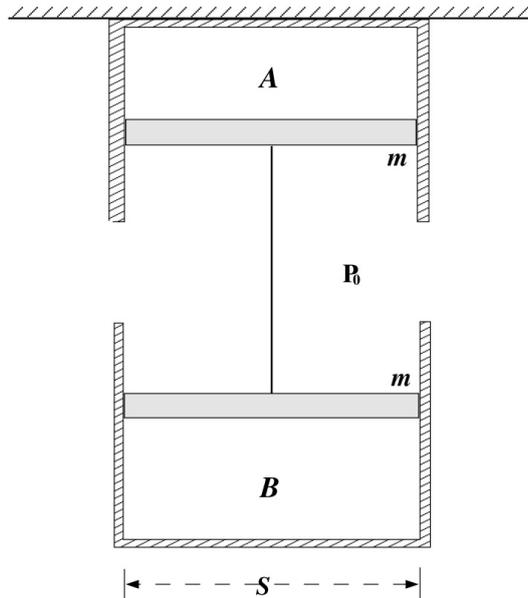


Figura 1: relativa all'esercizio **2.1**.

APPLICAZIONE NUMERICA: $S = 1.8\text{ dm}^2$; $m = 16\text{ kg}$; $m_B = 9\text{ kg}$; $T_0 = 300\text{ K}$; $V_{A,0} = 2.5\text{ l}$.

Esercizio 2.2 Un recipiente a pareti isolanti contiene una grande quantità di acqua e ghiaccio, in equilibrio alla pressione atmosferica e alla temperatura $t_0 = 0^\circ\text{C}$, e in mezzo un cilindro a

APPLICAZIONE NUMERICA: $S = 0.36 \text{ m}^2$; $m_P = 700 \text{ kg}$; $d = 40 \text{ cm}$; $m_g = 2 \text{ kg}$; $V_0 = 0.81 \text{ m}^3$; $h = 3.5 \text{ m}$.

Esercizio 2.4 Un recipiente cilindrico con pareti trasparenti al calore, chiuso superiormente da un pistone scorrevole di massa m e sezione S , è circondato lateralmente da una miscela di acqua e ghiaccio; la pressione dell'ambiente esterno è quella atmosferica P_0 (si può fare riferimento alla figura 2). Nel recipiente sono contenute n moli di un gas perfetto monoatomico, che è in equilibrio. Si posa sopra il pistone un corpo di massa m^* , il pistone si abbassa e nella trasformazione (irreversibile?) si ha la fusione di una massa m_1 di ghiaccio.

- Si calcoli m^* .
- Adesso si applica al pistone una forza esterna di intensità opportuna variabile in modo da riportare il gas allo stato iniziale reversibilmente; si calcoli la massa m_2 di ghiaccio formatosi in questa trasformazione.

APPLICAZIONE NUMERICA: $m = 20 \text{ kg}$; $S = 4 \text{ dm}^2$; $n = 1 \text{ mole}$; $m_1 = 3 \text{ g}$.

Esercizio 2.5 Un gas perfetto monoatomico (calore molare a volume costante $c_V = \frac{3}{2} R$) è contenuto in un recipiente che è collegato, tramite un rubinetto chiuso, con un cilindro munito di un pistone ideale (cioè scorrevole senza attrito e a perfetta tenuta) soggetto ad una pressione esterna costante. Tutte le pareti che circondano il gas sono isolanti (vedi la figura 4). Il gas è inizialmente in equilibrio alla temperatura T_i . Aprendo appena il rubinetto si osserva che il pistone si sposta con estrema lentezza, finché il gas raggiunge uno stato finale di equilibrio in cui il suo volume è quadruplo del volume iniziale e la sua pressione è uguale a quella esterna. Determinare la temperatura finale T_f del gas.

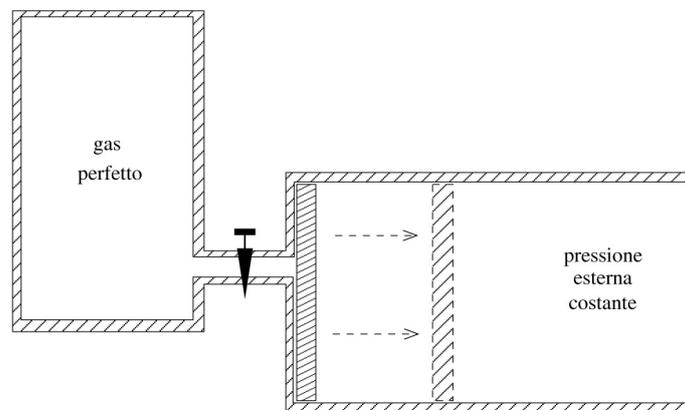


Figura 4: relativa all'esercizio 2.5.

APPLICAZIONE NUMERICA: $T_i = 360 \text{ K}$.

Esercizio 2.6 Un pistone isolante, di massa trascurabile e di superficie S divide, scorrendo senza attrito e a perfetta tenuta, un cilindro isolante in due parti. Il pistone è compresso da una molla ideale di costante elastica k e c'è il vuoto nella parte del cilindro occupata dalla molla: questa si trova in posizione di riposo quando il pistone è a fine corsa (volume utile interno nullo, vedi la figura 5). Nella parte del cilindro non occupata dalla molla viene introdotta una certa quantità di elio che va ad occupare un volume iniziale V_i , in equilibrio con la pressione sviluppata dalla molla e a temperatura t_i . In seguito, viene introdotto un cubetto di ghiaccio di massa m (il suo volume si può trascurare) ad una temperatura t_0 .

- Dopo un certo tempo il sistema raggiunge una situazione di equilibrio, in cui si è sciolta la metà del ghiaccio. Calcolare m .

- b) Per tale valore della massa di ghiaccio, determinare il valore del volume iniziale necessario perché la temperatura finale di equilibrio sia t_f .

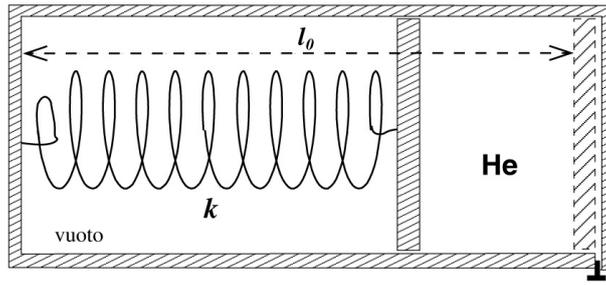


Figura 5: relativa all'esercizio 2.6.

APPLICAZIONE NUMERICA: $S = 225 \text{ cm}^2$; $k = 1000 \text{ N/m}$; $V_i = 10 \text{ l}$; $t_i = 500^\circ\text{C}$; $t_0 = -10^\circ\text{C}$; $t_f = 10^\circ\text{C}$. Per il calore di fusione del ghiaccio: $\lambda_f = 333.46 \text{ J/g}$; mentre per il calore specifico del ghiaccio (nell'intervallo considerato) il valor medio $c_{gh} = 3.76 \text{ J/g}$.

Esercizio 2.7 La parte inferiore di un tubo di massa trascurabile e sezione S , chiuso superiormente e contenente mercurio e ossigeno, è immersa in una bacinella contenente mercurio (vedi la figura 6). Si considerino, in questa situazione, le pareti del tubo diatermiche. In condizioni di equilibrio la temperatura dell'atmosfera esterna, del mercurio e dell'ossigeno è T_0 e inoltre è $h = h_1$ e $H = H_1$.

- a) Si calcoli il numero n di moli di ossigeno contenute nel tubo e il modulo F_1 della forza \vec{F} che si è applicata al tubo per tenerlo in equilibrio nella posizione considerata.
- b) Si diminuisce lentamente l'intensità della forza \vec{F} , il tubo si immerge ulteriormente e in corrispondenza ad una nuova situazione di equilibrio risulta $h = h_2$ e $H = H_2$; la trasformazione è isoterma quasi statica. Si calcoli H_2 e la quantità di calore Q scambiata dal gas con l'esterno.

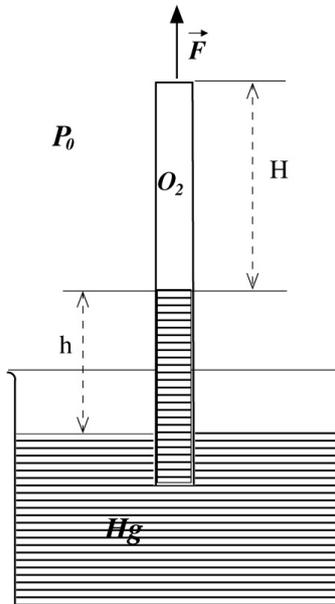


Figura 6: relativa all'esercizio 2.7.

APPLICAZIONE NUMERICA: $S = 5 \text{ cm}^2$; $T_0 = 273 \text{ K}$; $h_1 = 30 \text{ cm}$; $H_1 = 70 \text{ cm}$; $h_2 = 10 \text{ cm}$.

Esercizio 2.8 Il recipiente con pareti diatermiche, mostrato in figura 7, è chiuso inferiormente da un pistone ideale. Nella parte superiore il recipiente ha un capillare di lunghezza l e raggio r e il volume

complessivo è inizialmente V_0 . Una certa quantità di acqua allo stato di vapore, a temperatura θ_0 , riempie completamente il recipiente e la pressione è p_0 . Si comprime isotermicamente sino a che l'acqua occupa soltanto il volume del capillare. Calcolare:

- la pressione finale;
- il lavoro e calore scambiati con l'esterno.

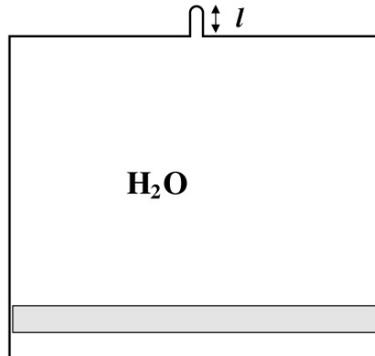


Figura 7: relativa all'esercizio 2.8.

APPLICAZIONE NUMERICA: $l = 1 \text{ cm}$; $r = 1 \text{ mm}$; $V_0 = 320 \text{ cm}^3$; $\theta_0 = 27^\circ \text{C}$; $p_0 = 12.6 \cdot 10^{-5} \text{ atm}$. A 27°C la tensione di vapore saturo dell'acqua è $p_{v.s.} = 3.16 \cdot 10^{-2} \text{ atm}$; e il calore latente di vaporizzazione è $\lambda_v = 2116.7 \text{ J/g}$.

Esercizio 2.9 Un recipiente cilindrico chiuso, con l'asse verticale, ha le pareti isolanti e lo spazio interno è suddiviso in due parti da un pistone ideale di massa m (vedi la figura 8). Nella parte superiore è stato fatto il vuoto, nella parte inferiore vi sono n moli di un gas perfetto, il cui rapporto $\gamma = c_p/c_V$ è costante. Si indichi con z la quota generica della faccia inferiore del pistone rispetto al fondo del recipiente. Il pistone è abbandonato inizialmente in quiete.

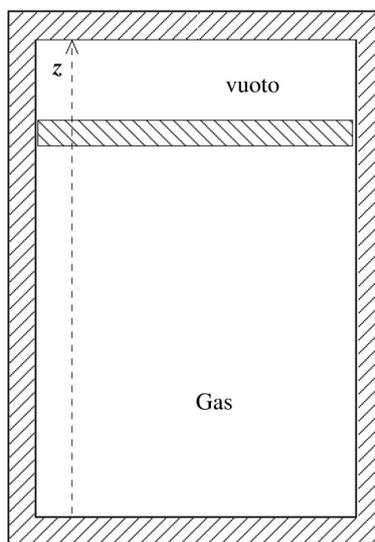


Figura 8: relativa all'esercizio 2.9.

- Calcolare il valore h di z per cui il pistone, e quindi l'intero sistema, è in equilibrio alla temperatura t_0 .
- Si sposta lentamente il pistone dalla quota h alla quota z_0 e poi lo si lascia libero, il pistone si muoverà e il gas inizierà una trasformazione. Si può considerare reversibile la trasformazione? Ipotizzarla tale! Esprimere il modulo al quadrato della velocità, v_z^2 , in funzione di z ; poi, per due valori diversi di z_0 , calcolare la temperatura iniziale T'_0 , il massimo valore v_{\max} di v_z e il corrispondente valore di z ; inoltre calcolare il valore minimo di z durante il moto del pistone e il valore massimo della temperatura. Rimarrà il pistone in moto perpetuo?

- c) Ipotizzare, a questo punto, che la trasformazione sia irreversibile: si fermerà, allora, il pistone e quale sarà lo stato finale di equilibrio (quota z_f e temperatura T_f)?

APPLICAZIONE NUMERICA: $m = 4.8 \text{ kg}$; $n = 0.01 \text{ moli}$; $\gamma = 1.5$; $t_0 = 7^\circ\text{C}$; $z_0 = 60 \text{ e } 54 \text{ cm}$.

3 Secondo Principio della Termodinamica ed Entropia

Esercizio 3.1 Una certa massa di gas perfetto monoatomico subisce una trasformazione ciclica reversibile. Iniziando con pressione p_1 e temperatura T_1 si esegue una espansione adiabatica con rapporto di espansione $V_1/V_2 = x$, quindi una trasformazione isobarica fino alla temperatura $T_3 = x T_1$; il ciclo si conclude con una compressione adiabatica seguita da una isovolumica. Si calcoli:

- la temperatura del gas all'inizio e alla fine delle varie trasformazioni che formano il ciclo;
- il rendimento η del ciclo.

APPLICAZIONE NUMERICA: $p_1 = 1 \text{ atm}$; $T_1 = 400 \text{ K}$; $x = 0.729$.

Esercizio 3.2 Con n moli di gas perfetto monoatomico si effettua un ciclo reversibile costituito dalle seguenti trasformazioni:

- una trasformazione isocora a partire dallo stato A , in cui il gas occupa un volume V_A e ha temperatura T_A , fino allo stato B a temperatura $T_B = T_A/2$;
- una compressione adiabatica fino allo stato C con $T_C = T_A$;
- un'espansione isoterma dallo stato C allo stato iniziale A .

Si calcoli il volume V_C e il rendimento η del ciclo.

APPLICAZIONE NUMERICA: $n = 2$; $V_A = 8 \text{ l}$; $T_A = 580 \text{ K}$.

Esercizio 3.3 Una macchina termica contenente n moli di gas perfetto monoatomico funziona con tre sorgenti di calore alle temperature $\theta_1 = 0^\circ\text{C}$, $\theta_2 = +100^\circ\text{C}$ e $\theta_3 = +200^\circ\text{C}$, con le quali scambia le quantità di calore Q_1 , Q_2 e Q_3 , rispettivamente.

- Si calcoli il rendimento della macchina se è $Q_3 = 500 \text{ cal}$, $Q_2 = 400 \text{ cal}$ e $Q_1 = -700 \text{ cal}$.
- Si dimostri che con $Q_3 = 500 \text{ cal}$ e $Q_2 = 400 \text{ cal}$, se il ciclo eseguito è reversibile, risulta $Q_1 = -581 \text{ cal}$.
- Il ciclo sia reversibile con i tre calori scambiati dati al punto precedente: si specifichino le varie trasformazioni e l'ordine relativo col quale vengono eseguite.

Esercizio 3.4 Una macchina termica utilizza soltanto tre sorgenti alle temperature t_1 , t_2 e t_3 ; le quantità di calore scambiate in ogni ciclo con le prime due sono Q_1 e Q_2 rispettivamente. Trovare i possibili valori della quantità di calore Q_3 che la macchina scambia in ogni ciclo con la terza sorgente, del lavoro \mathcal{L} compiuto in ogni ciclo e del rendimento η .

APPLICAZIONE NUMERICA: $t_1 = +100^\circ\text{C}$; $t_2 = +20^\circ\text{C}$; $t_3 = -30^\circ\text{C}$; $Q_1 = +55 \text{ cal}$; $Q_2 = -7 \text{ cal}$.

Esercizio 3.5 Una massa d'aria occupa un volume V . Essa viene raffreddata in un tempo Δt dalla temperatura iniziale $T_i^{(2)}$ alla temperatura finale $T_f^{(2)}$, alla pressione costante P_0 , da una macchina termica reversibile. La sorgente fredda è costituita dalla superficie del mare alla temperatura costante $T^{(1)}$.

Si calcoli la potenza media erogata dalla macchina ed il relativo rendimento η .

APPLICAZIONE NUMERICA: considerare l'aria un gas ideale biatomico; $V = 10 \text{ m}^3$; $\Delta t = 4 \text{ ore}$; $T_i^{(2)} = 313 \text{ K}$; $T_f^{(2)} = 303 \text{ K}$; $P_0 = 1 \text{ atm}$; $T^{(1)} = 298 \text{ K}$.

Esercizio 3.6 In un cilindro verticale termicamente isolato, chiuso superiormente da un pistone ideale (anch'esso isolante), è inserito un volume V_0 di acqua a temperatura ambiente T_0 . Sul pistone è mantenuta una pressione costante (pressione atmosferica + pressione dovuta al peso del pistone) p_0 . All'istante $t = 0$ viene acceso nel cilindro un riscaldatore in cui è dissipata una potenza costante W_0 che riscalda il contenuto del cilindro (si può trascurare la potenza necessaria a riscaldare il recipiente). Calcolare:

- quanto tempo è necessario perché il pistone salga a definire un volume finale V_f ;
- la variazione totale di entropia dell'acqua.

Discutere esplicitamente le approssimazioni fatte.

APPLICAZIONE NUMERICA: $V_0 = 0.5 \text{ l}$; $T_0 = 293 \text{ K}$; $p_0 = 1.4 \text{ atm}$; $W_0 = 50 \text{ W}$; $V_f = 800 \text{ l}$; temperatura di ebollizione: $T_{1.4 \text{ atm}}^{(\text{eboll})} = 383 \text{ K}$; calore latente di vaporizzazione: $\lambda_{1.4 \text{ atm}} = 5.3 \cdot 10^2 \text{ cal/g}$.

Esercizio 3.7 Una quantità, n moli, di gas perfetto è contenuta in un cilindro chiuso superiormente da un pistone ideale di sezione S , di massa trascurabile ed isolato termicamente; le pareti del recipiente sono tutte isolanti, quella inferiore è conduttrice o può essere isolata quando necessario. Inizialmente il fondo del recipiente è a contatto termico con un termostato, a temperatura T_A , il pistone è bloccato e il volume occupato dal gas è V_A mentre la pressione risulta essere p_A . Mantenendo il contatto termico con il termostato, sul pistone viene appoggiata una massa m e il blocco viene tolto, lasciando che il gas si porti in un nuovo stato di equilibrio (B). Raggiunto l'equilibrio, al gas viene fatto chiudere un ciclo di Carnot, attraverso una espansione adiabatica reversibile, che porta il gas alla temperatura T_C , una compressione isoterma reversibile e, infine, una compressione adiabatica reversibile che lo riporta allo stato iniziale. Calcolare:

- il rendimento del ciclo;
- la variazione di entropia dell'universo termodinamico;
- il rendimento di una macchina di Carnot che lavori tra le stesse temperature.

APPLICAZIONE NUMERICA: $n = 0.8 \text{ moli}$; $S = 120 \text{ cm}^2$; $V_A = 9.6 \text{ l}$; $p_A = 3.42 \text{ atm}$; $m = 90 \text{ kg}$; $T_C = 200 \text{ K}$.

Esercizio 3.8 Un recipiente cilindrico con asse orizzontale ha un volume interno V ed è termicamente isolato; un pistone ideale (si può muovere liberamente e senza attrito ed è perfettamente a tenuta), che ha massa trascurabile ed una debole conducibilità termica, lo divide in due compartimenti A e B . Entrambi i compartimenti contengono la stessa quantità, n moli, di un gas perfetto monoatomico. Inizialmente c'è un equilibrio meccanico tra le due parti, ma i due gas sono in uno stato di equilibrio con due temperature diverse: la temperatura nel volume A è t_0^A e nel volume B è t_0^B . Si lascia evolvere il sistema liberamente verso l'equilibrio termico.

- Come avviene la trasformazione fino allo stato di equilibrio finale?
- Quali sono i volumi e le pressioni iniziali e finali e quale la temperatura finale dei due gas?
- Qual è la variazione dell'entropia dell'intero sistema nella trasformazione?

APPLICAZIONE NUMERICA: $V = 12 \text{ l}$; $n = 0.25 \text{ moli}$; $t_0^A = 27^\circ \text{C}$; $t_0^B = 147^\circ \text{C}$.

Esercizio 3.9 Una mole di gas perfetto monoatomico è contenuta in un recipiente cilindrico chiuso superiormente da un pistone ideale di massa trascurabile, al quale si può accedere liberamente e su cui è posta una massa m . La temperatura del gas è identica a quella dell'ambiente ed è t_0 . L'altezza del pistone rispetto al fondo del recipiente è h_0 .

Considerare le due ipotesi seguenti:

A - le pareti del recipiente sono conduttrici;

B - le pareti sono perfettamente isolanti.

Nelle due ipotesi, fare un confronto tra il caso in cui la massa poggiata sul pistone è tolta tutta in una volta e quello in cui è tolta in modo da poter considerare reversibile la trasformazione. Si calcolino i parametri (T, p, h) dello stato finale di equilibrio e le variazioni di entropia del gas e dell'ambiente, nonché dell'universo termodinamico.

APPLICAZIONE NUMERICA: $m = 80 \text{ kg}$; $t_0 = 30^\circ\text{C}$; $h_0 = 75 \text{ cm}$.

Esercizio 3.10 Un recipiente cilindrico con pareti isolanti e rigide, è diviso in due parti da un pistone ideale di massa trascurabile. Inizialmente, mediante opportuni fermi, il pistone è tenuto in modo che le due parti misurino rispettivamente V_0^A e V_0^B .

In A sono contenute n_A moli di Idrogeno e in B sono contenute n_B moli di Ossigeno. I due gas sono in equilibrio e la temperatura di entrambi è T_0 .

1° caso) Il pistone è diatermico. In seguito alla rimozione del fermo, viene raggiunto l'equilibrio: determinare gli stati finali e la variazione d'entropia del sistema.

2° caso) Il pistone è isolante. In seguito alla rimozione del fermo, viene raggiunto l'equilibrio e si osserva che il volume finale di A è V_1^A : determinare gli stati finali e la variazione d'entropia del sistema. In questo caso l'evoluzione del sistema è intrinsecamente non determinata, ma il 2° Principio pone dei limiti ai possibili valori dei volumi finali. Calcolare la variazione di entropia nel caso di un valore V_2^A per il volume finale di A e discutere il risultato.

APPLICAZIONE NUMERICA: $V_0^A = 15 \text{ l}$; $V_0^B = 45 \text{ l}$; $n_A = 2 \text{ moli}$; $n_B = 1 \text{ mole}$; $T_0 = 300 \text{ K}$; $V_1^A = 32 \text{ l}$; $V_2^A = 36 \text{ l}$.

Esercizio 3.11 (*Equazione di Van der Waals*) Due recipienti, isolati termicamente, sono collegati da un tubo (anch'esso isolato), che possiede un rubinetto, e hanno rispettivamente volumi V_1 e V_2 . Il rubinetto è chiuso e ciascun recipiente contiene n moli di azoto, in equilibrio, alla stessa temperatura t_0 . In queste condizioni l'equazione di Van der Waals:

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

(dove a , b e r sono costanti positive variabili da gas a gas)

descrive accuratamente gli stati di equilibrio dell'azoto; inoltre si può trovare la conseguente espressione della Energia interna $U(T, V)$ (di Van der Waals) a partire dalla seguente legge generale, che è detta Equazione dell'energia interna, è valida per qualunque aeriforme ed è conseguenza della definizione della funzione di stato Entropia:

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

Dunque, si apre il rubinetto e si attende che venga raggiunto l'equilibrio. Determinare:

- l'eventuale variazione di temperatura;
- la pressione finale;
- la variazione totale d'entropia del gas.

APPLICAZIONE NUMERICA: $V_1 = 1 \text{ l}$; $V_2 = 50 \text{ l}$; $n = 1 \text{ mole}$; $t_0 = 15^\circ\text{C}$.

Si usino le seguenti tabelle per i parametri necessari; si consideri $r \simeq R$ ed inoltre si considerino indipendenti dalla temperatura C_p e C_V e approssimativamente eguale ad R la loro differenza.

Coefficients di Van der Waals per alcuni gas		
	a <i>(l² atm/mole²)</i>	b <i>(l/mole)</i>
Ammoniaca	4.170	0.037
Anidride Carbonica	3.592	0.043
Argon	1.345	0.032
Azoto	1.390	0.039
Elio	0.034	0.024
Etano	5.489	0.064
Etilene	4.471	0.057
Idrogeno	0.244	0.027
Metano	2.253	0.043
Ossigeno	1.360	0.032
Vapor d'acqua	5.464	0.030

Calori specifici molari a pressione costante per alcuni gas (a 15°C e 1 atm)				
GAS			C_p	
			<i>J/(mole K)</i>	<i>cal/(mole K)</i>
Monoatomici	Elio	He	20.80	4.97
	Argon	A	20.93	5.00
Biatomici	Idrogeno	H ₂	28.59	6.83
	Ossigeno	O ₂	29.01	6.93
	Azoto	N ₂	29.18	6.97
	Ossido di Carbonio	CO	29.05	6.94
	Ossido di Azoto	NO	29.26	6.99
	Acido cloridrico	HCl	29.59	7.07
	Cloro	Cl ₂	34.12	8.15

$$\frac{5}{2} R = 20.79 \text{ J/(mole K)}$$

$$\frac{7}{2} R = 29.10 \text{ J/(mole K)}$$

Esercizio 3.12 (*Frigorifero e pentola a pressione*) Una bacinella, di capacità termica trascurabile, contenente 20 moli d'acqua è posta in un frigorifero che impiega una potenza di 1/2 KW. Si consideri il processo in cui l'acqua è raffreddata da 25°C a 0°C e completamente congelata. Si ipotizzi un frigorifero ideale operante in maniera reversibile e che tutto il calore da esso prodotto, in questo processo, sia utilizzato senza dispersioni e ritardi temporali per portare ad ebollizione altre 20 moli d'acqua, anch'esse inizialmente a 25°C, contenute in una pentola a pressione (di capacità termica trascurabile), la cui pressione di lavoro è di 3 atmosfere.

- Quante moli d'acqua sono convertite in vapore (e quasi completamente espulse attraverso la valvola), ammettendo che anche questa trasformazione sia reversibile?
- Quanto tempo impiegherà il frigorifero nel processo considerato?

La variazione della tensione di vapore saturo con la temperatura si può trovare tabulata sui manuali tecnici ed essa, per il vapore d'acqua, è di 3 atmosfere (2280 mmHg) corrispondentemente alla temperatura di $t_{3 \text{ atm}}^{(\text{eboll})} = 134^\circ\text{C}$ (e si può quindi capire perché in una pentola a pressione i cibi impiegano meno tempo a cuocersi, a causa della maggiore temperatura di ebollizione dell'acqua). A questa temperatura e a questa pressione il calore latente di vaporizzazione è $\lambda_{3 \text{ atm}} = 515.9 \text{ cal/g}$.

RISPOSTE “Unità D”

(nelle valutazioni numeriche si è considerato $g = 9.8 \text{ m/s}^2$)

- 1.1 – $\theta_f = -7.5^\circ C$
- 1.2 – a) $c_0 = 0.110 \text{ cal/(g } ^\circ C)$ $m_2 = 36 \text{ g}$
 b) $c_0 = 0.107 \text{ cal/(g } ^\circ C)$ $m_2 = 37 \text{ g}$
- 1.3 – a) $V_A = 2 \text{ l}$ $V_B = 1 \text{ l}$
 b) $p = 44.8 \text{ atm}$
- 1.4 – $\mathcal{L}_{\text{tot}} = p_A V_A (x - 1)(y - 1)$ $Q = \mathcal{L}_{\text{tot}}$
- 1.5 – a) $\mathcal{L}_e = -159 \text{ J}$
 b) $\mathcal{L}_e = -115.7 \text{ J}$
- 2.1 – a) $p_{B,0} - p_{A,0} = 0.172 \text{ atm}$
 b) $p_{B,0} = 0.952 \text{ atm}$ $p_{A,0} = 0.780 \text{ atm}$
 c) $V_{A,f} = 2.68 \text{ l}$ $T_{A,f} = 286 \text{ K}$ $V_{B,f} = V_{B,0}$ $T_{B,f} = T_0$ $\mathcal{L}_{\text{f.peso}} = 4.74 \text{ J}$
- 2.2 – $m = 23.6 \text{ g}$
- 2.3 – a) $p_0 = 1.27 \text{ atm}$ $n = 45.9 \text{ moli}$
 b) $p_f = 1.19 \text{ atm}$ $\theta_f = 79^\circ C$ $Q = 344 \text{ kcal}$
- 2.4 – a) $m^* = 191 \text{ kg}$ b) $m_2 = 2.5 \text{ g}$
- 2.5 – $T_f = 240 \text{ K}$
- 2.6 – a) $m_0 = 1.25 \text{ g}$ b) $V'_0 = 14.4 \text{ l}$
- 2.7 – a) $n = 9.5 \cdot 10^{-3} \text{ moli}$ $F_1 = 20.0 \text{ N}$
 b) $H_2 = 49.2 \text{ cm}$ $Q = -1.82 \text{ cal}$
- 2.8 – $p_f = 3.16 \cdot 10^{-2} \text{ atm}$ $\mathcal{L} = -0.027 \text{ J}$ $Q = -20.1 \cdot 10^{-3} \text{ cal}$
- 2.9 – a) $h = 49.5 \text{ cm}$
 b) e c) $v_z^2 = 2g(z_0 - z) + \frac{2nRT'_0}{m(\gamma - 1)} \left[1 - \left(\frac{z_0}{z} \right)^{\gamma - 1} \right]$;

	$z_0 = 60 \text{ cm}$	$z_0 = 54 \text{ cm}$
T'_0	254 K	268 K
$v_{\text{max}} = v_1$	0.53 m/s	0.24 m/s
z_1	h	h
z_{min}	40.6 cm	45.3 cm
T_{max}	309 K	293 K
Trasformazione IRREVERSIBILE		
T_f	282.5 K	280.5 K
z_f	49.88 cm	49.53 cm

- 3.1 – a) $T_2 = 324 \text{ K}$ $T_3 = 291.6 \text{ K}$ $T_4 = 335.6 \text{ K}$
 b) $\eta = 16 \%$
- 3.2 – $V_C = 2.83 \text{ l}$ $\eta = 28 \%$

- 3.3** – a) $\eta = 22\%$ b) deve essere: $\frac{Q_1}{273} + \frac{400}{373} + \frac{500}{473} = 0$
 c) Espansione isoterma a T_3 , una ulteriore espansione isoterma a T_2 può avvenire o dopo l'espansione adiabatica o dopo la compressione adiabatica.
 Alla temperatura T_1 si tratta ovviamente di una compressione isoterma.
- 3.4** – $-48 \text{ cal} \leq Q_3 \leq -30 \text{ cal}$ $0 \leq \mathcal{L} \leq 75.2 \text{ J}$ $0 \leq \eta \leq 33\%$
- 3.5** – $\langle W \rangle = 0.25 \text{ watt}$ $\eta = 3.24\%$
- 3.6** – a) $\Delta t_{\text{tot}} \simeq 7^h 50'$ b) $\Delta S_{\text{tot}} = 889 \text{ cal/K}$
- 3.7** – a) $\eta = 44.8\%$ b) $\Delta S_{\text{Univ}} = 1.25 \text{ J/K}$
 c) $\eta_C = 60\%$
- 3.8** – a) discussione
 b) $V_0^{(A)} = 5 \text{ l}$ $V_0^{(B)} = 7 \text{ l}$ $p_0 = 1.23 \text{ atm}$
 $V_f^{(A)} = V_f^{(B)} = 6 \text{ l}$ $p_f = 1.23 \text{ atm}$ $T_f = 360 \text{ K}$
 c) $\Delta S_{\text{tot}} = 0.15 \text{ J/K}$
- 3.9** – A) rev.) $T_f = 303 \text{ K}$ $p_f = 1 \text{ atm}$ $h_f = 97.9 \text{ cm}$ $\Delta S_{\text{gas}} = -\Delta S_{\text{amb}} = 2.22 \text{ J/K}$
 A) irr.) $T_f = 303 \text{ K}$ $p_f = 1 \text{ atm}$ $h_f = 97.9 \text{ cm}$ $\Delta S_{\text{gas}} = 2.22 \text{ J/K}$
 $\Delta S_{\text{amb}} = -1.94 \text{ J/K}$ $\Delta S_{\text{Uni}} = 0.28 \text{ J/K}$
 B) rev.) $p_f = 1 \text{ atm}$ $T_f = 272.4 \text{ K}$ $h_f = 88.0 \text{ cm}$ $\Delta S_{\text{gas}} = \Delta S_{\text{amb}} = 0$
 B) irr.) $p_f = 1 \text{ atm}$ $T_f = 274.7 \text{ K}$ $h_f = 88.7 \text{ cm}$ $\Delta S_{\text{gas}} = 0.17 \text{ J/K}$
- 3.10** – 1° caso) $T_f^A = T_f^B = T_0$ $V_f^A = 40 \text{ l}$ $V_f^B = 20 \text{ l}$ $p_f^A = p_f^B = 1.23 \text{ atm}$
 $\Delta S_{\text{tot}} = 9.6 \text{ J/K}$
 2° caso) $T_f^A = 240 \text{ K}$ $T_f^B = 420 \text{ K}$ $p_f^A = p_f^B = 1.23 \text{ atm}$
 $\Delta S_{\text{tot}} = 6.37 \text{ J/K}$
 se $V_f^A = 36 \text{ l}$ si ha che $\Delta S_A = 10.2 \text{ J/K}$ e $\Delta S_B = -1.44 \text{ J/K}$
 e quest'ultima è proibita dal II Principio!
- 3.11** – Energia interna di Van der Waals: $U(T, V) = n c_V T - \frac{a n^2}{V} + \text{cost.}$
 a) $\Delta T = -3.27 \text{ K}$ b) $p_f = 0.9 \text{ atm}$
 c) $\Delta S_{\text{tot}} = 21.17 \text{ J/K}$
- 3.12** – a) $n' = 1.08 \text{ moli}$ b) $\Delta t \simeq 96.4 \text{ s}$ (tempo puramente teorico)