

Esercizio n.1

NOTA IMPORTANTE: in questo esercizio si studia un gas di van der Waals, per cui l'energia interna U e l'entropia S sono date dalle equazioni:

$$\text{I. } U = nC_V T - a \frac{n^2}{V} + \text{cost}$$

$$\text{II. } \Delta S = nC_V \ln \frac{T_f}{T_i} + nC_V(\gamma-1) \ln \frac{(V_f - bn)}{(V_i - bn)}$$

Ricordo di avere scritto queste equazioni a lezione (il 16/4*) senza tuttavia dimostrarle (la dimostrazione si era limitata al caso dei gas perfetti). Le dispense con la dimostrazione (3.5.2) sono state caricate su moodle, ma con la nota che "la parte relativa ai gas reali (pagg. 5-9) ... non rientra nel programma svolto".

QUINDI, le equazioni I. e II. avrebbero dovuto essere incluse nel testo dell'esercizio, ad esempio come suggerimento:

" Si ricordi che per un gas di van der Waals ...

$$U = \dots$$

$$\Delta S = \dots$$

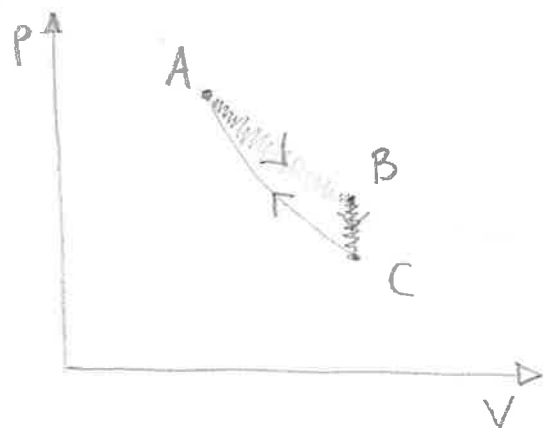
Mi sono con gli studenti presenti alla simulazione per questa svista.

Affrontare l'esercizio 1 senza le equazioni I. e II. non era impossibile (nel senso che esse discendono da equazioni e concetti trattati estesamente a lezione). Tuttavia, l'esercizio è già piuttosto articolato e complesso di suo, e nelle intenzioni di chi lo ha proposto non si prevedeva l'ulteriore difficoltà di non poter contare sulle equazioni I. e II.

Assumiamo quindi che tali equazioni siano note e procediamo alla risoluzione del problema.

* naturalmente, non ricordavo la data ma ho verificato nella registrazione

0) CONSIDERAZIONI PRELIMINARI



$$T_A = T_B = 310 \text{ K}$$

$$n = 1$$

$$V_A = 6 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$V_B = 2V_A = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3$$

$$V_C = V_B$$

$$T_C = 210 \text{ K}$$

$$Q_{CA} = -550 \text{ J}$$

$$\eta = \frac{L_{TOT}}{Q_{ass}} = 0,2$$

- Gas di van der Waals con covolume trascurabile ($b=0$).

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

- $n = 1, b = 0$

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)V = RT$$

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

$$(I) \quad U = c_v T - \frac{a}{V}$$

$$(II) \quad \Delta S = c_v \ln \frac{T_f}{T_i} + c_v(\gamma - 1) \ln \frac{V_f}{V_i} \cong c_v \ln \frac{T_f}{T_i} + R \ln \frac{V_f}{V_i}$$

- $c_v = 7,0 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \xrightarrow{n=1} c_v = 7,0 \text{ J/K}$
- $a = 0,40 \text{ Pa m}^6 \text{ mol}^{-2} \xrightarrow{n=1} a = 0,40 \text{ Pa m}^6$

- Possiamo calcolare le pressioni:

$$p_A = \frac{RT_A}{V_A} - \frac{a}{V_A^2} = 4,18 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

$$p_B = \frac{RT_B}{V_B} - \frac{a}{V_B^2} = \frac{RT_A}{2V_A} - \frac{a}{4V_A^2} = 2,12 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

$$p_C = \frac{RT_C}{V_C} - \frac{a}{V_C^2} = \frac{RT_C}{2V_A} - \frac{a}{4V_A^2} = 1,43 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

in realtà
non servono
...

- Ora conosciamo p, V e T dei 3 stati A, B, C

1) STUDIO DELLE TRASFORMAZIONI (LAVORI E CALORI SCAMBIATI)

- Isoterma irreversibile AB:

$$\Delta U_{AB} \stackrel{(I)}{=} \underset{=0}{c_v(T_B - T_A)} - a \left(\frac{1}{V_B} - \frac{1}{V_A} \right) = -a \left(\frac{1}{2V_A} - \frac{1}{V_A} \right) = \frac{a}{2V_A}$$

$$= 33,3 \text{ J}$$

- Isocora irreversibile BC:

$$L_{BC} = 0$$

$$Q_{BC} = \Delta U_{BC} = \underset{=0}{c_v(T_C - T_B)} - a \left(\frac{1}{V_C} - \frac{1}{V_A} \right) = 7,0 \frac{\text{J}}{\text{K}} (-100 \text{ K}) = -700 \text{ J}$$

- Trasformazione reversibile CA:

$$Q_{CA} = -550 \text{ J}$$

$$\Delta U_{CA} = C_V(T_A - T_C) - a\left(\frac{1}{V_A} - \frac{1}{V_C}\right) = C_V(T_A - T_C) - a\left(\frac{1}{V_A} - \frac{1}{2V_A}\right) =$$

$$= -Q_{BC} - \Delta U_{AB} = (700 - 33.3) \text{ J} = 667 \text{ J}$$

$$L_{CA} = Q_{CA} - \Delta U_{CA} = (-500 - 667) \text{ J} = -1217 \text{ J}$$

- A questo punto posso usare l'informazione che $\eta = 0.2$

$$\eta = \frac{L_{TOT}}{Q_{ASS}} \stackrel{IPTD}{=} \frac{Q_{TOT}}{Q_{ASS}} = \frac{Q_{AB} + Q_{BC} + Q_{CA}}{Q_{AB}} = 1 + \frac{Q_{BC} + Q_{CA}}{Q_{AB}} = 0.2$$

(AB è l'unica trasformazione in cui il gas assorbe calore)

$$\frac{Q_{BC} + Q_{CA}}{Q_{AB}} = -0.8$$

$$Q_{AB} = -\frac{(Q_{BC} + Q_{CA})}{0.8} = -\frac{-700 - 550}{0.8} \text{ J} = 1562 \text{ J}$$

- Quindi, riassumendo:

$$L_{AB} = -\Delta U_{AB} + Q_{AB} = 1529 \text{ J}$$

$$Q_{AB} = 1562 \text{ J}$$

$$L_{BC} = 0$$

$$Q_{BC} = -700 \text{ J}$$

$$L_{CA} = -1217 \text{ J}$$

$$Q_{CA} = -550 \text{ J}$$

$$L_{TOT} = 312 \text{ J}$$

$$Q_{TOT} = -312 \text{ J (OK)}$$

2) VARIAZIONE DI ENERGIA LIBERA in AB

$$F = U - TS$$

$$\Delta F_{AB} = \Delta U_{AB} - T_A \Delta S_{AB},$$

$$\text{con } \Delta S_{AB} \stackrel{(II)}{=} C_V \ln \frac{T_B}{T_A} + R \ln \frac{V_B}{V_A} = R \ln 2$$

Quindi:

$$\Delta F_{AB} = \Delta U_{AB} - T_A \Delta S_{AB} = 33.3 \text{ J} - 310 \text{ K} \cdot 8.314 \ln 2 \frac{\text{J}}{\text{K}} = -1753 \text{ J}$$

3) VARIAZIONE DELL'ENTROPIA dell'universo

$$\text{In un ciclo: } \Delta S^U = \Delta S + \Delta S^{\text{amb}} = \Delta S^{\text{amb}}$$

(perché sono in un ciclo)

$$\text{con } \Delta S^{\text{amb}} = \Delta S_{AB}^{\text{amb}} + \Delta S_{BC}^{\text{amb}} + \Delta S_{CA}^{\text{amb}}$$

ma non so calcolare l'ultimo addendo, perché non conosco i dettagli della trasformazione reversibile CA.

Quindi, uso l'altro approccio, sfruttando il fatto che:

$$\Delta S^U = \Delta S_{int}^U \quad (\text{purché per le transf. reversibili } \Delta S^U = 0).$$

Pertanto: $\Delta S^U = \Delta S_{AB}^U + \Delta S_{BC}^U$, con

$$\Delta S_{AB}^U = \Delta S_{AB} + \Delta S_{AB}^{amb} \quad \text{e} \quad \Delta S_{AB}^{(II)} = R \ln 2 = 5,76 \text{ J/K}$$

$$\Delta S_{AB}^{amb} = - \frac{Q_{AB}}{T_A} = -5,04 \text{ J/K}$$

$$\Delta S_{BC}^U = \Delta S_{BC} + \Delta S_{BC}^{amb} \quad \text{e} \quad \Delta S_{BC}^{(II)} = C_V \ln \frac{T_C}{T_B} = -2,73 \text{ J/K}$$

$$\Delta S_{BC}^{amb} = - \frac{Q_{BC}}{T_C} = 3,33 \text{ J/K}$$

perché l'isoterma irreversibile si realizza mettendo il sistema in contatto termico direttamente con un serbatoio alla T finale

Ricapitolando:

$$\Delta S^U = \Delta S_{int}^U = \Delta S_{AB}^U + \Delta S_{BC}^U = \Delta S_{AB} + \Delta S_{AB}^{amb} + \Delta S_{BC} + \Delta S_{BC}^{amb}$$

$$= (5,76 - 5,04 - 2,73 + 3,33) \text{ J/K} = 1,32 \text{ J/K}$$

4) LAVORO ISOTERMA REVERSIBILE (facoltativo)

Il lavoro di una isoterma reversibile tra A e B è dato da:

$$L_{AB}^{rev} = \int_A^B p dV = \int_A^B \left(\frac{RT}{V} - \frac{a}{V^2} \right) dV = RT \ln \frac{V_B}{V_A} + a \left(\frac{1}{V_B} - \frac{1}{V_A} \right)$$

$$= (8,314 \cdot 310 \cdot \ln 2) \text{ J} - 33,3 \text{ J}$$

$$= 1753 \text{ J} > L_{AB}$$

Si noti infine che $L_{AB}^{rev} = -\Delta F_{AB}$; ovviamente non è un caso, ma deriva dalla stessa definizione di energia libera:

$$F = U - TS$$

$$\Delta F = \Delta U - T \Delta S \quad \text{per isoterma reversibile, } \Delta S = \frac{Q_{rev}}{T}$$

$$\Delta F = \Delta U - Q_{rev} \stackrel{\text{I PD}}{=} -L$$

Esercizio n. 2

I tre momenti importanti sono rappresentati in figura.
Il problema non è molto realistico, nel senso che il corpo solido appare (e scompare) nel cilindro come per magia.

$$n = 0,42$$

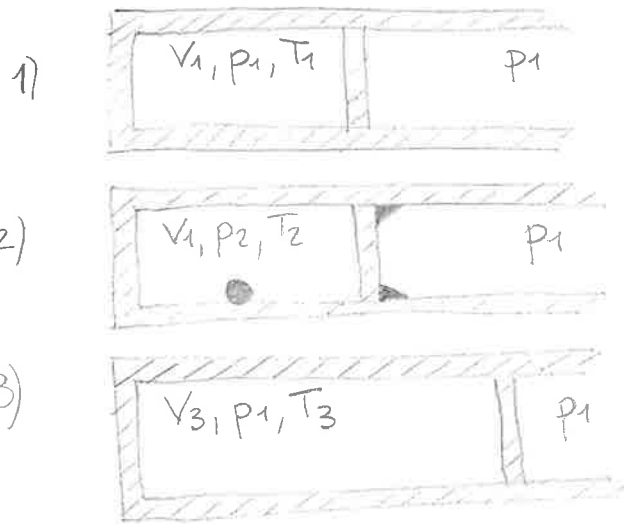
$$c_v = \frac{5}{2}R, \quad c_p = \frac{7}{2}R$$

$$V_1 = 10^{-2} \text{ m}^3$$

$$p_1 = 101300 \text{ Pa}$$

$$T_0 = 580 \text{ K}$$

$$W = 705 \text{ J}$$



a) Calcolare C , capacità termica del corpo solido

$$T_1 = \frac{p_1 V_1}{nR} = \frac{101300 \cdot 10^{-2} \text{ Pa m}^3}{0,42 \cdot 8,314 \text{ J/K}} = 290,1 \text{ K} \approx \frac{T_0}{2}$$

Quindi $T_1 < T_2 < T_0$; il calore ceduto dal corpo solido Q_{ced} deve essere uguale a quello acquisito dal gas Q_{ass}

$$Q_{\text{ced}} = C(T_0 - T_2) = n c_v (T_2 - T_1) = Q_{\text{ass}}$$

Tra 2) e 3) si ha un'espansione adiabatica irreversibile **
contro la pressione esterna p_1

$$W = p_1 (V_3 - V_1) \Rightarrow V_3 = V_1 + \frac{W}{p_1} = 10^{-2} + 0,70 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3 = \overbrace{1,7 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3}^{1,7 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3}$$

$$T_3 = \frac{p_1 V_3}{nR} = \frac{V_3}{V_1} T_1 = 1,7 T_1 = 492 \text{ K}$$

Conosco tutto di 1) e 3) ma mi serve T_2 (o p_2).

Tra 2) (dopo che il corpo è sparito) e 3) si conserva l'energia:

$$\Delta U_{23} = \underset{=0}{Q} - L$$

$$n c_v (T_3 - T_2) = -L$$

$$n c_v T_2 = n c_v T_3 + L$$

$$T_2 = T_3 + \frac{L}{n c_v} = 492 \text{ K} + \frac{705 \text{ J}}{0,42 \cdot \frac{5}{2}R \frac{\text{J}}{\text{K}}} = 573 \text{ K}$$

• A questo punto trovo C :

$$C = \frac{nc_v (T_2 - T_1)}{T_0 - T_2} = \frac{0,42 \cdot \frac{5}{2} \cdot 8,314 (573 - 290) \text{ J}}{(580 - 573) \text{ K}} = 341 \text{ J/K}$$

nota: il valore numerico di questo risultato dipende fortemente da eventuali approssimazioni sul valore di T_2 , dato che T_2 è poco più piccola di T_0

b) Si chiede la variazione di entropia dell'universo del processo che porta gas e corpo solido all'equilibrio termico. In entrambi i casi immagino un processo reversibile:

gas: da T_1 a T_2 a V costante:

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{(\delta Q)_R}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nc_v dT}{T} = nc_v \ln \frac{T_2}{T_1} = 5,94 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

Solido: da T_0 a T_2

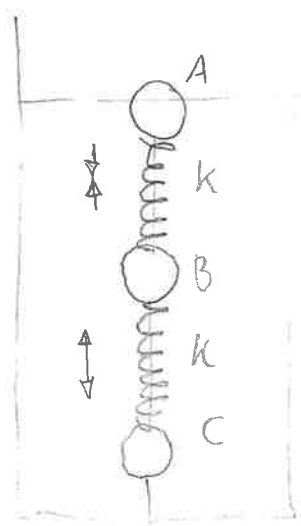
$$\Delta S_s = C \ln \frac{T_2}{T_0} = -4,28 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

$$\text{In tutto: } \Delta S_U = \Delta S + \Delta S_s = (5,94 - 4,28) \frac{\text{J}}{\text{K}} = 1,66 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

L'entropia dell'universo aumenta, come ci si attende per un processo irreversibile.

l'espansione adiabatica
** si può intuire che sia irreversibile in quanto si rimuovono i blocchi e non si controlla l'espansione in alcun modo. Inoltre, ipotizzando una adiabatica reversibile ($p_2 V_2^\gamma = p_3 V_3^\gamma$) si arrivava immediatamente ad una contraddizione, in quanto si trovava $T_2 > T_0$. Questo doveva aiutare a capire la natura irreversibile di questa trasformazione.

Esercizio n. 3



$$V_A = V_B = V_C = V$$

$$\rho_A = \frac{1}{2} \rho_{H_2O}$$

$$\rho_B = \frac{1}{3} \rho_{H_2O}$$

$$\rho_C = \frac{4}{3} \rho_{H_2O}$$

Volume immerso di A: xV con $0 < x < 1$

$$x = ? \quad \delta_{AB} = ? \quad \delta_{BC} = ?$$

a) Poiché $\rho_C > \rho_{H_2O}$ e $\rho_B < \rho_{H_2O}$, mi aspetto che la molla tra B e C sia estesa, e quella tra B e A sia compressa; lavoro in questa ipotesi, pronto comunque a rivederla in caso di contraddizioni.

Assegno segno positivo alle forze dirette verso l'alto. Ciascun corpo si trova in equilibrio:

$$\begin{aligned} C : & \left\{ \begin{aligned} -\rho_C Vg + \rho_{H_2O} Vg + k \delta_{BC} &= 0 \\ B : & \left\{ \begin{aligned} -\rho_B Vg + \rho_{H_2O} Vg - k \delta_{BC} - k \delta_{AB} &= 0 \\ A : & \left\{ \begin{aligned} -\rho_A Vg + \rho_{H_2O} x Vg + k \delta_{AB} &= 0 \end{aligned} \right. \end{aligned} \right. \end{aligned} \right. \end{aligned}$$

forza peso
spinta di Archimede
forze elastiche

la massa C è richiamata verso l'alto

Sommando le tre equazioni precedenti, le forze elastiche (interne al sistema) si cancellano, e si ottiene l'equazione che descrive l'equilibrio di tutto il sistema: ^(*)

$$\begin{aligned} A+B+C : & -Vg (\rho_A + \rho_B + \rho_C) + \rho_{H_2O} Vg (2+x) = 0 \\ & -\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{3} + \frac{4}{3}\right) \rho_{H_2O} + (2+x) \rho_{H_2O} = 0 \\ & -\left(\frac{3+2+8}{6}\right) + 2+x = 0 \\ & x = \frac{13}{6} - 2 = \frac{1}{6} \end{aligned}$$

*1 naturalmente, questa equazione si poteva scrivere fin dall'inizio, considerando solo le forze esterne che agiscono su tutto il sistema.

b) Sostituisco $x = \frac{1}{6}$ ed i dati noti nel sistema di equazioni:

$$C: \begin{cases} \rho_{H_2O} V g \left(-\frac{4}{3} + 1 \right) + k \delta_{BC} = 0 \end{cases}$$

$$B: \begin{cases} \rho_{H_2O} V g \left(-\frac{1}{3} + 1 \right) - k \delta_{BC} - k \delta_{AB} = 0 \end{cases}$$

$$A: \begin{cases} \rho_{H_2O} V g \left(-\frac{1}{2} + \frac{1}{6} \right) + k \delta_{AB} = 0 \end{cases}$$

$$C: \begin{cases} k \delta_{BC} = + \frac{1}{3} \rho_{H_2O} V g \end{cases}$$

$$B: \begin{cases} k \delta_{BC} + k \delta_{AB} = \frac{2}{3} \rho_{H_2O} V g \end{cases}$$

$$A: \begin{cases} k \delta_{AB} = + \frac{1}{3} \rho_{H_2O} V g \end{cases}$$

Dalla A e dalla C si ricava immediatamente:

$$\delta_{AB} = \delta_{BC} = \frac{1}{3K} \rho_{H_2O} V g$$

Si nota che tali soluzioni sono coerenti con B, comprovando l'ipotesi iniziale.