

PROVA DI ESAME SCRITTO DI TERMODINAMICA per l'ammissione alla prova orale
a.a. 2017-2018 Prof. Alessandro Lasciari e Prof. Giorgio Rossi - 15 luglio 2019
Scegliere e svolgere 3 esercizi sui 4 proposti

Esercizio 1

Il calore specifico a pressione costante del platino, tra 250 K e 1400 K, dipende da T in accordo alla relazione empirica $C_p = (122.3 + 0.03 \cdot T + 2.15 \cdot 10^{-5} T^2)$ J/kgK. Una massa di 250 g di platino a $T_1 = 280$ K viene posta, mantenendo la pressione costante, in contatto termico con una sorgente a $T_2 = 1400$ K. Calcolare la variazione di entropia ed entalpia del platino, e la variazione di entropia dell'universo.

Esercizio 2

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 $a = 5 \text{ K}^2 \text{ mol/J}$, $b = 0.8 \text{ K}^3 \text{ mol}^2/\text{J}^2$. Sapendo che la temperatura finale coincide con quella iniziale $T_0 = 300$ K, calcolare la quantità di calore ed il lavoro associati alla trasformazione. In seguito il gas, con una isoterma reversibile, ritorna allo stato iniziale; calcolare il rendimento del ciclo.

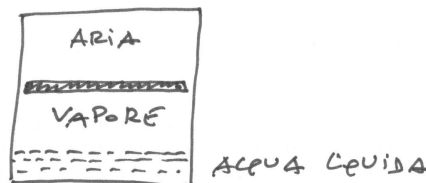
Esercizio 3

Un recipiente cilindrico, chiuso alle estremità, con asse verticale, è diviso in due compartimenti da un pistone diatermico, di massa e volume trascurabili, che può scorrere senza attriti. Si introduce una mole d'aria nel compartimento superiore ed una mole d'acqua in quello inferiore. Ammettiamo che nell'intervallo di temperatura da 350K a 500K la pressione di vapore saturante dell'acqua (in atmosfere) vari con la temperatura T (in gradi Kelvin) secondo la legge empirica:

$$p_s(T) = p_0 [(T-273)/100]^4 \quad \text{con } p_0 = 1 \text{ atm}$$

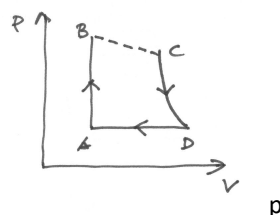
La temperatura dell'acqua resta sempre lontana dalla temperatura critica e quindi si può trascurare, alla pressione $p_s(T)$ il volume molare dell'acqua liquida rispetto a quello del vapore d'acqua. I gas si considerino come gas perfetti.

- 1) inizialmente la pressione dell'aria vale $p_0 = 1$ atm e la temperatura dell'insieme è $T = 360$ K.
 - a) in che fase o fasi si trova l'acqua?
 - b) Determinare il valore V_0 del recipiente.
- 2) l'insieme del recipiente viene scaldato lentamente. A quale temperatura T_1 l'acqua comincia a vaporizzare?
- 3) Si continua ad aumentare la temperatura del recipiente (oltre T_1). Determinare in funzione dei dati:
 - a) il volume $V_a(T)$ occupato dall'aria fintanto che resta acqua liquida
 - b) la frazione $X(T)$ d'acqua e di vapore d'acqua
 - c) la temperatura T_2 alla quale scompare l'ultima goccia d'acqua
 - d) il volume dei due compartimenti quando $T > T_2$



Esercizio 4

Un gas ideale monoatomico descrive un ciclo composto da una trasformazione isocora reversibile AB da $P_A = 1$ bar, $V_A = 30 \text{ dm}^3$, $T_A = 215$ K a $T_B = 380$ K; una espansione libera BC (in un contenitore adiabatico) in cui il gas si espande fino ad occupare un volume $V_C = 40 \text{ dm}^3$; una espansione adiabatica reversibile CD fino alla pressione P_A ed un volume V_D ; una trasformazione isobara reversibile DA che riporta al punto A. Determinare: 1) la temperatura T_D nel punto D; 2) il calore Q complessivamente scambiato dal gas in un ciclo, indicando se assorbito o ceduto; 3) la variazione di entropia dell'universo in un ciclo.



Esercizio 1

$$Q = m \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad C_p = a + bT + cT^{-2}$$

$$\Delta H = Q = m \left[a(T_2 - T_1) + \frac{b}{2}(T_2^2 - T_1^2) - c \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right] =$$

$$0.25(122.3 * 1120 + 0.015 * (1400^2 - 280^2) - 2.15 * 10^5 \left(\frac{1}{1400} - \frac{1}{280} \right)) J =$$

$$41454 J$$

$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T} = m \int_{T_1}^{T_2} C_p \frac{dT}{T} = m \left[a \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} + b \int_{T_1}^{T_2} dT + c \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^3} \right] =$$

$$m \left[a \ln \frac{T_2}{T_1} + b(T_2 - T_1) - \frac{c}{2} \left(\frac{1}{T_2^2} - \frac{1}{T_1^2} \right) \right] =$$

$$0.25 \left(122.3 \ln \frac{1400}{280} + 0.03(1120) - \frac{2.15 * 10^5}{2} \left(\frac{1}{1400^2} - \frac{1}{280^2} \right) \right) \frac{J}{K} =$$

$$57.938 \frac{J}{K}$$

$$\Delta S_{univ} = \Delta S + \Delta S_{sorg} = \Delta S - \frac{Q}{T_2} = \left(57.938 - \frac{41454}{1400} \right) \frac{J}{K} = 28.328 \frac{J}{K}$$

Esercizio 2

Nel diagramma (T, S) la trasformazione è rappresentata da un'arco di parabola ad asse verticale e concavità rivolta 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 stati, per il primo principio

$$\Delta U = 0, \quad Q = W$$

Il calore associato alla trasformazione è

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

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

$$S_1 - S_0 = a/b = 6.25 J/(K * mol).$$

Sostituendo nella precedente:

Il calore associato alla trasformazione è

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

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

$$S_1 - S_0 = a/b = 6.25 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol}).$$

Sostituendo nella precedente:

$$Q = W = (300 \cdot 6.25 + \frac{1}{2} \cdot 5 \cdot (6.25)^2 - \frac{1}{3} \cdot 0.8 \cdot (6.25)^3) \text{ J} = 1907.6 \text{ J}.$$

Ritornando allo stato iniziale il gas compie il lavoro

$$W' = -T_0 (S_1 - S_0) = -1875.0 \text{ J} =$$

e quindi il lavoro compiuto nel ciclo vale

$$W_{\text{tot}} = 32.6 \text{ J}$$

e il rendimento è

$$\eta = \frac{W_{\text{tot}}}{Q} = \frac{32.6}{1907.6} = 1.71 \%$$

Esercizio 3

$$P_s(T) = P_0 \left(\frac{T-273}{100} \right)^4 ; \quad P_0 = 1 \text{ atm}$$

a) $T_0 = 360 \text{ K} ; \quad P_s(T_0) = 0,57 P_0 \quad \text{H}_2\text{O} \text{ non liquida}$

b) il volume di 1 mole H₂O liquida è $\bar{v} < 1000$ e il volume dell'aria

$$V_0 = \frac{RT_0}{P_0} \approx 30 \text{ litri}$$

a T_1 espone le prime bolle e avviene $= P_s(T_1)$

$$P_s(T_1) = \frac{RT_1}{V_0} \Rightarrow \left(\frac{T_1-273}{100} \right)^4 = \frac{T_1}{T_0} \rightarrow T_1 = 374 \text{ K}$$

finché c'è H₂O liquida la pressione è $P_s(T)$ che equilibra

$P_a(T)$ dell'aria

$$V_{\text{aria}}(T) = \frac{RT}{P_s(T)} = \frac{RT}{P_0} \left(\frac{100}{T-273} \right)^4$$

$v_p(T)$ e $v_{fs}(T)$ valori medi del H₂O Lyde e fos
alle temperature T

Se x è la frazione vapore

$$V_0 = V_{aria} + x v_{fs}(T) + (1-x) v_e(T)$$
$$\approx V_{aria} + x v_{fs}(T)$$

ma $V_{aria}(T) = v_{fs}(T)$ perché 1 mole di fos perfetto

$$1 + x \approx \frac{V_0}{v_{fs}} \quad x \approx \frac{T_0}{T} \frac{P_s(T)}{P_0} - 1$$

alle temperature T_2 la densità di vapore $x = 1$

$$2 \frac{T_2}{T_0} = \frac{P_s(T_2)}{P_0} = \left(\frac{T_2 - 273}{100} \right)^4$$

$$\Rightarrow T_2 \approx 395 \text{ K}$$

per $T > T_2$ gli esperimenti confermano un valore di

fos perfetto per cui i valori sono uguali $\frac{V_0}{2}$

Esercizio 4

Domanda 1.

Calcoliamo le coordinate termodinamiche dei quattro punti A, B, C, D, partendo dai dati noti $P_A = P_D$, V_A , T_A , T_B , V_C e dalle altre informazioni disponibili. Essendo il gas monoatomico, sarà $C_v = (3/2)R$, $C_p = (5/2)R$, $\gamma = C_p/C_v = 5/3$.

Il numero di moli nel gas è $n = P_A V_A / RT_A$. Per il punto B, $V_B = V_A$ e $P_B = nRT_B / V_B$. L'espansione libera BC è l'unica trasformazione irreversibile, durante la quale non viene compiuto lavoro, non viene scambiato calore con l'esterno, quindi l'energia interna non varia e pertanto $T_C = T_B$. Quindi $P_B V_B = P_C V_C$ e pertanto $P_C = (V_B / V_C) P_B$. Nell'adiabatica CD avremo $P_C V_C^\gamma = P_D V_D^\gamma$ e pertanto $V_D = (P_C / P_D)^{1/\gamma} V_C$. Infine, $T_D = P_D V_D / nR$.

Domanda 2.

Calcoliamo i lavori compiuti dal/sul gas e i calori assorbiti/ceduti durante le quattro trasformazioni.

Isocora AB: $L_{AB} = 0$, $Q_{AB} = \Delta E_{AB} = nC_v(T_B - T_A)$.

Espansione libera BC: $L_{BC} = 0$, $Q_{BC} = 0$, $\Delta E_{BC} = 0$.

Adiabatica CD: $Q_{CD} = 0$, $L_{CD} = -\Delta E_{CD} = nC_v(T_C - T_D)$.

Isobara DA: $L_{DA} = P_A(V_A - V_D)$, $Q_{DA} = nC_p(T_A - T_D)$, $\Delta E_{DA} = nC_v(T_A - T_D)$.

Il calore complessivamente scambiato è dato da

$$Q = Q_{AB} + Q_{BC} + Q_{CD} + Q_{DA} = nC_v(T_B - T_A) + nC_p(T_A - T_D)$$

dove il primo termine è positivo (calore assorbito) e il secondo negativo (calore ceduto). In valore assoluto il calore ceduto è maggiore, ovvero questo ciclo cede calore all'ambiente e quindi richiede del lavoro meccanico per essere eseguito.

Il lavoro meccanico complessivo è

$$L = L_{AB} + L_{BC} + L_{CD} + L_{DA} = nC_v(T_B - T_D) + nR(T_A - T_D)$$

Si verifica facilmente che, come deve essere per il primo principio della termodinamica applicato ad un ciclo chiuso, $L = Q$.

Domanda 3.

Poichè tutte le trasformazioni ad eccezione di BC sono reversibili e non comportano quindi variazioni di entropia, possiamo dire che per il ciclo complessivo

$$\Delta S = \Delta S_{BC, \text{gas}} + \Delta S_{BC, \text{amb}}$$

Il secondo termine è nullo perchè nell'espansione libera il gas è isolato dall'ambiente. Il risultato è allora

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_C}{V_B}$$

Un altro possibile approccio, più laborioso in questo caso, è quello di notare come l'entropia del gas in un ciclo non può variare perchè il gas ritorna allo stato iniziale, e quindi

$$\Delta S = \Delta S_{AB, \text{amb}} + \Delta S_{BC, \text{amb}} + \Delta S_{CD, \text{amb}} + \Delta S_{DA, \text{amb}}$$

Ma $\Delta S_{BC, \text{amb}} = \Delta S_{CD, \text{amb}} = 0$, e $\Delta S_{AB, \text{amb}} = -\Delta S_{AB, \text{gas}}$, $\Delta S_{DA, \text{amb}} = -\Delta S_{DA, \text{gas}}$.

Quindi

$$\Delta S = -\Delta S_{AB, \text{gas}} - \Delta S_{DA, \text{gas}} = - \left[nC_v \ln \frac{T_B}{T_A} + nC_v \ln \frac{T_A}{T_D} + nR \ln \frac{V_A}{V_D} \right]$$

e si constata facilmente, usando le leggi delle trasformazioni adiabatiche reversibili, che tale espressione equivale alla precedente.