

# Soluzioni del problema 14.21

Con ulteriori indicazioni sulle trasformazioni

## Sommario

Riportiamo le soluzioni del problema, con considerazioni didattiche, per dare indicazioni su altre trasformazioni, non considerate nel problema 14.12. Riportiamo chiaramente le cifre significative per i valori numerici delle variabili iniziali, fornite nel tema:  $n = 3.00$  mol,  $p_A = 2.00 \cdot 10^5$  Pa,  $T_A = 2.90 \cdot 10^2$  K,  $V_B = 0.144$  m<sup>3</sup>,  $W_{BC} = -3.70 \cdot 10^4$  J. Viene chiesto di calcolare

- il valore di  $V_C$ ,
- la variazione di entropia dell'universo  $S$  (noi calcoleremo anche le variazioni di Entropia di ogni trasformazione per completezza didattica),
- l'energia inutilizzabile.

## Rispondiamo al quesito a) del problema

Per maggiore completezza presentiamo anche per questo problema le variabili termodinamiche per ogni stato.

## Grafico del ciclo sul piano $p-V$

Riportiamo in Fig 1 l'andamento del ciclo, sulla base di quanto indicato nel tema.

La trasformazione  $A \rightarrow B$  è un'espansione adiabatica, quindi  $Q = 0$ , nel vuoto, quindi  $W = 0$ . Non c'è una pressione esterna contro la quale il gas compie lavoro, questa trasformazione è praticamente l'espansione libera.

Per la trasformazione  $B \rightarrow C$ , dato che è una adiabatica, anche se irreversibile, sappiamo che la  $T_C$  sarà maggiore della  $T_B$ , nel riportare il grafico potremmo non sapere in quale punto fermarci, ammenocché non osserviamo che la trasformazione successiva  $C \rightarrow A$  è isobara, che possiamo già riportare sul grafico, e quindi la pressione nello stato  $C$  si troverà alla stessa dello stato  $A$ .

Ricordiamo di nuovo che nel tema della prova scritta non verrà fornito il grafico del ciclo sul diagramma  $p-V$ , si chiede allo studente di farlo sulla base delle indicazioni fornite. Una volta fatto il grafico indicativo del ciclo, calcoliamo le coordinate termodinamiche dei vari stati.

## Stato A

Per quanto riguarda lo stato A, sono state fornite tre delle quattro variabili, presenti nell'equazione di stato dei gas ideali, pertanto si può ricavare l'unica, non fornita ( $V_A$ ), dalla suddetta equazione:

$$p_A! ; V_A = \frac{nRT_A}{p_A} ; T_A! ; n! ;$$

dove con il punto esclamativo (!) segnaliamo le variabili, delle quali sono forniti i valori numerici.

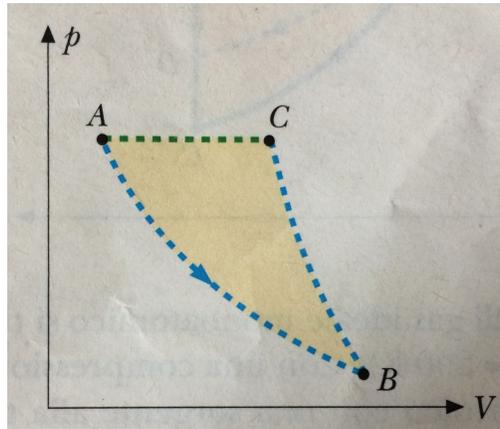


Fig. 1: La trasformazione A→B è un'espansione adiabatica nel vuoto (ovvero espansione libera), la B→C una compressione adiabatica irreversibile, la C→A una isobara irreversibile.

I valori numerici delle coordinate termodinamiche, risultano:

$$p_A = 2.00 \cdot 10^5 \text{ Pa}; \quad V_A = 3.62 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3; \quad T_A = 2.90 \cdot 10^2 \text{ K}; \quad n = 3.00 \text{ mol},$$

dove  $V_A$  è stata arrotondata appropriatamente.

### Stato B

Per lo stato B, partendo dallo stato A, dato che la trasformazione A→B è un'espansione libera nel vuoto, dalla prima legge si ottiene, dato che  $Q = 0$  e  $W = 0$ , anche  $\Delta U = 0$ . Per un gas ideale  $U$  è solo funzione della variabile termodinamica  $T$ , si ha quindi  $T_A = T_B$ . Utilizziamo l'equazione di stato solo nei punti di equilibrio: per lo stato A si ha  $P_A V_A = nRT_A$ , per lo stato B si ha  $P_B V_B = nRT_B$ . Dall'uguaglianza dei secondi membri per entrambe le equazioni, si ottiene  $P_A V_A = P_B V_B$ , da cui possiamo ricavare  $P_B$  in funzione delle variabili fornite. Il numero di moli  $n$  è costante nei sistemi chiusi, che consideriamo in questo corso, si ha pertanto:

$$P_B = \frac{nRT_B}{V_B} \stackrel{T_B=T_A}{=} \frac{nRT_A}{V_B}; \quad V_B!; \quad T_B = T_A!; \quad n!.$$

i cui valori numerici risultano:

$$p_B = 5.02 \cdot 10^4 \text{ Pa}; \quad V_B = 0.144 \text{ m}^3; \quad T_B = 2.90 \cdot 10^2 \text{ K}; \quad n = 3.00 \text{ mol}.$$

### Stato C

Per trovare le coordinate dello stato C, consideriamo che la trasformazione B → C è un' **adiabatica irreversibile**, ricordiamo che **non** si possono usare le relazioni tipo  $pV^\gamma = \text{cost.}$ , dedotte infatti solo per le trasformazioni adiabatiche reversibili.

Dalla prima legge della termodinamica, valida anche nelle trasformazioni irreversibili, si ha:

$$\Delta U_{BC} = Q_{BC} - W_{BC} \stackrel{Q_{BC}=0}{=} -W_{BC}, \quad (1)$$

da  $W_{BC}$  fornito e da  $\Delta U_{BC} = nc_V(T_C - T_B)$  mediante la (1) si ottiene:

$$nc_V(T_C - T_B) = -W_{BC} \overbrace{\equiv}^{T_B=T_A} T_C = \frac{-W_{BC}}{nc_V} + T_A. \quad (2)$$

La pressione  $p_C$  la otteniamo dalla trasformazione  $C \rightarrow A$ , dato che è un'isobara, si ha  $p_C = p_A$ . Quindi  $V_C = nRT_C/p_C$ . Possiamo poi sostituire in modo appropriato la variabili  $T_C$  e  $p_C$  in funzione delle variabili, di cui abbiamo i valori numerici forniti nel tema:

$$p_C = p_A; \quad V_C = \frac{nRT_C}{p_C} \overbrace{\equiv}^{p_C=p_A \text{ \& } T_C \text{ dalla (2)}} \frac{nR}{p_A} \left( \frac{-W_{BC}}{nc_V} + T_A \right); \quad T_C = \frac{-W_{BC}}{nc_V} + T_A; \quad n!.$$

Mentre i valori numerici sono:

$$p_C = 2.00 \cdot 10^5 \text{ Pa}; \quad V_C = 0.110 \text{ m}^3; \quad T_C = 883 \text{ K}; \quad n = 3.00 \text{ mol}.$$

## Prima e seconda legge applicate ad ogni trasformazione

Sebbene non richiesto dal problema, per completezza didattica calcoliamo per ogni trasformazione la variazione di energia interna, il calore scambiato ed il lavoro dalla prima legge, nonché la corrispondente variazione di entropia.

### Trasformazione A $\rightarrow$ B

La trasformazione A  $\rightarrow$  B è un'espansione nel vuoto ( $W = 0$ ) e adiabatica ( $Q = 0$ ), quindi risulta  $\Delta U = 0$ .

La variazione di entropia si può calcolare, utilizzando una trasformazione reversibile, che congiunga lo stato iniziale A con quello finale B. Dato che  $T$  è costante, possiamo utilizzarne una semplice, quale la trasformazione isoterma reversibile, dove nel differenziale  $dS$  per  $dQ$  avremo  $dQ = pdV$ , dato che  $dU = 0$ , e poi sostituiamo  $p(V)$  con l'equazione di stato dei gas ideali, pertanto si ha:

$$\Delta S_{AB} = \int_A^B \frac{dQ}{T} = \int_A^B \frac{pdV}{T} = \int_A^B \frac{nR\mathcal{P}dV}{V\mathcal{P}} = nR \ln \left( \frac{V_B}{V_A} \right).$$

Le grandezze della prima legge e della seconda legge risultano per tale trasformazione:

$$\Delta U_{AB} = 0; \quad Q_{AB} = 0; \quad W_{AB} = 0; \quad \Delta S_{AB} = nR \ln \left( \frac{V_B}{V_A} \right).$$

i cui valori numerici sono:

$$\Delta U_{AB} = 0 \text{ J}; \quad Q_{AB} = 0 \text{ J}; \quad W_{AB} = 0 \text{ J}; \quad \Delta S_{AB} = 34.5 \text{ J K}^{-1}.$$

### Trasformazione B $\rightarrow$ C

La trasformazione B  $\rightarrow$  C è un'adiabatica irreversibile ( $Q_{BC} = 0$ ) e viene fornito  $W_{BC}$ , perciò avremo  $\Delta U_{BC} = -W_{BC}$ , da cui abbiamo proprio ottenuto  $T_C$ .

Per la variazione di entropia, ribadiamo che è una trasformazione adiabatica irreversibile, ricordiamo, come calcolato nel 14.12, che se fosse reversibile il risultato del calcolo della variazione di entropia risulterebbe nullo, soddisfacendo anche l'enunciato matematico del secondo principio della termodinamica per processi reversibili isolati, ma in questo caso la trasformazione non è reversibile, quindi, sempre per il secondo principio, la variazione di entropia dovrebbe

essere maggiore di zero. Riconsideriamo il calcolo, come nel problema 14.12 e sostituiamo i valori delle variabili termodinamiche di questa trasformazione, utilizzando una trasformazione, che vada dallo stato B allo stato C, in cui il differenziale  $dQ$  deve essere espresso secondo la prima legge della termodinamica e quindi  $dQ = dU + pdV$ :

$$\Delta S_{BC} = \int_B^C \frac{dQ}{T} = \int_B^C \frac{dU + pdV}{T} = nc_V \ln \left( \frac{T_C}{T_B} \right) + nR \ln \left( \frac{V_C}{V_B} \right).$$

Esplicitiamo i risultati numerici di seguito:

$$\Delta S_{BC} = nc_V \ln \left( \frac{T_C}{T_B} \right) + nR \ln \left( \frac{V_C}{V_B} \right) = 69.4 \text{ J K}^{-1} - 6.72 \text{ J K}^{-1} = 62.68 \text{ J K}^{-1},$$

Quindi otteniamo

$$\Delta U_{BC} = -W_{BC}; \quad Q_{BC} = 0; \quad W_{BC}!; \quad \Delta S_{BC} = nc_V \ln \left( \frac{T_C}{T_B} \right) + nR \ln \left( \frac{V_C}{V_B} \right),$$

i cui valori numerici sono:

$$\Delta U_{BC} = 3.70 \cdot 10^4 \text{ J}; \quad Q_{BC} = 0 \text{ J}; \quad W_{BC} = -3.70 \cdot 10^4 \text{ J}; \quad \Delta S_{BC} = 62.68 \text{ J K}^{-1}.$$

### Trasformazione C→A

La trasformazione C→A è una trasformazione isobara irreversibile, essa avviene a pressione costante. Ovvero il gas viene compresso ad una pressione esterna  $p_{est}$  costante, il lavoro fatto quindi è  $W_{CA} = p_{est}(V_A - V_C)$ , possiamo usare l'equazione finita della termodinamica tra stati iniziale e finale:

$$\Delta U_{CA} = Q_{CA} - W_{CA},$$

dove, dato che l'energia interna è una variabile di stato, che dipende solo dalle coordinate termodinamiche degli stati iniziale e finale, per un gas perfetto:  $\Delta U_{CA} = nc_V(T_A - T_C)$ , e dato che abbiamo il lavoro, calcolato rispetto alla pressione esterna, possiamo ricavare il calore scambiato nella trasformazione:

$$\begin{aligned} Q_{CA} &= \Delta U_{CA} + p_{est}(V_A - V_C) \stackrel{p_{est}=p_A=p_C}{=} = nc_V(T_A - T_C) + (p_A V_A - p_C V_C) = \\ &= nc_V(T_A - T_C) + (nRT_A - nRT_C) = nc_p(T_A - T_C). \end{aligned}$$

Per calcolare la variazione di entropia, prendiamo una trasformazione isobara reversibile, per la quale possiamo utilizzare in  $dS = dQ/T$  la relazione  $dQ = nc_p dT/T$ :

$$\Delta S_{CA} = \int_C^A \frac{dQ}{T} = \int_C^A \frac{nc_p dT}{T} = nc_p \ln \left( \frac{T_A}{T_C} \right).$$

Per cui si ottiene:

$$\Delta U_{CA} = nc_V(T_A - T_C); \quad Q_{CA} = nc_p(T_A - T_C); \quad W_{CA} = nR(T_A - T_C); \quad \Delta S_{CA} = nc_p \ln \left( \frac{T_A}{T_C} \right).$$

$$\Delta U_{CA} = -3.70 \cdot 10^4 \text{ J}; \quad Q_{CA} = -5.18 \cdot 10^4 \text{ J}; \quad W_{CA} = -1.48 \cdot 10^4 \text{ J}; \quad \Delta S_{CA} = -97.2 \text{ J K}^{-1}.$$

### Calcolo su tutto il ciclo ( $\odot$ )

Per calcolare nel ciclo le grandezze, coinvolte nella prima e nella seconda legge della termodinamica, ovvero la variazione di energia interna  $\Delta U_{\odot}$ , il calore scambiato  $Q_{\odot}$ , il lavoro effettuato  $W_{\odot}$  e la variazione di entropia  $\Delta S_{\odot}$ , sommiamo per ogni grandezza, quanto ottenuto su ogni singola trasformazione. Di seguito nell'ultima colonna riportiamo i risultati attesi:

$\Delta U_{\odot} = \Delta U_{AB} + \Delta U_{BC} + \Delta U_{CA}$	=	0
$Q_{\odot} = Q_{AB} + Q_{BC} + Q_{CA}$	=	$W_{\odot}$
$W_{\odot} = W_{AB} + W_{BC} + W_{CA}$	=	$Q_{\odot}$
$\Delta S_{\odot} = \Delta S_{AB} + \Delta S_{BC} + \Delta S_{CA}$	=	0

Riportiamo le relazioni funzionali, cercandone di chiare, che ci portino al risultato finale atteso.

Consideriamo la variazione di energia interna:

$$\begin{aligned} \Delta U_{\odot} &= 0 - W_{BC} + nc_V(T_A - T_C) = \\ &\text{dato che } T_C = \frac{-W_{BC}}{nc_V} + T_A \text{ si ha} \\ &= -W_{BC} + nc_V \left( T_A - \frac{-W_{BC}}{nc_V} - T_A \right) = -W_{BC} + W_{BC} = 0, \end{aligned}$$

come atteso.

Se consideriamo i valori numerici, che abbiamo ricavato, arrotondati a tre cifre significative, otteniamo:

$$\Delta U_{\odot} = 0 \text{ J} + 3.70 \cdot 10^4 \text{ J} - 3.70 \cdot 10^4 \text{ J} = 0.00 \cdot 10^4 \text{ J}$$

dove, nei limiti della precisione del calcolo, il risultato è confrontabile con il valore atteso 0.

Passiamo ora al calcolo del calore scambiato e del lavoro totale, che consideriamo insieme:

$$Q_{\odot} = 0 + 0 + nc_p(T_A - T_C),$$

$$W_{\odot} = 0 + W_{BC} + nR(T_A - T_C).$$

Abbiamo osservato che  $W_{BC} = nc_V(T_A - T_C)$ , visibile chiaramente anche dall'uguaglianza  $\Delta U_{\odot} = 0$ , pertanto si osserva quanto atteso  $Q_{\odot} = W_{\odot}$

Se vogliamo riportare i risultati numerici otteniamo:

$$Q_{\odot} = 0 \text{ J} + 0 \text{ J} - 5.18 \cdot 10^4 \text{ J} = -5.18 \cdot 10^4 \text{ J},$$

$$W_{\odot} = 0 \text{ J} - 3.70 \cdot 10^4 \text{ J} - 1.48 \cdot 10^4 \text{ J} = -5.18 \cdot 10^4 \text{ J}.$$

Anche in questo caso nei limiti della precisione del calcolo, che coinvolge la cifra meno significativa, il risultato atteso  $Q_{\odot} = W_{\odot}$  è riscontrato.

Si osservi che su un ciclo risulta un lavoro negativo ed un scambio di calore negativo solo con una sorgente, risultato accettabile, in quanto non contraddice l'enunciato di Kelvin-Planck.

Non viene prelevato calore da una sorgente, ma solo ceduto, quindi non possiamo parlare di ciclo frigorifero.

Abbiamo ottenuto dal calcolo un lavoro negativo, che soddisfa anche l'indicazione con il simbolo  $\odot$ , sul piano  $p$ - $V$ . Il ciclo non risulta una macchina termica, né una macchina frigorifera, è un ciclo monoterme.

Consideriamo infine la variazione dell'entropia nel ciclo  $\Delta S_{\odot}$ :

$$\begin{aligned} \Delta S_{\odot} &= \Delta S_{AB} + \Delta S_{BC} + \Delta S_{CA} = \\ &= nR \ln \left( \frac{V_B}{V_A} \right) + \overbrace{nc_V \ln \left( \frac{T_C}{T_B} \right) + nR \ln \left( \frac{V_C}{V_B} \right)}^{B \rightarrow C} + nc_p \ln \left( \frac{T_A}{T_C} \right). \end{aligned}$$

Ovviamente con le opportune sostituzioni delle relazioni funzionali si dovrebbe ottenere quanto atteso  $\Delta S_{\odot}=0$ . Lasciamo questo esercizio matematico allo studente.

Se consideriamo il calcolo numerico otterremo:

$$\Delta S_{\odot} = 34.5 \text{ J K}^{-1} + 62.68 \text{ J K}^{-1} - 97.2 \text{ J K}^{-1} = -0.02 \text{ J K}^{-1}$$

dove, nei limiti della precisione del calcolo, con incertezze sulle due cifre meno significative in questo caso, il risultato è consistente con il valore atteso, ovvero zero.

## Rispondiamo al quesito c) del tema

La variazione di entropia dell'universo  $\Delta S_u$  risulta data da:

$$\Delta S_u = \Delta S_{sist} + \Delta S_{amb} .$$

Consideriamo come sistema il ciclo, quindi, dato che l'entropia è una variabile di stato, per il ciclo si ha  $\Delta S_{\odot} = 0$ . L'ambiente è costituito dalla sola sorgente a temperatura  $T_A$ .

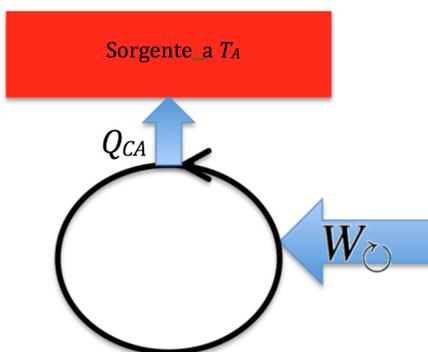


Fig. 2: Rappresentazione schematica dell'universo termodinamico, che comprende il ciclo, la sorgente a temperatura  $T_A$ . Per il lavoro utilizziamo come simbolo il cerchietto antiorario, che segue il verso del ciclo sul diagramma  $p$ - $V$ , ed anche il risultato negativo del calcolo.

Riscriviamo la variazione dell'entropia dell'universo rispetto quindi al ciclo ed alle sorgenti:

$$\Delta S_u = \Delta S_{\odot} + \Delta S_{T_A} \stackrel{\Delta S_{\odot}=0}{=} \Delta S_{T_A} .$$

Consideriamo la sorgente a temperatura  $T_A$ , per il calcolo della variazione dell'entropia della sorgente, possiamo considerare un processo reversibile, che scambia calore infinitesimo  $dQ$  con la sorgente a temperatura costante:

$$\Delta S_{T_A} = \int_0^{Q_{T_A}} \frac{dQ}{T}$$

dove con  $Q_{T_A}$  indichiamo tutto il calore scambiato tra la macchina termica e la sorgente a  $T_A$ , dato che la sorgente rimane a temperatura costante:

$$\Delta S_{T_A} = \frac{1}{T_A} \int_0^{Q_{T_A}} dQ = \frac{Q_{T_A}}{T_A}$$

Il calore scambiato dalla macchina  $T_A$  è uscente dal sistema ed entrante nella sorgente, se il suo segno è negativo rispetto al ciclo, deve risultare positivo rispetto alla sorgente, che quindi dovremmo chiamare pozzo, visto che assorbe tale calore. Pertanto  $Q_{T_A} = -Q_{CA}$  e quindi la variazione di entropia del pozzo a  $T_A$  risulta

$$\Delta S_{T_A} = \frac{-Q_{CA}}{T_A} = \frac{-(-5.18 \cdot 10^4 \text{ J})}{290 \text{ K}} = 179 \text{ J K}^{-1}.$$

In conclusione la variazione di entropia dell'universo ( $\Delta S_u$ ) risulta:

$$\Delta S_u = \Delta S_{T_A} = 179 \text{ J K}^{-1}.$$

L'energia inutilizzabile ( $E_{IN}$ ) risulta:

$$E_{IN} = T_{min} \Delta S_u = 290 \text{ K} \times 179 \text{ J K}^{-1} = 5.1910^4 \text{ J}.$$

dove abbiamo riportato per questioni mnemoniche  $T_{min}$ , ma in questo caso c'è una sola sorgente, ovvero  $T_A$ , che nei limiti della precisione, che coinvolge la cifra meno significativa, risulta pari al calore ceduto proprio alla sorgente  $T_A$  dal sistema.

Ovviamente se guardassimo la formula osserveremo che:

$$E_{IN} = T_{min} \Delta S_u = T_A \Delta S_{T_A} = \cancel{T_A} \frac{-Q_{CA}}{\cancel{T_A}} = -Q_{CA} = 5.18 \cdot 10^4 \text{ J}.$$

tale risultato è consistente analiticamente con quanto atteso.

In questo caso sia il lavoro fatto sul sistema, che il calore ceduto dal sistema, risultano inutilizzabili, in quanto ceduti alla sorgente  $T_A$ .