

39. Un gas ideale monoatomico ($\gamma = 5/3$) compie un'espansione adiabatica. Se la sua energia interna diminuisce di 600 J, il lavoro compiuto dal gas è:

A. -600 J

~~B. 600 J~~

C. 0 J

D. 360 J

E. 1000 J

39. B. Per una trasformazione adiabatica, il primo principio della termodinamica ($\Delta U = Q - W$) diventa $\Delta U = -W$, quindi $W = -\Delta U = -(-600 \text{ J}) = 600 \text{ J}$. Il dato su γ è superfluo.

96. Un thermos (vaso Dewar) mantiene calde le bevande grazie a una doppia parete con intercapedine sotto vuoto e superfici interne a specchio. Il vuoto nell'intercapedine serve principalmente a:

~~A. ridurre conduzione e convezione, che richiedono un mezzo materiale~~

B. aumentare l'irraggiamento verso l'interno

C. ridurre l'irraggiamento tra le due pareti

D. aumentare la capacità termica della parete

E. impedire i passaggi di stato del liquido

96. A. Nel vuoto manca la materia, quindi conduzione e convezione (che richiedono un mezzo) sono soppresse; le superfici a specchio servono invece a limitare l'irraggiamento.

Oltre all'**energia interna U** è possibile definire un ulteriore **funzione di stato**, chiamata **entropia**, tipicamente indicata con il simbolo **S** .

Come per **ogni** altra **funzione di stato**, anche la **variazione dell'entropia (ΔS)** dipende **unicamente** dallo **stato iniziale** e da quello **finale** e **non** dal **modo/percorso** in cui il **sistema** è **transitato** tra questi **due stati**.

L'**entropia S** è un **indice** dello "**stato di disordine**" di un **sistema termodinamico isolato** ed è una **funzione di stato** che **evolve sempre spontaneamente** nella **direzione** di un suo **aumento**.

La **materia** è costituita da **atomi legati chimicamente** tra loro per formare le **molecole** presenti nei **gas** (**legami ultra-deboli**), nei **liquidi** (**legami deboli**) e nei **solidi** (**legami forti**).

Il **grado di disordine** o **entropia** presente nella **materia** **aumenta** passando **dai solidi ai liquidi** e **dai liquidi ai gas** e passando **da macromolecole a molecole più semplici**, ed infine **ai singoli atomi**.

Quindi, un **aumento dell'entropia** comporta una **diminuzione** dell'**intensità dei legami**, mentre una **diminuzione di entropia** comporta un **aumento** dell'**intensità dei legami**.

Il **secondo principio della termodinamica** può quindi essere espresso anche con l'affermazione che, **in un sistema isolato**, l'**entropia**, cioè il **grado di disordine**, **tende sempre ad aumentare**.

Consideriamo una trasformazione infinitesima fra due stati di equilibrio di un sistema. Se dQ_r è l'energia trasferita tramite calore durante una trasformazione reversibile fra gli stati, la **variazione di entropia**, indipendentemente dal reale cammino seguito, è uguale a questa energia trasferita tramite il calore lungo il cammino reversibile diviso per la temperatura assoluta del sistema:

$$dS = \frac{dQ_r}{T}$$

Il pedice r nel termine dQ_r ci ricorda che il calore deve essere determinato lungo un cammino reversibile, anche se il sistema può in realtà seguire un qualche cammino irreversibile.

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} \Big|_{\text{rev}} = S(B) - S(A). \quad (1)$$

L'unità di misura dell'entropia è nel S.I. il Joule/K.

È possibile dimostrare che se l'integrale di dQ/T viene eseguito lungo una trasformazione irreversibile, sempre dallo stato A allo stato B, si ha:

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} \Big|_{\text{irr}} < \int_A^B \frac{dQ}{T} \Big|_{\text{rev}} \equiv S(B) - S(A).$$

Questa disuguaglianza è una delle formulazioni della **disuguaglianza di Clausius**.

La **disuguaglianza di Clausius** è un principio fondamentale della termodinamica che stabilisce che, per qualsiasi ciclo termodinamico, l'integrale ciclico del calore scambiato da un sistema termodinamico diviso la temperatura assoluta della sorgente con cui avviene lo scambio è minore o uguale a zero.

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

Se il **sistema** che compie la **trasformazione** da **A** a **B** è **termicamente isolato**, si ha $dQ/T = 0$ (**trasformazioni adiabatiche**). Pertanto dalla **(1)** e dalla **disuguaglianza di Clausius** consegue che per un **sistema isolato**:

$$S(B) - S(A) = 0 \rightarrow \text{trasformazione reversibile} \quad \Rightarrow \quad S(B) = S(A)$$

$$S(B) - S(A) > 0 \rightarrow \text{trasformazione irreversibile.} \quad \Rightarrow \quad S(B) > S(A)$$

In un **sistema termodinamico isolato** l'**entropia totale** **aumenta** o **resta costante**:

$$\Delta S = S_{\text{finale}} - S_{\text{iniziale}} \geq 0.$$

L'**entropia totale** **aumenta** in caso di **trasformazione irreversibile** e **resta costante** in caso di **trasformazione reversibile**.

Per poter **calcolare** in modo esplicito la **variazione di entropia** per una data **trasformazione termodinamica**, è necessario esprimere **S** in **funzione** dei **parametri termodinamici**: **T**, **p**, **V**, etc.

In generale ciò si può fare **solo** per **sistemi termodinamici semplici**.

Per esempio, per un **gas perfetto** la **variazione infinitesima di entropia**, facendo uso del **primo principio della termodinamica** e della **relazione generale** $dU = n c_v dT$, può essere espressa nella forma:

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{dU + dL}{T} = \frac{nc_v dT + p dV}{T} = nc_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}. \quad (2) \quad \frac{p}{T} = n \frac{R}{V}$$

Per calcolare la **variazione finita di entropia** tra lo stato iniziale A e lo stato finale B, bisogna integrare l'espressione (2) lungo una **trasformazione reversibile** che connetta i due stati. Per esempio, per una **trasformazione isocora** di un gas perfetto ($dV = 0$) si ottiene

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} n c_v \frac{dT}{T} = n c_v \ln \frac{T_2}{T_1}, \quad (3)$$

mentre per una **trasformazione isoterma** ($dT = 0$) si ottiene sempre dalla (2) :

$$\Delta S = \int_{V_1}^{V_2} n R \frac{dV}{V} = n R \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (4)$$

Variazione di entropia di un gas perfetto in espansione libera

Un serbatoio contiene $V_1 = 15$ litri di gas perfetto alla pressione di $2 \cdot 10^6$ Pa e alla temperatura $T = 320$ K. Il gas viene fatto espandere liberamente finché il suo volume diventa $V_2 = 6 V_1$. Calcolare la variazione di entropia del gas.

Soluzione Per cominciare valutiamo il numero di moli di gas:

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{2 \cdot 10^6 \text{ Pa} \cdot 15 \text{ litri}}{8.325 \text{ joule}/(\text{K} \cdot \text{mole}) \cdot 320 \text{ K}} = 11.26 \text{ moli.}$$

$$1 \text{ l} = 10^{-3} \text{ m}^3$$

L'espansione libera del gas è una trasformazione adiabatica e anche isoterma e quindi dalla (4) abbiamo:

$$\Delta S = n R \ln \frac{V_2}{V_1} = 11.26 \text{ moli} \cdot 8.325 \text{ joule}/(\text{K} \cdot \text{mole}) \cdot \ln 6 = \\ = 167.96 \text{ J/K},$$

la variazione di entropia è positiva, cioè l'entropia del gas è aumentata in seguito all'espansione che pertanto è una trasformazione spontanea, in accordo con il 2° principio della Termodinamica.

INTERPRETAZIONE STATISTICA DELL'ENTROPIA

Abbiamo visto che la funzione **entropia** può essere collegata in **modo qualitativo** al **grado di disordine** di un **sistema termodinamico**.

Per poter stabilire un **legame quantitativo**, osserviamo con più attenzione le espressioni:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} n c_v \frac{dT}{T} = n c_v \ln \frac{T_2}{T_1},$$

$$\Delta S = \int_{V_1}^{V_2} n R \frac{dV}{V} = n R \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

valide per un **gas perfetto**.

La **prima** ci dice che l'**entropia** **aumenta** **riscaldando** il **gas** (aumentandone cioè la **temperatura**) a **volume costante**, la **seconda** ci dice che l'**entropia** **aumenta** **dilatando** il **volume** di un **gas** (aumentandone cioè il **volume**) a **temperatura costante**.

Nel **primo caso** aumenta la **velocità media** di **agitazione termica** delle **molecole** di gas, mentre nel **secondo caso** aumenta il **volume a disposizione** delle **molecole** di gas.

In entrambi i casi il **macrostato** del **sistema** è determinato dal **modo** in cui vengono attribuiti **microscopicamente** i **valori di velocità** o di **posizione** alle **singole molecole**.

È chiaro che **esistono molti modi** in cui si possono **assegnare velocità** e **posizione** alle **singole molecole**, fermo restando il **valore medio** (e quindi il **macrostato**), quindi **esistono molti possibili microstati** corrispondenti ad un **singolo macrostato**.

È quindi possibile dare una **definizione quantitativa** del **disordine**: un **sistema disordinato** si trova in un **macrostato** a cui è **associato** un **gran numero** di **microstati**.

Secondo la **formulazione statistica** della **termodinamica**, l'**entropia** viene definita come:

$$S = k \ln w,$$

Formula di Boltzmann $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$

dove **k** è la **costante di Boltzmann**, $k = R/N_0$, e **w** è il **numero di microstati** corrispondenti a un dato **macrostato**.

Maggiore è il **numero di microstati** corrispondenti ad un **macrostato**, **maggiore** è l'**entropia**

Una **misura del disordine** di uno **stato termodinamico** è quindi una **misura del numero di microstati** a esso **associati**.

Si osservi che l'uso della **funzione logaritmica** è dettato dal **carattere probabilistico** della trattazione e dall'esigenza di **mantenere**, per la **funzione entropia**, la **proprietà additiva**.

Infatti, se si considerano **due sistemi termodinamici**, uno caratterizzato da un'entropia $S_1 = k \ln w_1$ e l'altro da $S_2 = k \ln w_2$, il **sistema** costituito dall'**insieme dei due** avrà un **numero di microstati** $w = w_1 \cdot w_2$ e un'entropia globale:

$$S = k \ln w = k \ln (w_1 \cdot w_2) = k \ln w_1 + k \ln w_2 = S_1 + S_2$$

Concludiamo osservando che la **definizione statistica** dell'**entropia** permette di chiarire ulteriormente il **significato probabilistico** del **secondo principio della termodinamica**.

Infatti, il **numero di microstati** w corrispondenti ad un **dato macrostato** è anche una misura della **probabilità** che detto **macrostato** si realizzi.

Se un **sistema termodinamico** è **isolato**, e quindi **evolve spontaneamente**, esso tenderà a raggiungere all'**equilibrio** il **macrostato** più **probabile**, cioè appunto quello a cui corrisponde il **numero massimo di microstati** w , e quindi quello di **massima entropia**.

Tornando al **secondo principio**, nell'**enunciato di Clausius**, possiamo ora dire che il calore passa **spontaneamente** dal **corpo caldo** al **corpo freddo**, perché **così facendo** si va verso **macrostati più probabili**.

Se si osservasse ipoteticamente un **passaggio spontaneo** di **calore** da un **corpo freddo** ad un **corpo caldo**, dovremmo concludere di aver osservato una **fluttuazione statistica estremamente improbabile**, ma **non necessariamente** una **violazione delle leggi della Meccanica**.

74. La variazione di entropia per la fusione di 100 g di ghiaccio a 0 °C è di circa:

- A. 94 J/K
- B. 270 J/K
- C. 160 J/K
- D. 210 J/K
- E. ~~120 J/K~~

calore latente di fusione del ghiaccio $L_f = 80 \text{ cal/g} = 3.34 \times 10^5 \text{ J/kg}$

74. E. $\Delta S = Q/T = (m * L_f) / T = (0,1 \text{ kg} * 3,34 \times 10^5 \text{ J/kg}) / 273,15 \text{ K} \approx 122,3 \text{ J/K}.$

76. Secondo l'interpretazione statistica di Ludwig Boltzmann, l'entropia (S) di un macrostato termodinamico è direttamente proporzionale al logaritmo naturale del numero di microstati (Ω) che possono realizzarlo. Quale delle seguenti affermazioni descrive meglio questo concetto?

- A. Un sistema con alta entropia è un sistema molto caldo.
- B. L'entropia è massima per un cristallo perfetto allo zero assoluto.
- C. L'entropia misura l'energia disordinata che non può essere convertita in lavoro.
- D. Tutti i microstati di un sistema isolato hanno la stessa probabilità solo all'equilibrio.
- ~~E. Un sistema con alta entropia è quello che può esistere in un maggior numero di configurazioni microscopiche.~~

76. E. L'equazione $S = k_B \ln(\Omega)$ lega l'entropia al numero di modi (microstati) in cui un sistema può essere organizzato.

Quesito a risposta multipla – Formula di Boltzmann per l'entropia

Domanda

Secondo la formula di Boltzmann $S = k_B \ln \Omega$, che lega l'entropia di un sistema al numero di microstati accessibili, cosa accade all'entropia quando il numero di microstati accessibili al sistema quadruplica?

- ☐ A. L'entropia quadruplica.
- ☐ B. L'entropia raddoppia.
- ☒ C. L'entropia aumenta di una quantità pari a $1.38 k_B$.
- ☐ D. L'entropia rimane invariata.
- ☐ E. L'entropia aumenta di una quantità pari a $4 k_B$.

La formula di Boltzmann è:

$$S = k_B \ln \Omega$$

dove:

- S è l'entropia del sistema;
- $k_B = 1,380649 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ è la costante di Boltzmann;
- Ω è il numero di microstati accessibili, considerati equiprobabili.

Se inizialmente il sistema ha Ω_1 microstati e successivamente ne ha $\Omega_2 = 4\Omega_1$, la variazione di entropia sarà:

$$\begin{aligned} \Delta S &= S_2 - S_1 \\ &= k_B \ln(4\Omega_1) - k_B \ln \Omega_1 \\ &= k_B \ln 4 \end{aligned}$$

Quindi:

$$\Delta S \simeq 1,386 k_B$$

La risposta corretta è C.

Quesito a risposta multipla – Additività dell'entropia secondo Boltzmann

Domanda

Si considerino due sistemi termodinamici indipendenti, A e B, caratterizzati rispettivamente da Ω_A e Ω_B microstati accessibili ed equiprobabili. In base alla formula di Boltzmann $S = k_B \ln \Omega$, quale delle seguenti affermazioni descrive correttamente l'entropia totale del sistema composto A+B?

- ☐ A. L'entropia totale è il prodotto delle entropie dei due sistemi: $(S_{A+B}=S_A S_B)$.
- ☒ B. L'entropia totale è la somma delle entropie dei due sistemi: $(S_{A+B}=S_A+S_B)$.
- ☐ C. L'entropia totale è la media aritmetica delle entropie: $(S_{A+B}=(S_A+S_B)/2)$.
- ☐ D. L'entropia totale è sempre maggiore della somma delle entropie dei due sistemi: $(S_{A+B}>S_A+S_B)$.
- ☐ E. L'entropia totale dipende esclusivamente dal sistema che possiede il maggior numero di microstati.

La formula di Boltzmann esprime l'entropia di un sistema attraverso il numero di microstati accessibili:

$$S = k_B \ln \Omega$$

Per due sistemi indipendenti, il numero totale di microstati del sistema composto è dato dal prodotto:

$$\Omega_{A+B} = \Omega_A \cdot \Omega_B$$

Applicando la formula di Boltzmann:

$$S_{A+B} = k_B \ln(\Omega_A \Omega_B)$$

Utilizzando la proprietà dei logaritmi:

$$\ln(ab) = \ln a + \ln b$$

si ottiene:

$$\begin{aligned} S_{A+B} &= k_B \ln \Omega_A + k_B \ln \Omega_B \\ &= S_A + S_B \end{aligned}$$

Pertanto:

$$S_{A+B} = S_A + S_B$$

La risposta corretta è B.

Secondo i **principi della termodinamica**, due corpi che si trovano a **temperature diverse**, messi in **contatto termico**, tendono a portarsi la **stessa temperatura**, con **trasmissione del calore** dal **corpo più caldo** a quello **più freddo**.

Questo **processo** avviene mediante lo **scambio di energia** sotto forma di **calore** e valorizza il meccanismo di **trasmissione del calore** per **conduzione termica**.

I **meccanismi** possibili di **trasmissione del calore** sono tre:

- **Convezione, Conduzione, Irraggiamento.**

CONVEZIONE DEL CALORE

14

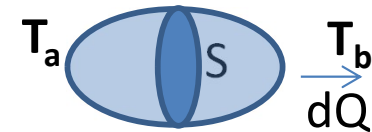
9

La **convezione del calore** è la modalità di **trasmissione del calore** accompagnata da **trasporto di materia**.

La **convezione** si verifica **spontaneamente** nei **fluidi** (gas o liquidi) quando si genera una **differenza di densità** conseguente alla presenza di **diverse temperature** all'interno del **fluido**.

In prima approssimazione la **quantità di calore** dQ trasmessa per **convezione** nell'unità di **tempo** dt attraverso una **superficie di area** S è data dalla relazione:

Legge di Newton
$$dQ/dt = k_{conv} S \Delta T,$$



dove $\Delta T = T_a - T_b$ è la **differenza di temperatura** tra **due porzioni del fluido** a **diversa temperatura** ($T_a > T_b$) e k_{conv} è una **costante** che **dipende dal fluido**, chiamata **costante convettiva** o **coefficiente convettivo**.

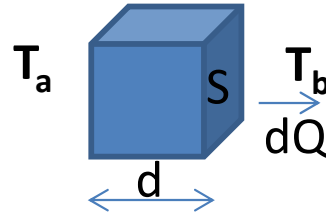
La **convezione** è il **meccanismo principale** con cui i **sistemi biologici** sono in grado di **mantenere** una **temperatura uniforme** tra le **varie parti** del loro **corpo**.

Il **liquido termostatico**, cioè il liquido che, valorizzando la **convezione**, consente il mantenimento di una **temperatura uniforme**, è costituito dal **sangue** per gli **animali** e dalla **linfa** per i **vegetali**.

La **conduzione di calore** è il **meccanismo di propagazione del calore** da un **corpo più caldo** ad un **corpo più freddo** per **contatto diretto** non accompagnato da **trasporto di materia**.

La **conduzione termica** si verifica **soprattutto** nei **solidi**.

Si consideri un **corpo solido**, per esempio a di **forma parallelepipedo**, di **spessore d** e **superficie di area S** .



Se le **due estremità** del corpo hanno **temperature differenti T_a e T_b** , con $T_a > T_b$, si ha il passaggio di una **quantità di calore dQ** nell' **unità di tempo dt** attraverso la **superficie S** pari a:

$$dQ/dt = \frac{k_{cond}}{d} S \Delta T$$

Legge di Fourier

dove **dQ** è la **quantità infinitesimale di calore** che **attraversa la superficie S** nell'intervallo **infinitesimale di tempo dt** e **$\Delta T = T_a - T_b$** è la **differenza di temperatura** tra le due estremità.

La costante **k_{cond}** , **dipendente dal materiale** di cui è composto il corpo, prende il nome di **coefficiente di conducibilità termica**.

La **legge di Fourier** evidenzia come la **quantità di calore** che si **propaga nell'unità di tempo (dQ/dt)** sia **proporzionale** alla **differenza di temperatura** tra le **due estremità ΔT** .

Dal punto di vista della **termodinamica statistica**, la **trasmissione di calore per conduzione** è il risultato del **trasferimento di energia cinetica** dalle **molecole più calde**, caratterizzate da **energia cin. maggiore**, alle **molecole più fredde**, caratterizzate da **energia cin. minore**, trasferimento che avviene per **interazione tra molecole adiacenti**.

La conducibilità termica di alcune sostanze a temperatura ambiente

SOSTANZA	$K \text{ (kcal m}^{-1}\text{s}^{-1}\text{°C}^{-1}\text{)}$	$K \text{ (J m}^{-1}\text{s}^{-1}\text{°C}^{-1}\text{)}$
rame	$9.2 \cdot 10^{-2}$	$3.85 \cdot 10^2$
ferro e acciaio	$1.1 \cdot 10^{-3}$	4.60
ghiaccio	$5.2 \cdot 10^{-4}$	2.17
vetro	$2.0 \cdot 10^{-4}$	$8.40 \cdot 10^{-1}$
acqua	$1.4 \cdot 10^{-4}$	$5.85 \cdot 10^{-1}$
pelle (secca)	$0.6 \cdot 10^{-4}$	$2.51 \cdot 10^{-1}$
neve	$0.5 \cdot 10^{-4}$	$2.10 \cdot 10^{-1}$
legno	$0.3 \cdot 10^{-4}$	$1.25 \cdot 10^{-1}$
sughero	$0.1 \cdot 10^{-4}$	$0.42 \cdot 10^{-1}$
polistirolo	$9.5 \cdot 10^{-6}$	$4.00 \cdot 10^{-2}$
lana di vetro	$9.3 \cdot 10^{-6}$	$3.89 \cdot 10^{-2}$
aria	$5.5 \cdot 10^{-6}$	$2.30 \cdot 10^{-2}$