

# *Termologia e Termodinamica (B)*

Corso di Fisica  
A.A. 2024-2025



Fisica (BIO+FARM), A.A. 2024-2025  
Prof. Nicola Cavallo

1

## Sommario

- Introduzione alla Teoria cinetica dei gas
- Definizione di gas
- Concetto di “*gas ideale*” o “*gas perfetto*”
- Leggi dei gas perfetti
  - Legge di Boyle
  - 1° Legge di Gay-Lussac
  - 2° Legge di Gay-Lussac
  - Legge dei gas perfetti (ideali)
- Trasformazioni isoterme, a volume e pressione costanti
- Teoria cinetica dei gas
  - Relazione tra pressione e velocità delle molecole
  - Energia cinetica traslazionale
  - Concetto di Libero Cammino Medio
  - Distribuzione delle velocità



Fisica (BIO+FARM), A.A. 2024-2025  
Prof. Nicola Cavallo

4

## Sommario

- Ordine e disordine
  - Trasformazioni, invecchiamento e disordine
  - Microsistema e Macrosistema
  - Reversibilità e Irreversibilità
  - Disordine e Probabilità
- Concetto di Entropia
  - Variazione di Entropia



## Teoria cinetica dei gas



## Fisica dei gas

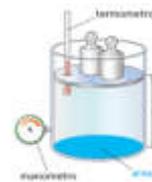
- *Cos'è un gas?*

- Un gas è costituito di atomi - singoli o legati in molecole - che
  - riempiono il volume in cui sono confinati ed
  - esercitano una pressione sulle pareti del recipiente che li confina.



## $V, p, T$

- Lo studio di un gas necessita il racchiuderlo in un contenitore stagno ed isolato.



- Lo stato di un gas è descritto da quattro grandezze:  $m, V, p, T$
- Tutte le variabili  $V, p, T$  (volume, pressione e temperatura) associate al gas sono conseguenza del moto che anima i suoi atomi:
  - il **volume** consegue alla libertà che essi hanno di distribuirsi ovunque entro il contenitore,
  - la **pressione** è causata dagli urti cui essi incorrono contro le pareti,
  - la **temperatura** è legata all'energia cinetica che essi posseggono.
- La **teoria cinetica dei gas** tratta della relazione che intercorre tra il moto degli atomi e il volume, la pressione e la temperatura del gas.



## Il Sistema Internazionale delle unità di misura

- Il S.I. è costituito da 7 grandezze fondamentali (definite da un'apposita commissione nel 1971)

Grandezza	Nome	Simbolo	Definizione
lunghezza	metro	m	"...la lunghezza è la distanza percorsa dalla luce nel vuoto in $1/299792458$ di secondo" (1983)
massa	kilogrammo	kg	"...questo prototipo (un particolare cilindro di platino-iridio) potrà d'ora in poi essere considerato l'unità di massa"
tempo	secondo	s	"...la durata di 9 192 631 770 periodi della radiazione corrispondente alla transizione tra i due livelli iperfini dello stato fondamentale dell'atomo di cesio 133" (1967)
corrente elettrica	ampere	A	"...quella corrente costante che, passando in due conduttori paralleli rettilinei infinitamente lunghi, di sezione circolare trascurabile, posti a 1 m di distanza nel vuoto, produce tra i due conduttori una forza di $2 \cdot 10^{-7}$ N per metro di lunghezza" (1946)
temperatura termodinamica	kelvin	K	"...la frazione $1/273,16$ della temperatura termodinamica del punto triplo dell'acqua" (1967)
quantità di sostanza	mole	mol	"...la quantità di sostanza di un sistema che contiene tante entità elementari quanti sono gli atomi contenuti in 0,012 kg di carbonio $^{12}$ " (1971)
intensità luminosa	candela	cd	"...l'intensità luminosa, in una data direzione, di una sorgente che emette una radiazione monocromatica di frequenza $540 \cdot 10^{12}$ Hz e la cui intensità energetica in tale direzione è di $(1/683)$ W/m $^2$ " (1979)



## Concetto di mole

- Nel considerare le molecole di un gas, è necessario confrontare quantità che abbiano lo stesso numero di molecole.
- DEF. **Mole**: Una mole è la quantità di sostanza che contiene un numero di Avogadro di particelle elementari, atomi o molecole.

- In una mole di gas ci sono  $N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

*Numero di Avogadro*



## Concetto di mole

- Il numero di moli di un campione può essere ottenuto così:

$$n = \frac{N}{N_A} = \frac{M_{CAMPIONE}}{M_{MOLARE}} = \frac{M_{CAMPIONE}}{mN_A}$$

- Dove
  - $N$  = numero di molecole del campione
  - $N_A$  = Numero di Avogadro
  - $M_{CAMPIONE}$  = massa del campione
  - $M_{MOLARE}$  = massa molare (massa di 1 mole)
  - $m$  = massa della molecola



## Gas perfetti



## Concetto di gas perfetto

- Per trattare le **proprietà macroscopiche di un gas** ( $T, p, V$ ), riferendosi al comportamento delle molecole che lo compongono, è necessario riferirsi al concetto di **gas perfetto** (o ideale).
- Sperimentalmente si è osservato che, se racchiudiamo una mole di differenti gas in recipienti di volume identico ed alla stessa temperatura, la misura delle loro pressioni dà circa lo stesso valore.
- Riducendo la densità del gas, le differenze nelle pressioni misurate tendono a scomparire.
- Ulteriori esperimenti mostrano che, a densità sufficientemente basse, tutti i gas reali tendono a obbedire alla stessa relazione.



## Modello di gas “perfetto”

- Partiamo da un modello di base chiamato “**gas perfetto**” (o *ideale*):
  - la proprietà di un gas perfetto sono più semplici di quelle di qualunque gas reale,
  - le proprietà dei gas reali si avvicinano a quelle del gas perfetto in un'ampia gamma di condizioni.
- Potremmo, quindi, considerare i *gas reali* assimilabili a *gas perfetti* a
  - *pressione bassa e*
  - *temperatura elevata.*



## Modello di gas “perfetto”: ipotesi

- Da un punto di vista microscopico, definiamo un gas perfetto facendo le ipotesi che seguono:
  - **1) Un gas consiste di particelle chiamate molecole.**
    - A seconda del particolare gas considerato, ciascuna molecola consisterà di un atomo o di un gruppo di atomi.
    - Se il gas è un elemento puro o un composto in uno stato stabile tutte le molecole sono considerate identiche.
  - **2) Le molecole sono in moto continuo e casuale.**
    - Le molecole obbediscono alle leggi del moto di Newton.
    - Le molecole di un gas si muovono in tutte le direzioni e con varie velocità.
    - Nel trattare le proprietà del moto, supponiamo che la meccanica Newtoniana sia valida a livello microscopico.



## Modello di gas “perfetto”: ipotesi

- **3) Il numero totale di molecole è grande.**
  - La direzione e la velocità del moto di una qualsiasi molecola può cambiare bruscamente per l'urto con la parete o un'altra molecola.
  - Il percorso tra successive collisioni risulterà a zigzag.
  - Poiché vi sono tantissime molecole supponiamo che il gran numero di urti mantenga inalterata la distribuzione delle velocità molecolari e la casualità del moto.
- **4) Il volume proprio delle molecole è una frazione trascurabile del volume occupato dal gas.**
  - Anche se abbiamo molte molecole, esse sono estremamente piccole.
  - la massa volumica (densità) di un gas è gran lunga minore di quella di un liquido o di un solido.
    - ES. l'acqua allo stato di vapore (100°) occupa un volume pari a circa 1700 volte quello occupato dal liquido .
  - La distanza intermolecolare in un gas è pari a molti diametri molecolari.
  - Le molecole possono, quindi, essere approssimate come punti geometrici con massa  $m$ .



## Modello di gas “perfetto”: ipotesi

- 5) **Sulle molecole non agisce alcuna forza apprezzabile.**
  - Nell'intervallo tra due urti, una molecola si muove con velocità uniforme in linea retta.
  - Supponiamo che il campo d'azione delle forze molecolari sia confrontabile con le dimensioni molecolari.
- 6) **Gli urti sono perfettamente elastici e di durata trascurabile.**
  - Negli urti l'energia cinetica è conservata.
  - Negli urti la quantità di moto è conservata.
  - Poiché la durata dell'urto è trascurabile in confronto al tempo trascorso dalla molecola tra due collisioni successive, l'energia cinetica convertita in energia potenziale di deformazione durante l'urto è di nuovo disponibile come energia cinetica in un tempo così breve che possiamo ignorare completamente questo scambio.



## Modello di gas “perfetto”: ipotesi

- Chiameremo pertanto *gas perfetto* o *ideale* un gas che si possa identificare con il modello ideale descritto sopra, oppure, più semplicemente, un gas che obbedisce rigorosamente alle equazioni dei gas perfetti.
- L'approssimazione con cui i gas reali obbediscono alle leggi dei gas perfetti è tanto migliore, quanto più il gas reale è lontano dalle condizioni di liquefazione.



# Evidenze sperimentali

*Legge di Boyle*

*1<sup>a</sup> Legge di Gay-Lussac*

*2<sup>a</sup> Legge di Gay-Lussac*

*Legge dei gas perfetti*



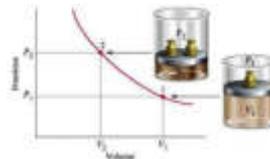
## Legge di Boyle

- Sperimentalmente si può mostrare che, a densità sufficientemente basse, tutti i **gas perfetti** tendono a obbedire alla relazione:

$$pV = \text{cost}$$

↑  
volume del gas  
↑  
pressione assoluta

*Legge di Boyle*



- Valida a parità di altre condizioni:
  - numero di moli
  - temperatura



Boyle's Law



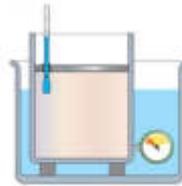
Boyle's Law

*Increased volume = Lower pressure*



## Esercizio

- Una certa quantità di azoto (N), alla pressione di  $2.0 \text{ atm}$ , occupa un volume di  $0.8 \text{ l}$ . Quale sarebbe il volume occupato dal gas se la pressione fosse portata a  $5.0 \text{ atm}$ , mantenendo costante la temperatura?



SOLUZIONE

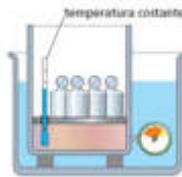
- Partendo dalla relazione fornita dalla Legge di Boyle, possiamo scrivere

$$pV = \text{cost} \rightarrow p_i V_i = p_f V_f$$

- Dal punto di vista dimensionale, in questo specifico caso, non c'è bisogno di convertire le unità di misura nel S.I.*

$$p_i V_i = p_f V_f = 2.0_{\text{atm}} \times 0.8_l = 5.0_{\text{atm}} \times V_f$$

$$V_f = \frac{2.0_{\text{atm}} \times 0.8_l}{5.0_{\text{atm}}} = 0.32 \text{ l}$$



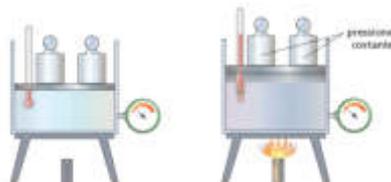
## 1ª Legge di Gay-Lussac

- Se un gas viene riscaldato a *pressione costante*, il volume del gas a  $T \text{ °C}$  è legato al volume del gas a  $T=0 \text{ °C}$  dalla relazione:

$$V_T = V_0(1 + \alpha T) \quad \text{1ª Legge di Gay-Lussac}$$

volume del gas  
a  $T=0 \text{ °C}$

costante



- Valida a parità di altre condizioni:
  - pressione
  - numero di moli



## 2<sup>a</sup> Legge di Gay-Lussac

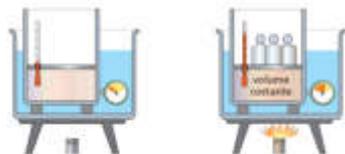
- Se un gas viene riscaldato a *volume costante*, la pressione a  $T$  °C è legata alla pressione a  $T=0$  °C dalla relazione:

$$p_T = p_0(1 + \beta T)$$

**2<sup>a</sup> Legge di Gay-Lussac**

pressione del gas  
a  $T=0$  °C

costante



- Valida a parità di altre condizioni:
  - numero di moli
  - volume



Fisica (BIO+FARM), A.A. 2024-2025  
Prof. Nicola Cavallo

37

## Trasformazioni termodinamiche per i gas perfetti

- Dalle tre relazioni:

$$pV = cost$$

**Legge di Boyle**

$$V_T = V_0(1 + \alpha T)$$

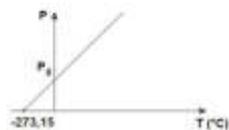
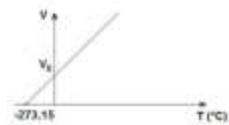
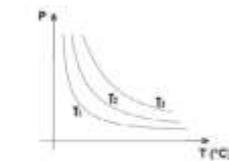
**1<sup>a</sup> Legge di Gay-Lussac**

$$p_T = p_0(1 + \beta T)$$

**2<sup>a</sup> Legge di Gay-Lussac**

- Si può dimostrare che:

$$\alpha = \beta = \frac{1}{273^\circ C}$$



Fisica (BIO+FARM), A.A. 2024-2025  
Prof. Nicola Cavallo

39

## Unità di misura

- **Legge di Boyle**

$$pV = p_0V_0$$

pressione finale (Pa)      pressione iniziale (Pa)  
volume finale (m<sup>3</sup>)      volume iniziale (m<sup>3</sup>)

- **1<sup>a</sup> Legge di Gay-Lussac**

$$V = V_0(1 + \alpha t)$$

volume (m<sup>3</sup>) alla temperatura t      temperatura (°C)  
volume (m<sup>3</sup>) alla temperatura di 0 °C      coefficiente di dilatazione volumica (°C<sup>-1</sup>)

$$\alpha = \beta = \frac{1}{273^\circ\text{C}}$$

- **2<sup>a</sup> Legge di Gay-Lussac**

$$p = p_0(1 + \alpha t)$$

pressione (Pa) a temperatura t      coefficiente di dilatazione volumica (°C<sup>-1</sup>)  
pressione (Pa) a 0 °C      temperatura (°C)



## Legge dei gas perfetti



## Legge dei gas perfetti

- Si può dimostrare che queste tre evidenze sperimentali possono essere combinate fra di loro, in modo tale da avere un'unica equazione che descriva compiutamente il comportamento meccanico e termico (quindi termodinamico) del sistema.
- Sperimentalmente si può mostrare che, a densità sufficientemente basse, tutti i gas reali tendono a obbedire alla relazione:

$$pV = nRT$$

**Legge dei gas perfetti**

$\uparrow$  costante dei gas  $R = 8.31 \frac{J}{(mol \cdot K)}$   
 $\uparrow$  pressione assoluta

- Nella pratica si definisce gas quasi perfetto un gas che verifica questa legge.



## Legge dei gas perfetti

- Introducendo la Costante di Boltzmann:

$$k = \frac{R}{N_A} = \frac{8.31 \left[ \frac{J}{mol \cdot K} \right]}{6.02 \times 10^{23} \left[ \frac{1}{mol} \right]} = 1.38 \times 10^{-23} \frac{J}{K}$$

$n = \frac{N}{N_A} \rightarrow nR = Nk$

$pV = nRT \rightarrow pV = NkT$   
*forma differente della legge*



## Impiego della legge per i gas ideali

- L'utilizzo della legge per i gas perfetti consente di dedurre in modo semplice molte proprietà di un gas ideale.
- Anche se in natura i gas reali non si comportano esattamente come gas ideali, essi si avvicinano allo stato ideale a densità sufficientemente basse (in condizioni nelle quali le loro molecole sono abbastanza distanziate).



## Effetti della pressione atmosferica



## Effetti della pressione relativa



Fisica (BIO+FARM), A.A. 2024-2025  
Prof. Nicola Cavallo

51

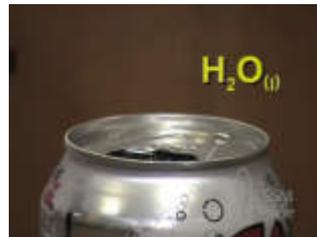
## Effetti della pressione atmosferica



Fisica (BIO+FARM), A.A. 2024-2025  
Prof. Nicola Cavallo

52

## Effetti della pressione atmosferica



Fisica (BIO+FARM), A.A. 2024-2025  
Prof. Nicola Cavallo

53

## Effetti della pressione atmosferica



Fisica (BIO+FARM), A.A. 2024-2025  
Prof. Nicola Cavallo

54

## Esempio: la cisterna

- In un tardo pomeriggio gli operai addetti cominciarono la pulizia interna a getto di vapore di questo carro cisterna. Giunti a metà, verso sera sospesero il lavoro e richiusero il vagone sigillandolo per bene con l'intenzione di terminare l'opera il mattino seguente. All'indomani rimasero sconcertati nel ritrovarlo come si vede nella foto. Sembrava che notte tempo ci avesse camminato sopra un gigante, schiacciandolo come fosse di cartone malgrado il suo involucro fosse invece di acciaio spesso e ben resistente.



## Esempio: la cisterna

- L'equazione

$$pV = nRT$$

spiega che cosa successe al carro cisterna.

- Durante la pulizia l'interno della cisterna fu riempito di vapore ad altissima temperatura, come un gas fatto di molecole d'acqua e, successivamente furono chiusi tutti i boccaporti.
- Fino a quel momento la pressione interna era uguale alla pressione atmosferica esterna dato che il lavoro era stato svolto a portelloni aperti.



## Esempio: la cisterna

- Raffreddandosi durante la notte, si raffreddò anche il vapore contenuto e parte di esso si condensò in acqua facendo diminuire il numero  $N$  di molecole di gas all'interno mentre diminuiva anche  $T$ .
  - il termine  $nRT$  continuava a diminuire, mentre
  - nel termine  $pV$ , poiché  $V=cost$ , la pressione  $p$  diminuiva.
- Nel momento in cui la pressione interna divenne inferiore alla pressione atmosferica le pareti furono schiacciate.



## Lavoro di un gas ideale

*Lavoro di un gas ideale a  $T=cost$*

*Lavoro di un gas ideale a  $T$  non costante*

*Lavoro di un gas ideale a  $V=cost$*

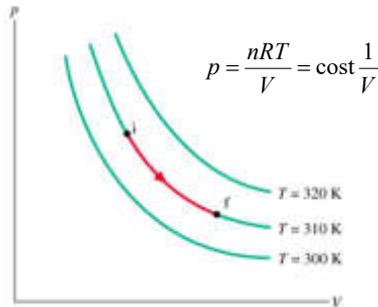
*Lavoro di un gas ideale a  $p=cost$*



## Lavoro di un gas ideale a $T=cost$

### Espansione isoterma

- Supponiamo di far espandere un gas da  $V_i$  e  $V_f$  mantenendo la temperatura costante.



## Lavoro di un gas ideale a $T=cost$

### Espansione isoterma

- Il lavoro svolto da un gas perfetto durante l'espansione isoterma è

$$L = \int_{V_i}^{V_f} p dV$$

In questo caso, conosciamo come la pressione  $p(V)$  sia funzione di  $V$

$$p = \frac{nRT}{V}$$

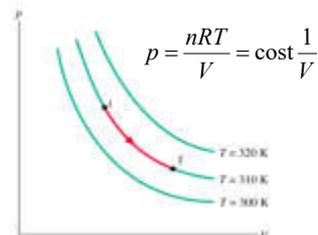
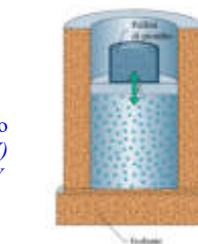
$$L = \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} dV$$

- se  $T$  è costante:

$$L = nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{1}{V} dV = nRT [\ln V]_{V_i}^{V_f} = nRT \ln V_f - \ln V_i$$

$$L = nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

*trasformazione isoterma di un gas perfetto*



## Lavoro di un gas ideale a $T=cost$

### Espansione ( $L > 0$ ):

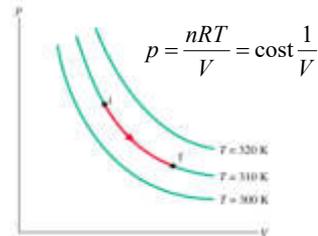
- Per un'espansione,  $V_f > V_i$  per definizione;
- quindi il rapporto  $V_f/V_i$  nell'equazione è maggiore dell'unità.
- Il logaritmo di una quantità maggiore di 1 è positivo,
- e così il lavoro  $L$  svolto da un gas ideale durante un'espansione isoterma è positivo, come ci si aspetta.



$$L = nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

### Compressione ( $L < 0$ ):

- Per una compressione, abbiamo  $V_f < V_i$ ,
- il rapporto dei volumi nell'equazione  $V_f/V_i$  è inferiore all'unità.
- In questa equazione il logaritmo è negativo
- e quindi il lavoro  $L$  è negativo



## Lavoro di un gas ideale a $T$ non costante

### Trasformazione generica

- Nel calcolo del lavoro, se la temperatura non è costante non possiamo portarla fuori dal segno di integrale ed il calcolo non risulta semplice.

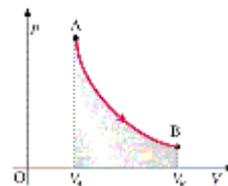
$$L = \int_{V_i}^{V_f} p dV \quad \begin{array}{l} \text{In questo caso, conosciamo} \\ \text{come la pressione } p(V) \\ \text{sia funzione di } V \end{array}$$

$$p = \frac{nRT}{V}$$

$$L = \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} dV$$

- ma  $T$  non è costante:

$$L = nR \int_{V_i}^{V_f} \frac{T}{V} dV \quad \text{trasformazione generica di un gas perfetto}$$

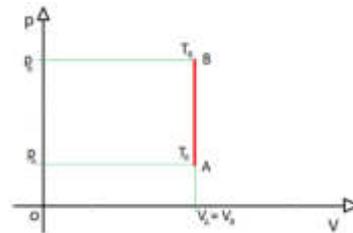


## Lavoro di un gas ideale a $V=\text{cost}$

### Trasformazione isocòra

- Se il volume è costante,  $V_f = V_i$   
ed il calcolo del lavoro è semplice:

$$L = \int_{V_i}^{V_f} p dV = 0 \quad \text{trasformazione a volume costante} \\ \text{gas perfetto}$$

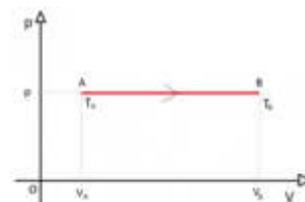


## Lavoro di un gas ideale a $p=\text{cost}$

### Trasformazione isobara

- Se la pressione è costante,  $p_f = p_i$   
ed il calcolo del lavoro è semplice:

$$L = \int_{V_i}^{V_f} p dV = p \int_{V_i}^{V_f} dV = p(V_f - V_i) = p\Delta V \quad \text{trasformazione a pressione costante} \\ \text{gas perfetto}$$



## Problema svolto 19.1

### Problema svolto 19.1

Un cilindro contiene 12 L di ossigeno alla temperatura di 20 °C e alla pressione di 15 bar. La temperatura viene portata a 35 °C e il volume ridotto a 8.5 L. Qual è la pressione finale del gas? Supponete che il gas sia ideale.

**SOLUZIONE:** Il gas è ideale, e quindi, questa è l'idea chiave, tutte le variabili date sono legate dalla legge dei gas perfetti, sia allo stato iniziale sia allo stato finale. Dall'equazione 19.5 possiamo scrivere

$$nR = \frac{p_i V_i}{T_i} = \frac{p_f V_f}{T_f}$$

Risolviendo rispetto a  $p_f$  si ha

$$p_f = \frac{p_i T_f V_i}{T_i V_f}$$

Non occorre convertire le unità di volume e pressione in  $m^3$  e Pa, poiché nel calcolo questi fattori di conversione si elidrebbero. Non altrettanto succede con le temperature, la cui conversione di unità richiede anche un termine additivo. Pertanto, prima di sostituire i numeri, dobbiamo essere certi di esprimere le temperature nella scala Kelvin. Quindi:

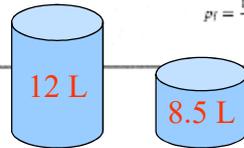
$$T_i = (273 + 20) \text{ K} = 293 \text{ K}$$

e

$$T_f = (273 + 35) \text{ K} = 308 \text{ K}$$

Inserendo i dati ottenuti nell'equazione 19.17 si ha

$$p_f = \frac{(15 \text{ bar})(308 \text{ K})(12 \text{ L})}{(293 \text{ K})(8.5 \text{ L})} = 22 \text{ bar}$$



$$p_i = 15 \text{ bar}$$

$$T_i = 20^\circ$$

$$p_f = X \text{ bar}$$

$$T_f = 35^\circ$$



## Problema svolto 19.2

### Problema svolto 19.2

Una mole di ossigeno (supponete che sia un gas ideale) si espande a temperatura costante  $T$  di 310 K da un volume iniziale  $V_i$  di 12 L a un volume finale  $V_f$  di 19 L. Quanto lavoro svolge il gas in espansione?

**SOLUZIONE:** Questa è la idea chiave: il lavoro di solito si trova integrando la pressione rispetto al volume del gas, come nell'equazione 19.11. Grazie al fatto che qui il gas è ideale e l'espansione è isoterma, sappiamo già che l'integrazione porta all'equazione 19.14, da cui abbiamo

$$L = nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

$$= (1 \text{ mol})(8.31 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}))(310 \text{ K}) \ln \frac{19 \text{ L}}{12 \text{ L}} =$$

$$= 1180 \text{ J}$$

L'espansione è rappresentata nel diagramma  $p$ - $V$  della figura 19.2. Il lavoro svolto dal gas durante l'espansione è rappresentato dall'area color giallo sottesa dall'isoterma tra i punti iniziale e finale.

Si può dimostrare che invertendo il processo, e cioè comprimendo il gas da 19 L a 12 L, il lavoro compiuto dal gas sarebbe di  $-1180 \text{ J}$ . Un agente esterno deve compiere in questo caso 1180 J di lavoro sul gas per comprimerlo.

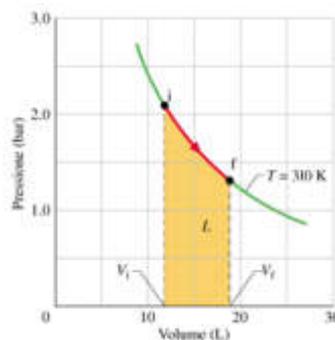


Figura 19.2 Problema svolto 19.2. L'area in giallo rappresenta il lavoro compiuto da 1 mol di ossigeno in espansione tra  $V_i$  e  $V_f$  a temperatura costante  $T$  di 310 K.



# Effetto della temperatura

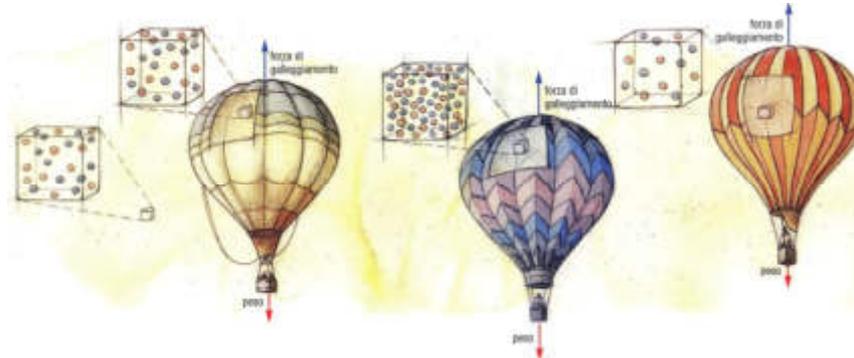


## Quale differenza

- La Temperatura influenza anche la pressione



## Mongolfiera



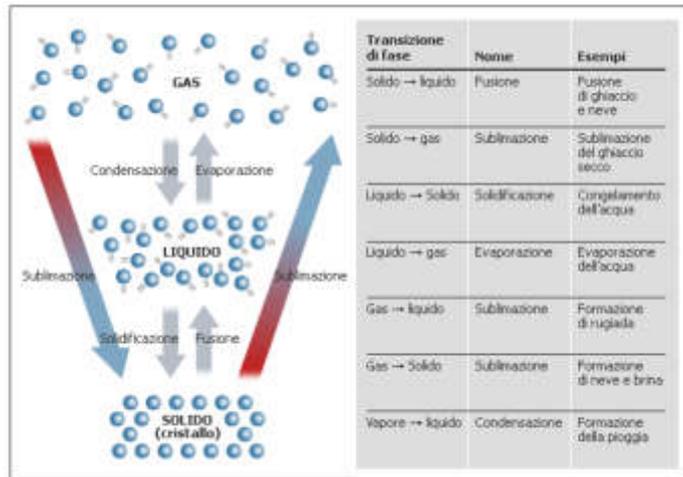
- Un pallone pieno di un gas con le stesse caratteristiche dell'aria in cui è immerso riceve una spinta di galleggiamento verso l'alto che ne equilibra il peso.
- Un pallone con aria più fredda e concentrata tende a scendere
- Un pallone con aria più calda e rarefatta tende a salire.
- *Lo stesso accadrebbe se, invece di aria, il pallone contenesse un gas più pesante (anidride carbonica) o più leggero (elio) dell'aria*



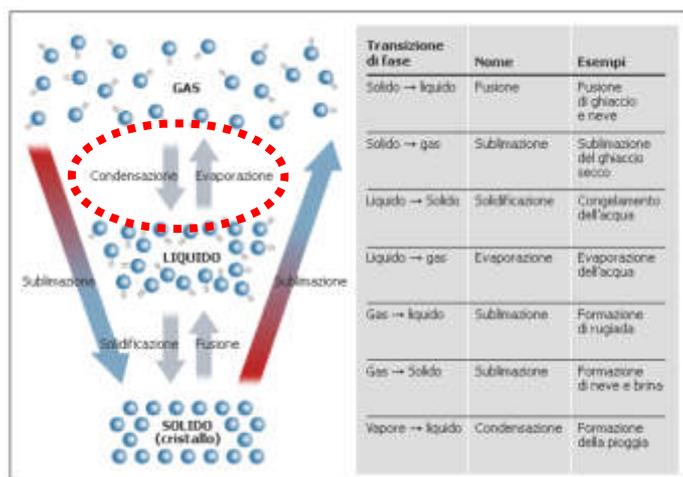
## Transizioni di fase



## Transizione di fase

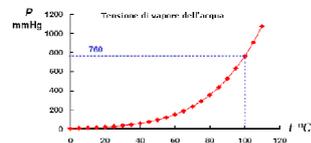
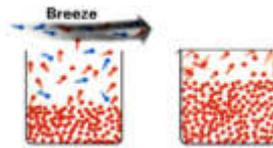
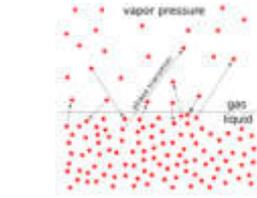


## Transizione di fase



## Evaporazione/condensazione

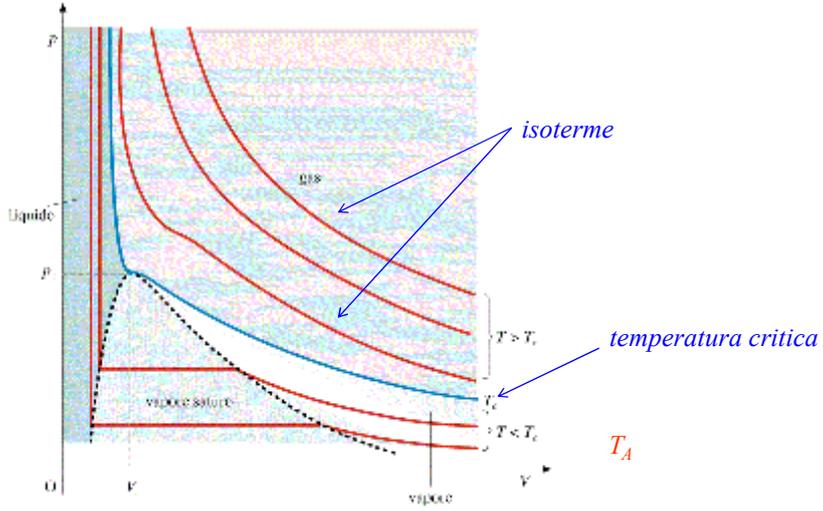
- DEF: **Tensione di vapore** di un liquido (per una certa temperatura fissata) è la pressione che esercita il vapore in equilibrio con la fase liquida (si chiama Vapore saturo)
- In questo stato di equilibrio (*vapore saturo-liquido*) **NON** si ha evaporazione;
- Se il vapore del liquido viene continuamente allontanato dalla superficie libera del liquido (es. evaporazione di un liquido in aria) il liquido continua ad evaporare con una velocità che dipende dalla differenza tra la tensione di vapore del liquido e la pressione esterna.
- La tensione di vapore è una funzione crescente della temperatura.



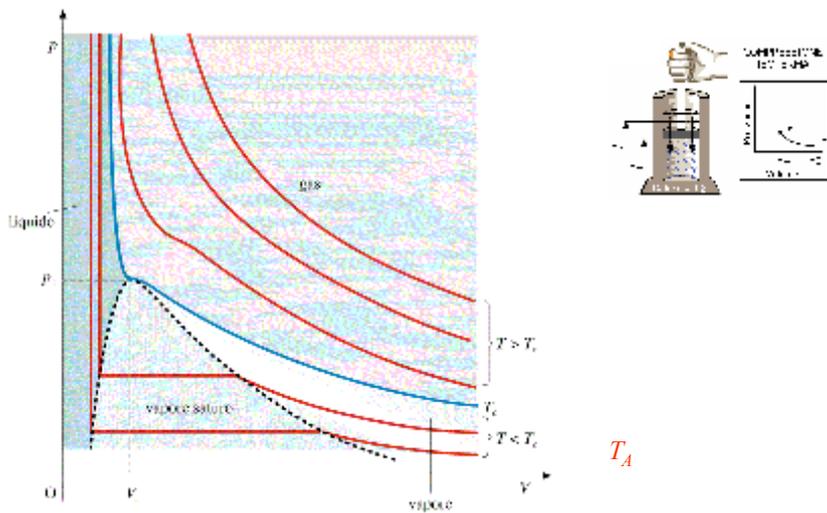
## Gas reali



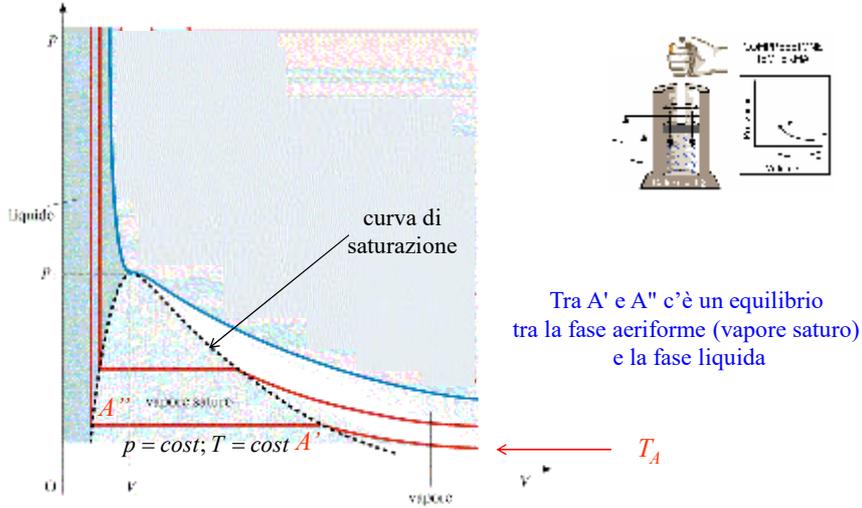
# Gas reali



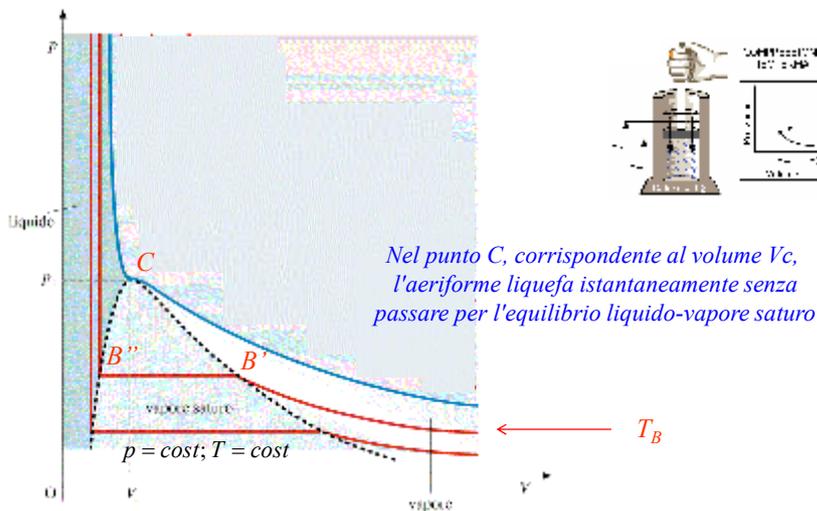
# Gas reali



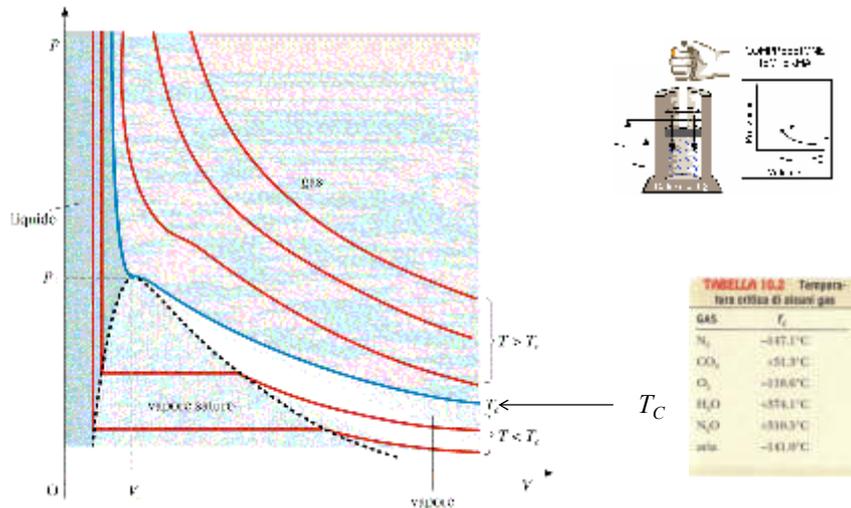
## Gas reali: caso della liquefazione



## Gas reali: caso della liquefazione



## Gas reali: caso della liquefazione



## Equazione di Van der Waals

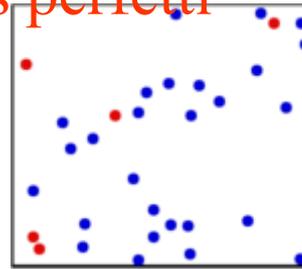
- Poiché l'equazione per i gas perfetti  $pV=nRT$  non vale più per un gas reale, occorre sostituirla con un'altra relazione, a questo punto ricavata empiricamente da Van der Waals:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad \text{Per una mole di gas}$$

- Dove, a differenza delle ipotesi assunte nel modello del gas perfetto, i coefficienti  $a$  e  $b$  tengono conto del fatto che:
  - le molecole interagiscono fra di loro
  - le molecole hanno una dimensione propria



# Teoria cinetica dei gas perfetti



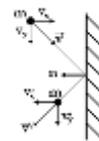
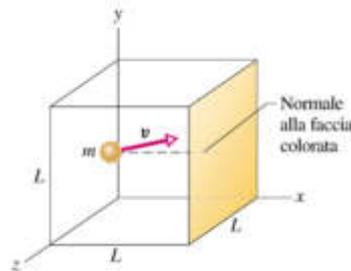
## Teoria cinetica dei gas: assunzioni

- Le molecole di cui sono composti i gas sono considerate come punti materiali e, quindi, il volume occupato dalle molecole è trascurabile rispetto al volume occupato dal gas.
- Il numero delle molecole è grande cosicché si possano usare metodi statistici.
- Le molecole si muovono velocemente in linea retta.
- L'interazione tra le molecole è trascurabile, eccetto durante l'urto tra di loro che avviene in maniera impulsiva. Esse, quindi, non si attraggono o respingono.
- Le molecole sono in costante moto casuale (e caotico).
- Le molecole collidono tra loro e con le pareti del recipiente con urti perfettamente elastici.
- La pressione è dovuta agli urti delle molecole sulle pareti del contenitore.
- Gli effetti relativistici e quantistici sono trascurabili.



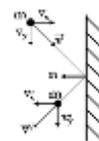
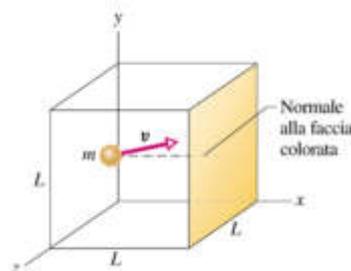
## Relazione tra $p$ e velocità delle molecole

- Consideriamo  $n$  moli di gas racchiuse in un cubo ( $N=nN_A$ ).
- Cerchiamo la relazione che sussiste tra la *pressione* esercitata dal gas sulle pareti e le *velocità* delle molecole (d'ora in poi *particelle*).
- Le *particelle* interagiscono solo quanto sono a contatto tra loro.
- Supponiamo, *in prima approssimazione*, che ciò non avvenga mai e che, quindi, il moto di ciascuna *particelle* sia indipendente da ogni altra.



## Relazione tra $p$ e velocità delle molecole

- Le *particelle* nella scatola si muovono in tutte le direzioni e con velocità diverse, sbattendo l'una contro l'altra e rimbalzando dalle pareti della scatola.
  - Trascuriamo (per il momento) le collisioni tra le *particelle*.
  - Consideriamo solo le collisioni elastiche con le pareti.
  - Consideriamo una singola *particella*.



## Relazione tra p e velocità delle molecole

- Nella collisione elastica (il modulo della velocità non varia) la variazione di quantità di moto è:

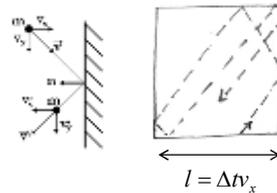
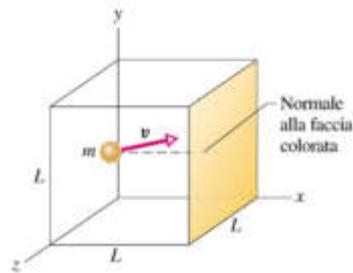
$$\Delta p_x = (-mv_x) - (mv_x) = -2mv_x$$

- La *particella* colpirà più volte la stessa parete con un intervallo temporale



- Trasmettendo alla parete una quantità di moto

$$\frac{\Delta p_x}{\Delta t} = \frac{2mv_x}{2l/v_x} = \frac{mv_x^2}{l}$$



## Relazione tra p e velocità delle molecole

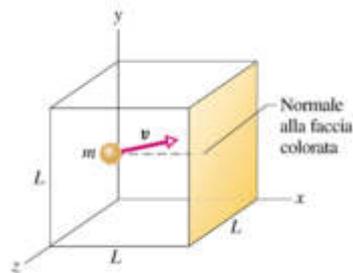
- La forza totale (2° legge di Newton) esercitata sulla parete è

$$\vec{F}_{NET} = \frac{d\vec{p}}{dt}$$

- Poiché non conosciamo il brevissimo intervallo di tempo impiegato dall'urto della singola particella, non siamo in grado di valutarne la forza.
- Possiamo, però, considerare la forza media

$$\langle F \rangle = \frac{\langle m\vec{v} \rangle}{\Delta t} = \frac{\Delta p_x}{\Delta t} = \frac{2mv_x}{2l/v_x} = \frac{mv_x^2}{l}$$

$$pressione = \frac{forza}{area} = \frac{\langle F_x \rangle}{l^2} = \frac{mv_x^2}{l^3} = \frac{mv_x^2}{V} \quad \text{molecola singola}$$



## Relazione tra p e velocità delle molecole

- Calcoliamo la pressione sulla parete di  $N$  particelle ( $N=nN_A$ ).
- Ipotizziamo, quindi, che le particelle siano indipendenti:

- non collidano tra loro
- indipendenza del moto
- ogni particella ha una  $v_x$  diversa

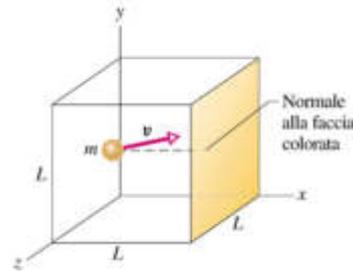
$$p = \sum_{j=1,N} \frac{mv_{xj}^2}{V} = \frac{m}{V} \sum_{j=1,N} v_{xj}^2$$

- non conosciamo  $v_x$  per tutte le molecole ma possiamo considerare il valore medio

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{\sum_{j=1,N} v_{xj}^2}{N} \rightarrow \sum_{j=1,N} v_{xj}^2 = N \langle v_x^2 \rangle$$

$$p = \frac{n m N_A \langle v_x^2 \rangle}{V} = \frac{nM \langle v_x^2 \rangle}{V}$$

$M=nN_A$  è la massa molare del gas



## Relazione tra p e velocità delle molecole

- Per ogni molecola

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$$

- Noi abbiamo bisogno del valor medio

$$\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \rangle$$

- Per un teorema (che non dimostriamo)

$$\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle$$

- Inoltre non c'è motivo per cui non sia

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle \rightarrow \langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle$$

*velocità  
quadratica  
media*

- Per cui:

$$p = \frac{nM \langle v_x^2 \rangle}{V} = \frac{nM \langle v^2 \rangle}{3V}$$



## Relazione tra p e velocità delle particelle

$$p = \frac{nM \langle v^2 \rangle}{3V} = \frac{nMv_{qm}^2}{3V}$$

- L'equazione mette in relazione
  - la **pressione del gas** (una quantità macroscopica) con
  - la **velocità della particelle** (una quantità microscopica)

$$p = \frac{nMv_{qm}^2}{3V} \quad pV = nRT$$

$$v_{qm} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

TABELLA 19.1 Alcune velocità molecolari a temperatura ambiente (T = 300 K)

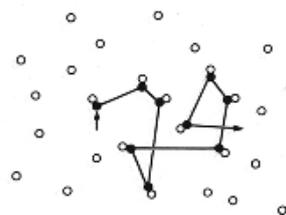
Gas	Massa molare (10 <sup>-3</sup> g/mol)	v <sub>qm</sub> (m/s)
Idrogeno (H <sub>2</sub> )	2,02	1920
Elio (He)	4,0	1370
Vapore acqueo (H <sub>2</sub> O)	18,0	645
Azoto (N <sub>2</sub> )	28,0	517
Ossigeno (O <sub>2</sub> )	32,0	483
Biossido di carbonio (CO <sub>2</sub> )	44,0	412
Biossido di zolfo (SO <sub>2</sub> )	64,1	342

Velocità del suono ~350 m/s  
Velocità pallottola ~800-900 m/s



## Relazione tra p e velocità delle molecole

- La velocità del suono in un gas è strettamente correlata alla velocità quadratica media delle molecole di quel gas.
- Nell'onda acustica la perturbazione è trasmessa da molecola a molecola attraverso collisioni successive.
- L'onda non può, quindi, muoversi a velocità maggiore della velocità «media» delle molecole.



Velocità nell'aria = 343 m/s

TABELLA 19.1 Alcune velocità molecolari a temperatura ambiente (T = 300 K)

Gas	Massa molare (10 <sup>-3</sup> g/mol)	v <sub>qm</sub> (m/s)
Idrogeno (H <sub>2</sub> )	2,02	1920
Elio (He)	4,0	1370
Vapore acqueo (H <sub>2</sub> O)	18,0	645
Azoto (N <sub>2</sub> )	28,0	517
Ossigeno (O <sub>2</sub> )	32,0	483
Biossido di carbonio (CO <sub>2</sub> )	44,0	412
Biossido di zolfo (SO <sub>2</sub> )	64,1	342

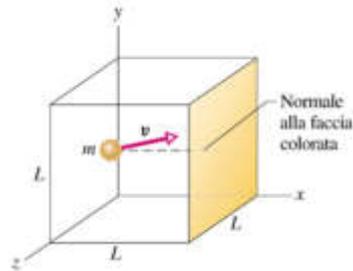
1350 m/s  
1030 m/s  
350 m/s  
330 m/s



## Energia cinetica traslazionale

- Le molecole nella scatola si muovono in tutte le direzioni e con velocità diverse, sbattendo l'una contro l'altra e rimbalzando dalle pareti della scatola.

- Consideriamo (per il momento) le collisioni delle molecole e che la velocità cambi a seguito dell'urto
- Consideriamo solo le collisioni elastiche con le pareti.



## Energia cinetica traslazionale

- la velocità cambia a seguito delle collisioni
- le collisioni sono elastiche
- Energia cinetica traslazionale

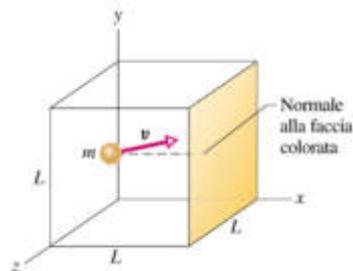
$$K = \frac{1}{2}mv^2$$

- Energia cinetica traslazionale

$$\langle K \rangle = \left\langle \frac{1}{2}mv^2 \right\rangle = \frac{1}{2}m\langle v^2 \rangle = \frac{1}{2}mv_{qm}^2$$

$$v_{qm} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

$$\langle K \rangle = \left( \frac{m}{2} \right) \frac{3RT}{M} = \frac{3RT}{2N_A}$$



$$v_{qm} = \sqrt{\frac{\sum v^2}{N}}$$



## Energia cinetica traslazionale

$$\langle K \rangle = \left( \frac{m}{2} \right) \frac{3RT}{M} = \frac{3RT}{2N_A}$$
$$k = \frac{R}{N_A}$$
$$\langle K \rangle = \frac{3}{2} kT$$

- Alla temperatura  $T$  tutte le molecole dei gas, indipendentemente dalla loro massa, hanno la stessa energia cinetica traslazionale media.
- Nel misurare la temperatura di un gas, misuriamo di fatto l'energia cinetica traslazionale delle sue molecole.



## Libero cammino medio



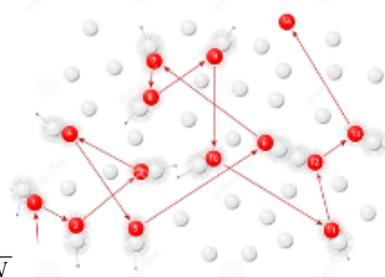
## Concetto di Libero Cammino Medio

- Consideriamo l'urto di una particella con le altre.
- DEF: **Libero Cammino Medio**  $\lambda$  è la distanza che una particella percorre tra una collisione e la successiva (mediata su un numero grande di urti successivi).

$$\lambda = \frac{\text{lunghezza del cammino}}{\text{numero di collisioni}} = \frac{v\Delta t}{\pi d^2 v \Delta t \frac{N}{V}}$$

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 \frac{N}{V}}$$

diametro particella



- Nella figura una sola molecola appare in movimento
- nella realtà tutte le molecole si stanno muovendo

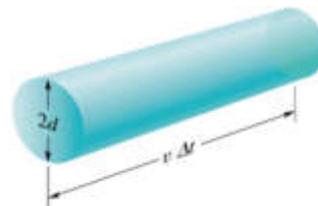
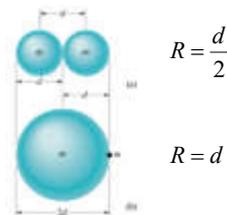


## Concetto di Libero Cammino Medio

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 \frac{N}{V}}$$

Considerazioni

- $\lambda$  è proporzionale al rapporto  $N/V$
- $\lambda$  è inversamente proporzionale alla dimensione delle molecole



## Concetto di Libero Cammino Medio

- *Se le molecole si muovono così rapidamente, come mai il profumo del caffè impiega tanto tempo a raggiungerci in una stanza differente?*
- Ipotesi:
  - le molecole hanno una dimensione,
  - non possiamo trascurare le collisioni fra esse,
  - la probabilità di collisione è finita,
  - maggiori sono le dimensioni e più probabile è l'urto.



## Distribuzione delle velocità molecolari

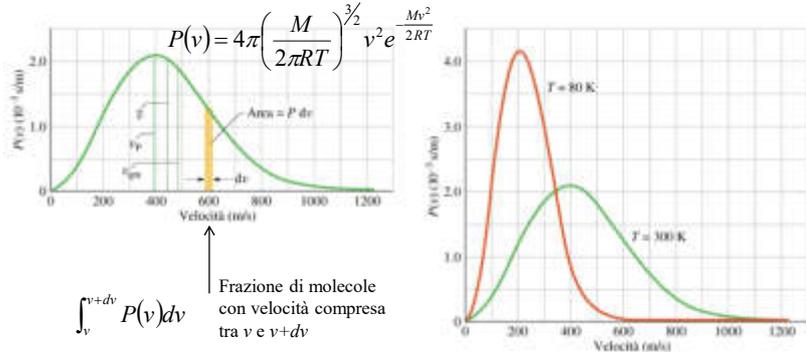
- La velocità quadratica media è una caratteristica complessiva del moto in un gas.
- Per saperne di più possiamo anche considerare la distribuzione delle velocità (Clerk Maxwell 1831-1879):

$$P(v) = 4\pi \left( \frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{Mv^2}{2RT}}$$

- $P(v)$ : funzione di distribuzione della probabilità
- $v$ : velocità molecolare
- $M$ : massa molare
- $T$ : temperatura del gas
- $R$ : costante dei gas



## Distribuzione delle velocità molecolari

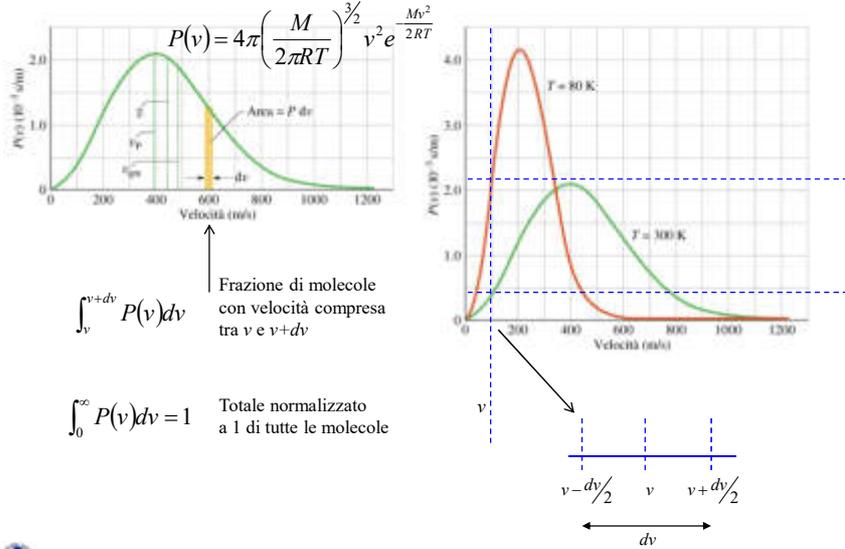


$\int_v^{v+dv} P(v)dv$  Frazione di molecole con velocità compresa tra  $v$  e  $v+dv$

$\int_0^{\infty} P(v)dv = 1$  Totale normalizzato a 1 di tutte le molecole



## Distribuzione delle velocità molecolari

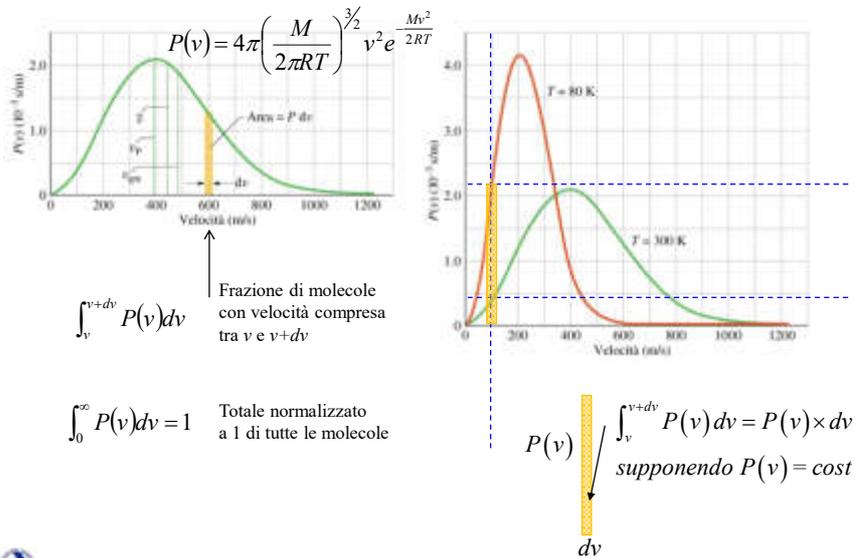


$\int_v^{v+dv} P(v)dv$  Frazione di molecole con velocità compresa tra  $v$  e  $v+dv$

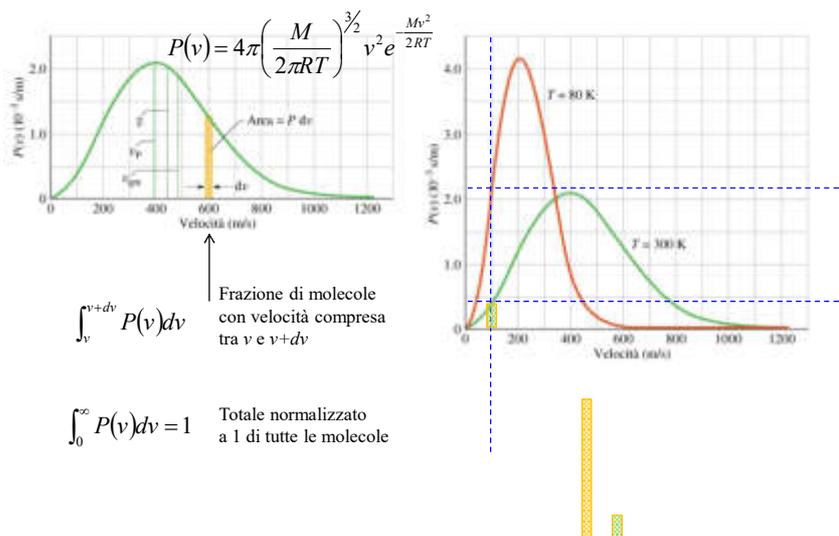
$\int_0^{\infty} P(v)dv = 1$  Totale normalizzato a 1 di tutte le molecole



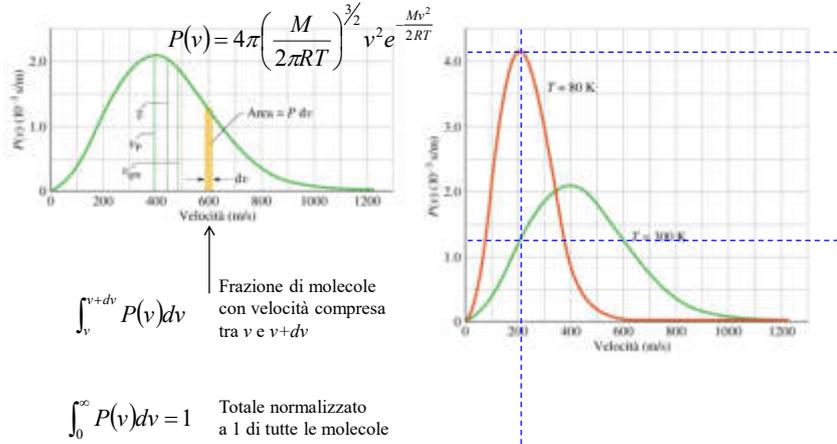
## Distribuzione delle velocità molecolari



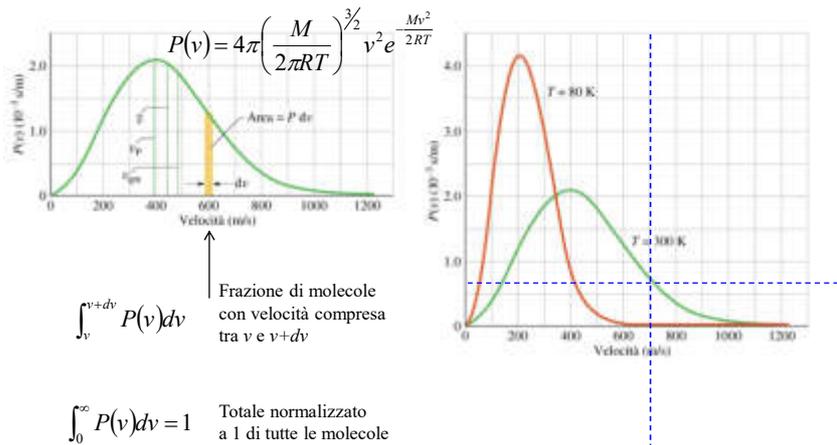
## Distribuzione delle velocità molecolari



## Distribuzione delle velocità molecolari



## Distribuzione delle velocità molecolari



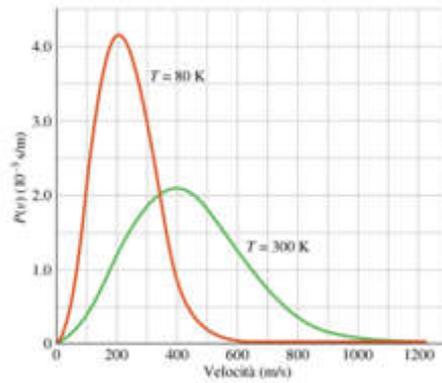
## Come varia $P(v)$ con la Temperatura

$$P(v) = 4\pi \left( \frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{Mv^2}{2RT}}$$

$$p = \frac{nM \langle v^2 \rangle}{3V} = \frac{nM v_{qm}^2}{3V}$$

$$v_{qm} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

$$\langle K \rangle = \frac{3}{2} kT$$



## Ordine e Disordine



## Invecchiamento e disordine

- Il mondo che ci circonda cambia continuamente.
- Gli **esseri animati** si *spostano, nascono, vivono e muoiono*.
- Anche gli **oggetti** più statici e inanimati - un sasso o un grattacielo - cambiano lentamente: vengono corrosi dalla polvere e dal vento, gli spigoli si arrotondano, si deposita la patina del tempo.
- Tutto invecchia: più o meno lentamente, ma inarrestabilmente.
- Assistiamo, quindi, ogni giorno a *fenomeni di trasformazione*.

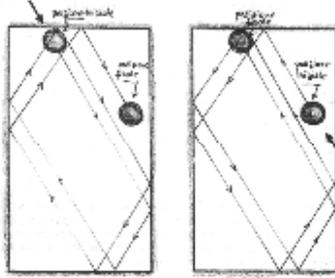


## Verso di scorrimento del tempo

- Se si analizza il comportamento di un **atomo**, o di una **molecola**, si trova che questi sistemi semplici hanno un comportamento che non identifica quale sia il verso in cui scorre il tempo.
- In altri termini, se si facesse una registrazione cinematografica del loro movimento, e se poi il film venisse proiettato alla rovescia cominciando dal fondo, non si troverebbe in esso alcun indizio di questa inversione. Le immagini, pur scorrendo all'incontrario, sarebbero altrettanto plausibili: esse sarebbero perfettamente coerenti con le leggi che descrivono il comportamento di un atomo (o di una molecola) reale.



## Caso di un microsistema

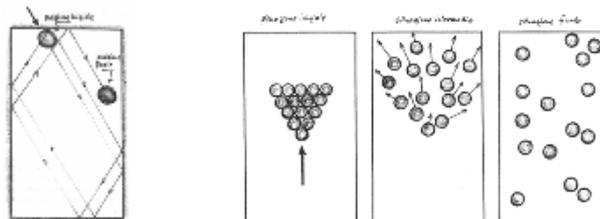


- Le leggi che descrivono il comportamento degli atomi sono indipendenti dal verso di scorrimento del tempo o “*invarianti per inversione temporale*”.
  - (In alcuni fenomeni relativi al comportamento di particelle subnucleari si è trovato indizio di una lievissima violazione di questa legge di invarianza; questa violazione non influenza, tuttavia, i ragionamenti che faremo nel seguito).



## Dalla singola palla a più palle

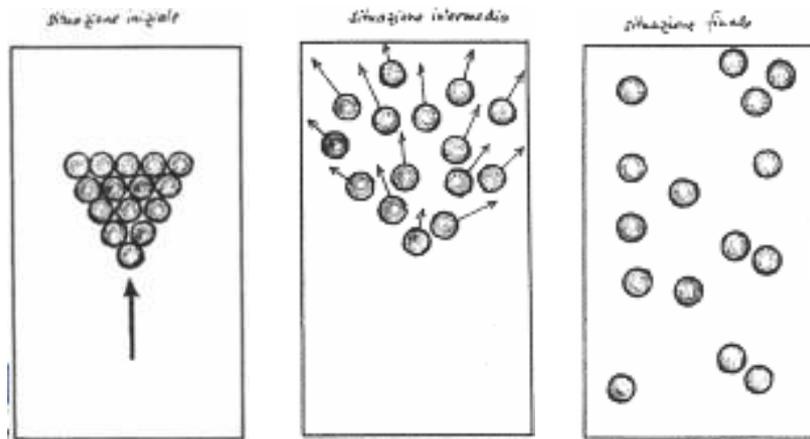
- Nonostante dunque ciascuna palla da biliardo, presa per proprio conto, si muova in modo da rispettare l'invarianza per inversione temporale, quando le consideriamo tutte nel loro insieme abbiamo un sistema che non rispetta questa legge.



- Osservando quindi il movimento di un sistema complesso, possiamo immediatamente giudicare in quale verso scorra il tempo: *ogni sistema complesso tende infatti spontaneamente ad andare verso il disordine*



## Il caso delle 15 palle da biliardo



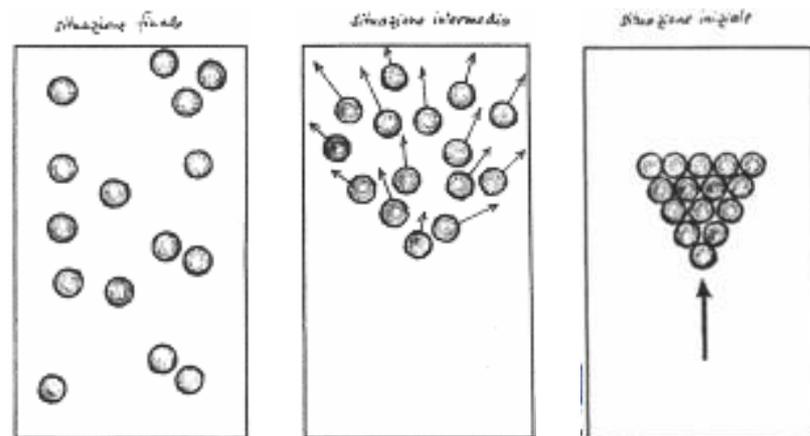
*Qualunque disposizione esse raggiungano sul tavolo, questa rappresenta una configurazione casuale, una fra le infinite possibili situazioni di disordine.*



Fisica (BIO+FARM), A.A. 2024-2025  
Prof. Nicola Cavallo

157

## Il caso delle 15 palle da biliardo



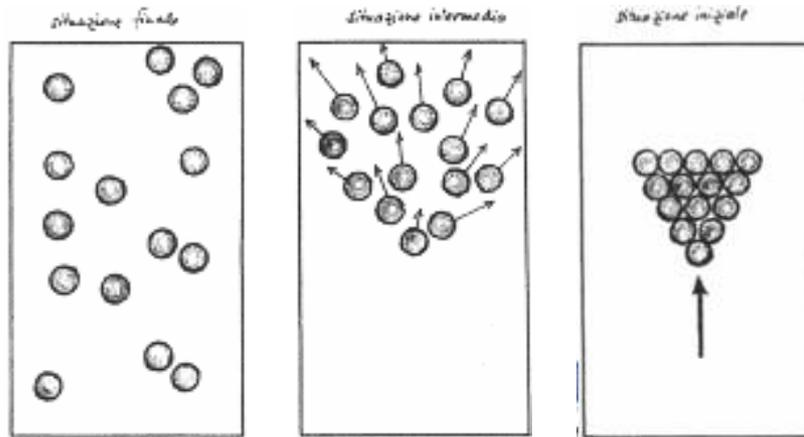
*Il processo inverso sembra impossibile*



Fisica (BIO+FARM), A.A. 2024-2025  
Prof. Nicola Cavallo

158

## Il caso delle 15 palle da biliardo



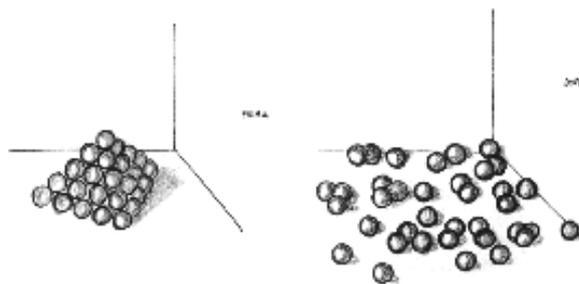
*Nella realtà, basterebbe disporre di tanti elastici che riconducano la situazione a quella di partenza, invertendo il tempo...*



Fisica (BIO+FARM), A.A. 2024-2025  
Prof. Nicola Cavallo

159

## Il caso delle bocce nella stanza



*Dopo alcuni mesi...*

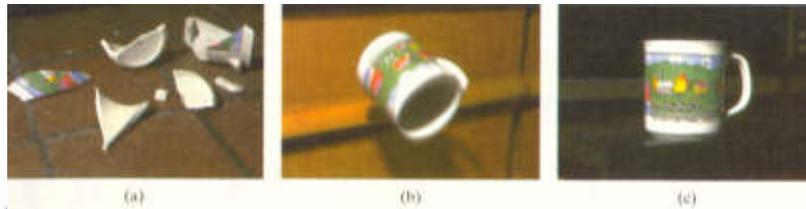


Fisica (BIO+FARM), A.A. 2024-2025  
Prof. Nicola Cavallo

163

## Caso di un macrosistema

- Siamo così abituati a questi eventi a senso unico, che ci sembra ovvio che tali fenomeni debbano avvenire nella *direzione* «giusta».
- Se dovesse capitarci di vedere uno di questi processi svolgersi spontaneamente nella *direzione* «sbagliata», ne saremmo talmente stupiti, da rimanere increduli. Eppure questi ipotetici eventi all'inverso non violerebbero il principio di conservazione dell'energia.



Fisica (BIO+FARM), A.A. 2024-2025  
Prof. Nicola Cavallo

164

## Disordine e probabilità

- Abbiamo dunque visto che agendo su un qualunque sistema complesso, il tempo produce disordine: i sistemi complessi evolvono spontaneamente verso il disordine. Ciò accade nonostante il movimento di ciascuno dei componenti semplici che costituiscono il sistema sia invece invariante per inversione del tempo.
- Questa è una **legge empirica**, o *fenomenologica*: la sua enunciazione deriva cioè dalla osservazione diretta del comportamento dei sistemi su cui ci capiti di soffermare la nostra attenzione.

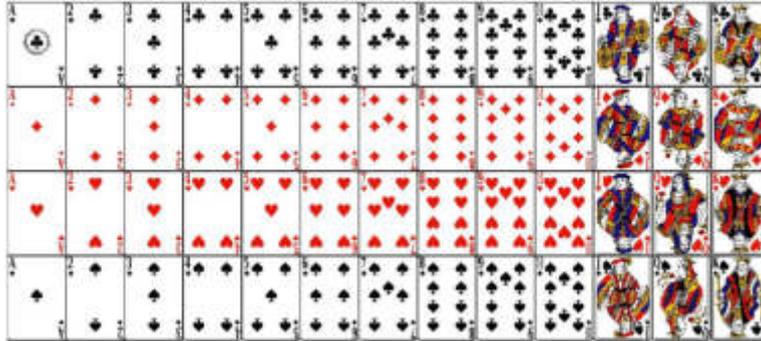


Fisica (BIO+FARM), A.A. 2024-2025  
Prof. Nicola Cavallo

165

## Il caso del mazzo di carte

- Prendiamo, come esempio, un mazzo di carte da gioco



- Partiamo dai quattro assi.



## Il caso di quattro carte



- Permutazioni concesse:

1 2 3 4	1 2 4 3	1 3 2 4	1 3 4 2	1 4 2 3	1 4 3 2
2 1 3 4	2 1 4 3	2 3 1 4	2 3 4 1	2 4 1 3	2 4 3 2
3 1 2 4	3 1 4 2	3 2 1 4	3 2 4 1	3 4 1 2	3 4 2 1
4 1 2 3	4 1 3 2	4 2 1 3	4 2 3 1	4 3 1 2	4 3 2 1

- il numero di permutazioni di quattro carte può essere calcolato come  $4 \times 3 \times 2 = 24$ .



## Il caso di N carte

- Le permutazioni di **4 carte** sono dunque **24**: le quattro carte possono cioè disporsi in 24 sequenze diverse. (*È facile verificare che il numero di permutazioni di quattro carte può essere calcolato come  $4 \times 3 \times 2 = 24$* ).
- Se anziché quattro avessimo **5 carte**, il numero di permutazioni sarebbe  $5 \times 4 \times 3 \times 2 = 120$ ; se le carte fossero sei, il numero di permutazioni sarebbe  $6 \times 5 \times 4 \times 3 \times 2 = 720$ ; e così via.
- **52 carte** possono dunque disporsi in un numero di permutazioni dato da  $52 \times 51 \times 50 \times 49 \dots \times 3 \times 2$ . Facendo il conto si trova un numero veramente enorme: all'incirca, un 1 seguito da 68 zeri ( **$10^{68}$** )!



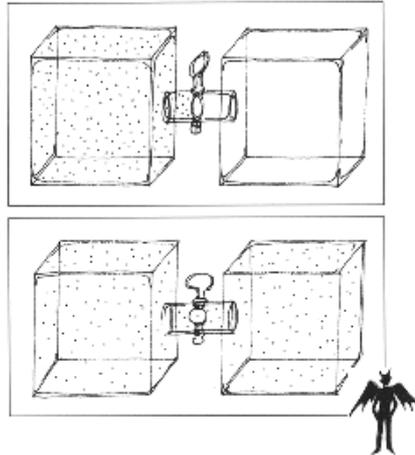
## Disordine e probabilità

- Bene, di tutti i possibili modi in cui le carte possono disporsi, solo uno chiamiamo «**ordine**»: quello con tutte le carte in ordine crescente, dall'asso al K, un seme dopo l'altro.
- Qualunque altra sequenza, qualunque altra permutazione, noi la chiamiamo «**disordine**».
- Poiché, nell'evoluzione spontanea dei sistemi complessi, un ruolo determinante è svolto dal caso, [i sistemi complessi evolvono verso la loro configurazione più probabile, cioè verso la configurazione di massimo disordine](#). La legge empirica, basata cioè sull'esperienza, dell'evoluzione verso il disordine ha dunque una spiegazione assai semplice: essa equivale a dire che i sistemi complessi evolvono verso la loro configurazione più probabile.

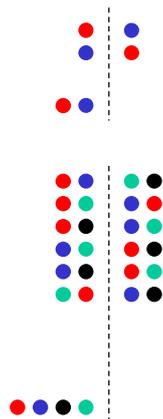


## Il diavoletto di Maxwell

- Consideriamo l'espansione libera di un gas.
- Osserveremo che molecole di gas si distribuiranno, con ottima approssimazione in modo uniforme, all'interno delle due cavità.
- Vediamo come ciò possa accadere attraverso l'esempio di 2 e 4 molecole nelle due cavità.



## Caso di 2 e 4 molecole



Numero di molecole	Rapporto di probabilità a favore della egidistribuzione
2	2 a 1
4	6 a 1
6	20 a 1
8	70 a 1
10	250 a 1
12	920 a 1
14	3.500 a 1
16	13.000 a 1

W (numero di modi in cui la configurazione può essere realizzata)	W (scritto nella forma di potenza)	Misura del disordine (rappresentata dall'esponente di W)
100	$10^2$	2
1.000	$10^3$	3
10.000	$10^4$	4
1.000.000	$10^6$	6
1.000.000.000	$10^9$	9



## Definizione concettuale di entropia

- Questa misura del disordine è in sostanza quella che in fisica si chiama “**entropia**”.
- Una configurazione di un determinato sistema formato da molti elementi (ad esempio di un gas) ha
  - *entropia elevata* quando può essere realizzata in molti modi diversi, cioè quando la configurazione è molto probabile;
  - essa ha *entropia più bassa* quando è meno probabile.
- Considerato il significato dell'entropia (*cioè tenuto conto che essa misura il disordine o, se si preferisce, la probabilità di una certa situazione*) risulta ora assai ragionevole aspettarsi che valga il seguente principio o legge: *Un sistema formato da un numero molto grande di componenti, tende a evolvere spontaneamente verso le situazioni di massima entropia.*

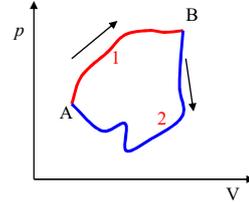


## Entropia



## Concetto di Entropia

- Studiamo un processo *reversibile* costituito da un ciclo chiuso:
  - da  $A (p_A, V_A)$  a  $B (p_B, V_B)$  su un cammino 1
  - da  $B$  a  $A$  su un cammino 2
- In ogni spostamento infinitesimo lungo questa curva avrò uno *scambio di calore*, che si indica con  $dQ$ .
  - $dQ > 0$  se il sistema assorbe calore,
  - $dQ < 0$  se il sistema cede calore,
  - $dQ = 0$  se non c'è scambio di calore.
- Supponiamo di percorrere il processo  
 $A \rightarrow B \rightarrow A$



## Concetto di Entropia

- Introduciamo, il cosiddetto *integrale di Clausius*, che per una trasformazione chiusa si scrive:

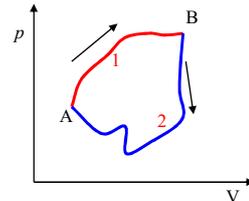
$$\oint \frac{dQ}{T}$$

- L'integrale di Clausius, vale:

$$\oint \frac{dQ}{T} \Big|_{rev} = 0$$

$$\oint \frac{dQ}{T} \Big|_{irrev} < 0$$

- Non dimostriamo il teorema da cui si evincono queste relazioni.



## Concetto di Entropia (processo reversibile)

- Introduciamo, il cosiddetto integrale di Clausius, che per una trasformazione chiusa si scrive:

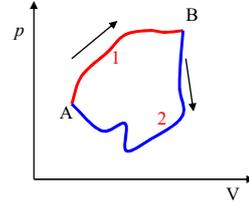
$$\oint \frac{dQ}{T}$$

- L'integrale di Clausius, vale:

$$\Rightarrow \oint \frac{dQ}{T} \Big|_{\text{rev}} = 0$$

$$\oint \frac{dQ}{T} \Big|_{\text{irrev}} < 0$$

- Non dimostriamo il teorema da cui si evincono queste relazioni

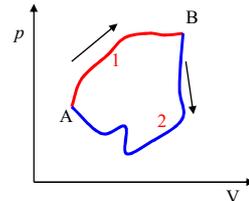


## Concetto di Entropia (processo reversibile)

- Per un **ciclo reversibile** posso scrivere:

$$\oint \frac{dQ}{T} \Big|_{\text{rev}} = \int_{A,1}^B \frac{dQ}{T} + \int_{B,2}^A \frac{dQ}{T} = 0 \Rightarrow \int_{A,1}^B \frac{dQ}{T} = \int_{A,2}^B \frac{dQ}{T}$$

*N.B.: il segno è positivo avendo invertito i limiti d'integrazione*



- L'integrale ha lo stesso valore qualunque sia il percorso 1, 2 (3, 4, 5, ...)

- Di conseguenza:  $\int_A^B \frac{dQ}{T}$  non dipende dal percorso

- È come l'**energia interna**: dipende soltanto dallo *stato iniziale* e dallo *stato finale*.



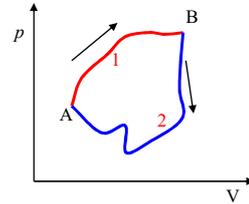
## Concetto di Entropia (processo reversibile)

- Posso, quindi, dire che l'integrale, poiché NON dipende dal percorso, è uguale alla differenza di una quantità che chiamo **Entropia** (*una funzione di stato*) che dipende soltanto dallo stato iniziale e dallo stato finale:

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} = S_B - S_A$$

- E, quindi

$$dS = \frac{dQ}{T} \xrightarrow[\text{1° Principio della Termodinamica}]{dU = dQ - pdV} dS = \frac{dU}{T} + \frac{pdV}{T}$$



## Concetto di Entropia

- Immaginiamo una *trasformazione isoterma*, per la quale  $dU=0$

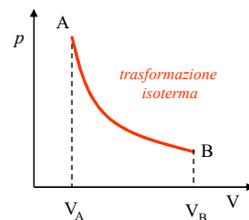
$$dS = \cancel{\frac{dU}{T}} + \frac{pdV}{T}$$

- impiegando la *Legge dei gas perfetti*

$$\begin{cases} dS = \frac{pdV}{T} = \frac{nRT}{V} \frac{dV}{T} = nR \frac{dV}{V} \\ pV = nRT \end{cases}$$

- quindi

$$\Delta S = S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ}{T} = nR \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V} = nR \ln \frac{V_B}{V_A}$$



## Concetto di Entropia (processo irreversibile)

- Introduciamo, il cosiddetto integrale di Clausius, che per una trasformazione chiusa si scrive:

$$\oint \frac{dQ}{T}$$

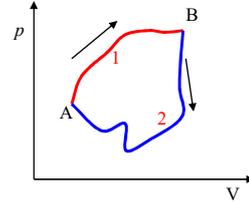
- L'integrale di Clausius, vale:

$$\oint \frac{dQ}{T} \Big|_{rev} = 0$$



$$\oint \frac{dQ}{T} \Big|_{irrev} < 0$$

- Non dimostriamo il teorema da cui si evincono queste relazioni



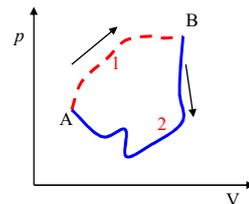
## Concetto di Entropia (processo irreversibile)

- Consideriamo un **percorso irreversibile (1)**

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} \Big|_{irrev} = \int_{A,1}^B \frac{dQ}{T} \Big|_{irrev} + \int_{B,2}^A \frac{dQ}{T} \Big|_{rev} < 0$$

- da cui

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} \Big|_{rev} = \Delta S = S_B - S_A > \int_A^B \frac{dQ}{T} \Big|_{irrev}$$



## Concetto di Entropia (processo irreversibile)

- Consideriamo ora un sistema  $S$ , l'ambiente che lo include  $A$  e l'intero spazio che alloca entrambi  $U$  (isolato, né scambi di calore né di massa).



- La variazione di entropia di  $U$  sarà:

$$\Delta S_U > \int \frac{dQ}{T} \Big|_{irrev}^U \xrightarrow[U \text{ è isolato}]{dQ=0} \Delta S_U > \int \frac{dQ}{T} \Big|_{irrev}^U = 0$$

- La variazione di entropia di  $U$  è la somma delle variazioni del sistema e dell'ambiente

$$\Delta S_U > \int \frac{dQ}{T} \Big|_{irrev}^U = 0$$

$$\Delta S_U = \Delta S_{sist} + \Delta S_{amb}$$

- In un ciclo chiuso,  $\Delta S_{amb}=0$  e quindi

$$\Delta S_{amb} > 0$$

- Il risultato, è molto importante.
- Se avviene un processo irreversibile, la sua "traccia" nell'ambiente circostante come variazione dell'entropia dell'ambiente e, quindi, permane nello spazio  $U$ .



## Entropia

- La direzione di un processo è controllata dalla variazione di entropia,  $\Delta S$ , del sistema.
- Proprietà fondamentale dell'entropia:  
*Se in un sistema chiuso avviene un processo irreversibile, l'entropia  $S$  del sistema aumenta sempre; non diminuisce mai.*
- L'entropia si differenzia dall'energia perché **non** obbedisce a una legge di conservazione.
- *L'energia di un sistema chiuso si conserva, cioè rimane sempre costante. Nei processi irreversibili l'entropia di un sistema chiuso aumenta sempre.*



## Variazione di Entropia

- Postulato dell'entropia corretto per comprendere trasformazioni sia irreversibili sia reversibili.
- *Se avviene un processo in un sistema chiuso, l'entropia  $S$  del sistema aumenta quando si tratta di un processo irreversibile, rimane costante quando è reversibile; comunque non diminuisce mai.*
- si può scrivere  $\Delta S \geq 0$  Seconda Legge della Termodinamica
- $\Delta S = 0$  per processi reversibili
- $\Delta S > 0$  per processi irreversibili



## Variazione di Entropia

- Nel mondo reale praticamente tutti i processi sono irreversibili in una qualche misura, per via dell'attrito, della turbolenza e di innumerevoli altri fattori.
- Di fatto quindi l'entropia dei sistemi reali chiusi che subiscono trasformazioni reali aumenta sempre.
- Le trasformazioni in cui l'entropia del sistema chiuso non varia sono solo trasformazioni ideali.

