

Problemi di Fisica

entropia

PROBLEMA

1. Dimostrare che, nel passaggio di una quantità di calore Q da una sorgente a temperatura T_2 a una sorgente a temperatura T_1 , poste a contatto termico, l'entropia dell'insieme delle due sorgenti aumenta;
2. Calcoliamo tale aumento di entropia nel caso in cui sia $Q = 24 \text{ cal}$, $T_1 = 400 \text{ K}$, $T_2 = 500 \text{ K}$.

SOLUZIONE

1. Una sorgente è idealmente un sistema capace di assorbire o cedere una qualsiasi quantità di calore senza variare la sua temperatura.

Quando due sorgenti sono poste in contatto termico, in modo che il calore fluisca spontaneamente da quella più calda a quella più fredda, possiamo assumere che le rispettive temperature T_2 e T_1 rimangano immutate.

Così la sorgente fredda, che assorbe il calore Q alla temperatura costante T_1 , subisce un incremento di entropia:

$$\Delta S_1 = \frac{Q}{T_1}$$

La sorgente calda, invece, che cede il calore Q rimanendo alla temperatura T_2 , subisce una diminuzione di entropia (Q deve essere preso col segno meno):

$$\Delta S_2 = -\frac{Q}{T_2}$$

L'aumento di entropia della sorgente fredda è più grande della diminuzione di entropia della sorgente calda, essendo $T_1 < T_2$. Pertanto la variazione totale di entropia è:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \frac{Q}{T_1} - \frac{Q}{T_2} > 0$$

L'aumento di entropia identifica questo processo come un processo irreversibile. Con esso il calore Q si è degradato, perché non sarà mai più disponibile alla temperatura T_2 , ma si trova a una temperatura inferiore e, come si sa, può essere utilizzato meno efficientemente per produrre lavoro utile. In generale l'energia si degrada quando subisce trasformazioni che comportano un aumento di entropia dell'universo.

2. Tale aumento di entropia, numericamente, equivale a:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \frac{Q}{T_1} - \frac{Q}{T_2} = \frac{100}{400} - \frac{100}{500} = 0,050 \text{ J/K}$$

dove $Q = 24 \cdot 4,186 = 100 \text{ J}$

PROBLEMA

Una macchina di Carnot lavora fra le temperature T_1 e T_2 , con $T_1 < T_2$.

- Dimostrare che la variazione di entropia dell'universo in un ciclo della macchina è nulla.

SOLUZIONE

Il rendimento del ciclo è, per definizione:

$$\eta_{\text{rev}} = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2}$$

dove Q_1 è il calore ceduto alla sorgente a temperatura T_1 e Q_2 il calore assorbito dalla sorgente a temperatura T_2 . Da questa relazione segue che:

$$Q_2 = \frac{T_2}{T_1} Q_1$$

Poiché l'entropia è una funzione di stato, la variazione di entropia ΔS_m della macchina in un ciclo, al termine del quale essa ritorna nello stato di partenza, è nulla:

$$\Delta S_m = 0$$

La variazione di entropia ΔS_1 della sorgente fredda è positiva, in quanto essa acquista calore, ed è data da:

$$\Delta S_1 = \frac{Q_1}{T_1}$$

La variazione di entropia ΔS_2 della sorgente calda, negativa in quanto essa perde calore, è invece:

$$\Delta S_2 = -\frac{Q_2}{T_2} = -\frac{(T_2/T_1)Q_1}{T_2} = -\frac{Q_1}{T_1}$$

La variazione di entropia dell'universo, data dalla somma algebrica delle variazioni di entropia di tutti i sistemi interagenti (macchina e sorgenti) è dunque:

$$\Delta S = \Delta S_m + \Delta S_1 + \Delta S_2 = 0 + \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_1}{T_1} = 0 \Rightarrow S = \text{cost}$$

L'ENTROPIA TOTALE DELL'UNIVERSO (IL SISTEMA PIU' IL SUO AMBIENTE, CHE INSIEME SONO CHIUSI E ISOLATI DALL'ESTERNO) NON CAMBIA IN UN PROCESSO REVERSIBILE.

PROBLEMA

Per ogni ciclo compiuto da una macchina irreversibile l'entropia dell'universo aumenta. Se la macchina lavora fra due sorgenti alle temperature $T_1 = 400 \text{ K}$ e $T_2 = 500 \text{ K}$, assorbendo per ogni ciclo una quantità di calore $Q_2 = 100 \text{ J}$ dalla sorgente a temperatura maggiore con un rendimento $\eta = 0,12$, calcolare:

1. la variazioni di entropia ΔS_m della macchina;
2. la variazione di entropia ΔS_1 della sorgente fredda;
3. la variazione di entropia ΔS_2 della sorgente calda;
4. la variazione ΔS dell'entropia dell'universo.

SOLUZIONE

1. Poiché l'entropia è una funzione di stato, la variazione di entropia ΔS_m della macchina in un ciclo, al termine del quale essa ritorna nello stato di partenza, è nulla:

$$\Delta S_m = 0$$

2. La variazione di entropia ΔS_1 della sorgente fredda è positiva, in quanto essa acquista calore, ed è data da:

$$\Delta S_1 = \frac{Q_1}{T_1} = \frac{88}{400} = 0,22 \text{ J/K}$$

dove la quantità di calore è stata calcolata partendo dalla definizione di rendimento:

$$\eta = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} \Rightarrow Q_1 = Q_2(1 - \eta) = 100 \cdot (1 - 0,12) = 88 \text{ J}$$

3. La variazione di entropia ΔS_2 della sorgente calda è invece negativa in quanto perde calore:

$$\Delta S_2 = -\frac{Q_2}{T_2} = -\frac{100}{500} = -0,20 \text{ J/K}$$

4. La variazione di entropia dell'universo è data dalla somma algebrica delle variazioni di entropia di tutti i sistemi interagenti (macchina e sorgenti):

$$\Delta S = \Delta S_m + \Delta S_1 + \Delta S_2 = 0 + 0,22 - 0,20 = 0,02 \text{ J/K}$$

L'ENTROPIA TOTALE DELL'UNIVERSO (IL SISTEMA PIU' IL SUO AMBIENTE, CHE INSIEME SONO CHIUSI E ISOLATI DALL'ESTERNO) AUMENTA SEMPRE IN UN PROCESSO IRREVERSIBILE.

PROBLEMA

Due moli di gas perfetto monoatomico passano, mediante una trasformazione irreversibile, da uno stato A ($V_A = 2,00$ litri, $p_A = 4,00$ atm) a uno stato B ($V_B = 5,00$ litri, $p_B = 2,00$ atm).

- Calcolare la variazione di entropia del gas.

SOLUZIONE

Conoscendo gli stati iniziale e finale della trasformazione, possiamo ricavare la variazione di entropia in funzione delle variabili di stato del gas. Essendo l'entropia una funzione di stato, il fatto che la trasformazione sia irreversibile non fa differenza.

Tenendo conto che per l'equazione di stato dei gas perfetti è:

$$\begin{cases} p_A V_A = nRT_A \\ p_B V_B = nRT_B \end{cases} \Rightarrow \frac{T_B}{T_A} = \frac{p_B V_B}{p_A V_A}$$

e che per un gas monoatomico $C_V = 3/2R$, otteniamo:

$$\Delta S = S(B) - S(A) = nC_V \ln \frac{T_B}{T_A} + nR \ln \frac{V_B}{V_A} = n \frac{3}{2} R \ln \frac{p_B V_B}{p_A V_A} + nR \ln \frac{V_B}{V_A} = nR \left(\frac{3}{2} \ln \frac{p_B V_B}{p_A V_A} + \ln \frac{V_B}{V_A} \right)$$

Sostituendo i valori numerici delle variabili di stato, la variazione di entropie assume il seguente valore:

$$\Delta S = 2 \cdot 8,31 \cdot \left(\frac{3}{2} \ln \frac{2,00 \cdot 5,00}{4,00 \cdot 2,00} + \ln \frac{5,00}{2,00} \right) = 20,8 \text{ J/K}$$

PROBLEMA

Due recipienti di uguale volume contengono rispettivamente 3,0 e 5,0 moli di due gas perfetti mantenuti alla stessa temperatura.

- Calcolare la variazione di entropia dell'insieme dei due gas quando si mettono in comunicazione i due recipienti, nell'ipotesi che durante il processo la temperatura rimanga costante.

SOLUZIONE

Per una trasformazione isoterma, la variazione di entropia è data da:

$$\Delta S = S(B) - S(A) = nR \ln \frac{V_B}{V_A}$$

Tenendo presente che i due recipienti hanno lo stesso volume, ossia che $V_B = 2V_A$, si ha che:

$$\Delta S_1 = n_1 R \ln 2 = 3,0 \cdot 8,31 \cdot \ln 2 = 17,3 \text{ J/K} \quad \Delta S_2 = n_2 R \ln 2 = 5,0 \cdot 8,31 \cdot \ln 2 = 28,8 \text{ J/K}$$

Pertanto, la variazione totale di entropia è uguale alla somma delle variazioni di entropia dei singoli gas, che costituiscono due sistemi indipendenti:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 17,3 + 28,8 = 46,1 \text{ J/K}$$

PROBLEMA

Una mole di gas perfetto, contenuta in un recipiente di volume V , compie un'espansione libera fino a occupare il volume $2V$.

- Calcolare il rapporto fra la probabilità termodinamica dello stato finale, p_f , e quella dello stato iniziale, p_i

SOLUZIONE

Sappiamo che l'espansione libera di un gas perfetto è un processo isoterma, per cui la variazione di entropia fra gli stati di equilibrio iniziale e finale è espressa dalla relazione:

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_B}{V_A} = R \ln \frac{2V}{V} = R \ln 2 = \ln 2^R = \ln 2^{k_B N_A} \quad (1)$$

dove abbiamo usato la relazione $R = k_B N_A$.

D'altro canto, grazie alla relazione di Boltzmann:

$$S(A) = k_B \ln P(A)$$

che lega l'entropia dello stato macroscopico A di un sistema alla probabilità termodinamica $P(A)$ di quello stato, possiamo scrivere che:

$$\Delta S = S_f - S_i = k_B \ln P_f - k_B \ln P_i = k_B \ln \frac{P_f}{P_i} = \ln \left(\frac{P_f}{P_i} \right)^{k_B} \quad (2)$$

Confrontando la (1) e la (2) troviamo che:

$$\frac{P_f}{P_i} = 2^{N_A} \Rightarrow P_f = P_i \cdot 2^{N_A}$$

La probabilità dello stato finale è dunque incomparabilmente maggiore di quella dello stato iniziale e il verso dell'evoluzione libera del sistema è fissato praticamente con certezza.

PROBLEMA

Mantenendo costante la pressione, una massa $m = 10,0$ g di acqua viene riscaldata da 300 K a 363 K.

- Calcolare la variazione di entropia dell'acqua.

SOLUZIONE

Quando si riscalda una massa m di una sostanza a pressione costante, il calore assorbito Q , come è noto dalla termologia, è dato dalla seguente relazione:

$$Q = mc_p \Delta T \quad (1)$$

con c_p calore specifico a pressione costante.

Poiché il calore Q non è assorbito a un valore costante di temperatura, per calcolare la variazione di entropia non possiamo certamente utilizzare il rapporto Q/T . Osservando però che la (1) descrive un comportamento comune a tutte le sostanze, compresi i gas perfetti, anche la variazione di entropia per effetto del riscaldamento avrà la stessa espressione per tutte le sostanze. Pertanto, l'equazione:

$$\Delta S = nC_p \ln \frac{T_B}{T_A}$$

può essere generalizzata anche a tutti gli altri fluidi e ai solidi.

In questo caso è conveniente esprimere la capacità termica nC_p della sostanza in termini di massa m e calore specifico c_p , sfruttando la relazione:

$$nC_p = mc_p$$

Indicando con $c_p = 4186 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$ il calore specifico dell'acqua e con $T_A = 300 \text{ K}$ e $T_B = 363 \text{ K}$ le temperature estreme della trasformazione, abbiamo allora:

$$\Delta S = mc_p \ln \frac{T_B}{T_A} = 10,0 \cdot 10^{-3} \cdot 4186 \cdot \ln \frac{363}{300} = 7,98 \text{ J/K}$$

PROBLEMA

Un kilogrammo di ghiaccio alla temperatura di $0 \text{ }^\circ\text{C}$ e alla pressione atmosferica viene posto in un recipiente aperto con la base conduttrice di calore. La base del recipiente è poi messa in contatto con una sorgente alla temperatura di $127 \text{ }^\circ\text{C}$ per il tempo necessario a far trasformare completamente il ghiaccio in acqua a $0 \text{ }^\circ\text{C}$.

- Nell'ipotesi che il ghiaccio scambi calore solo con la sorgente, calcolare la variazione di entropia dell'universo nel processo di fusione.

SOLUZIONE

Poiché il ghiaccio è posto in contatto termico con una sorgente a temperatura molto più alta della temperatura di fusione, il processo avviene irreversibilmente.

Comunque, l'aumento di entropia del ghiaccio nella fusione, che non dipende dalle modalità del processo (reversibile o irreversibile), è dato, dal rapporto:

$$\Delta S_1 = \frac{Q}{T_f} = \frac{79,7 \cdot 10^3}{273} = 292 \text{ J/K}$$

fra la quantità di calore Q assorbito dal ghiaccio:

$$Q = mL_f = 1 \cdot 79,7 \cdot 10^3 = 79,7 \cdot 10^3 \text{ cal}$$

e la temperatura $T_f = 273 \text{ K}$ di fusione del ghiaccio.

La variazione (negativa) di entropia della sorgente, che cede il calore Q alla temperatura T , è invece:

$$\Delta S_2 = -\frac{Q}{T} = -\frac{79,7 \cdot 10^3}{400} = -199 \text{ J/K}$$

ed essendo $T > T_f$, la variazione totale di entropia, come è logico aspettarsi per un processo irreversibile, è maggiore di zero:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 292 - 199 = 93 \text{ J/K}$$

PROBLEMA

Calcolare le quantità di calore scambiate nelle tre trasformazioni reversibili che compongono il ciclo termodinamico rappresentato in figura nel piano (T, S) temperatura assoluta - entropia.

SOLUZIONE

- Nella trasformazione AB a temperatura T costante, la quantità di calore Q assorbita da un sistema è legata alla variazione di entropia dalla relazione:

$$Q = T\Delta S$$

Geometricamente, Q è data dall'area del rettangolo ABED di base ΔS e altezza T , cioè l'area sottesa al segmento AB, parallelo all'asse S , che rappresenta la trasformazione isoterma nel piano (T, S):

$$Q_{AB} = 600 \cdot 5 = 3000 \text{ cal} = 3 \text{ kcal}$$

Ciò può essere ovviamente generalizzato a qualsiasi trasformazione: nel piano (T, S) l'area sottesa alla curva che rappresenta una trasformazione fornisce sempre il calore scambiato dal sistema durante la trasformazione (attenzione a mettere correttamente in relazione il verso di percorrenza della curva con il segno da attribuire al calore: senso orario Q positivo, senso antiorario Q negativo).

Pertanto:

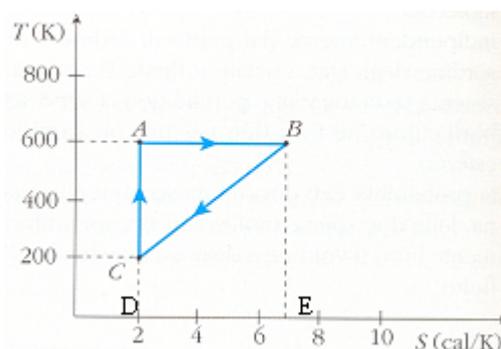
- il calore scambiato nella trasformazione BC è dato dall'area del trapezio BCDE:

$$Q_{BC} = \frac{BE + CD}{2} \cdot DE = \frac{600 + 200}{2} \cdot 5 = -2000 \text{ cal} = -2 \text{ kcal}$$

ed è negativo dato il senso di percorrenza antiorario della trasformazione;

- il calore scambiato nella trasformazione CA, che avviene ad entropia costante, è evidentemente nullo:

$$Q_{CA} = 0 \text{ kcal}$$



PROBLEMA

Un pezzo di ferro di massa $m_1 = 400$ g, alla temperatura di 150 °C, viene messo in un recipiente contenente una massa $m_2 = 200$ g di acqua alla temperatura di 20 °C.

Nell'ipotesi che vi siano scambi di calore solo fra il ferro e l'acqua, calcolare:

- la variazione totale di entropia fra gli stati iniziale e finale (calore specifico del ferro: $c_{Fe} = 0,108$ cal/g °C; calore specifico dell'acqua: $c_{Aq} = 1$ cal/g °C)

SOLUZIONE

Calcoliamo dapprima la temperatura T di equilibrio del sistema, imponendo che il calore ceduto dalla massa m_1 di ferro, inizialmente a temperatura T_1 , sia uguale al calore assorbito dalla massa m_2 di acqua, inizialmente a temperatura T_2 :

$$Q_{ceduto} = Q_{assorbito} \quad (1)$$

$$m_1 c_{Fe} (T_1 - T) = m_2 c_{Aq} (T - T_2) \Rightarrow T = \frac{m_1 c_{Fe} T_1 + m_2 c_{Aq} T_2}{m_1 c_{Fe} + m_2 c_{Aq}} = \frac{400 \cdot 0,108 \cdot 150 + 200 \cdot 1 \cdot 20}{400 \cdot 0,108 + 200 \cdot 1} = 43,1 \text{ °C}$$

Osservando però che l'equazione (1) è applicabile a tutte le sostanze, compresi i gas perfetti, anche la variazione di entropia per effetto del riscaldamento avrà la stessa espressione per tutte le sostanze. Pertanto, l'equazione:

$$\Delta S = n C_p \ln \frac{T_B}{T_A} \quad (2)$$

può essere generalizzata anche a tutti gli altri fluidi e ai solidi.

In questo caso è conveniente esprimere la capacità termica $n C_p$ della sostanza in termini di massa m e calore specifico c_p , sfruttando la relazione $n C_p = m c_p$, per cui la (2) assume la forma:

$$\Delta S = m c_p \ln \frac{T_B}{T_A}$$

Per il ferro è dunque:

$$\Delta S_1 = m_1 c_{Fe} \ln \frac{T}{T_1} = 400 \cdot 0,108 \cdot \ln \frac{316}{423} = -12,6 \text{ cal/K}$$

e per l'acqua:

$$\Delta S_2 = m_2 c_{Aq} \ln \frac{T}{T_2} = 200 \cdot 1 \cdot \ln \frac{316}{293} = 15,1 \text{ cal/K}$$

La variazione totale di entropia è data dalla somma delle variazioni di entropia dei due sistemi interagenti (ferro e acqua):

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = -12,6 + 15,1 = 2,50 \text{ cal/K}$$

La variazione totale di entropia è maggiore di zero, dato che si tratta di un processo irreversibile che si svolge in un sistema isolato.

ATTENZIONE - Le temperature nel calcolo delle variazioni di entropia vanno espresse in kelvin.

PROBLEMA

Una pentola a pressione, di volume 10 litri, è riempita di ossigeno a pressione atmosferica e a temperatura di 20 °C, e poi chiusa. La pentola è quindi posta a contatto di una sorgente di calore, in modo da ricevere 400 J di energia termica, con una trasformazione irreversibile.

Trascurando la dilatazione termica della pentola ed usando l'approssimazione di gas perfetto monoatomico ($C_p = 5/2R$), si calcoli :

- la variazione di energia interna del gas;
- la temperatura finale e la pressione finale del gas;
- la variazione di entropia del gas.

SOLUZIONE

- a) La variazione di energia è pari al calore assorbito:

$$\Delta U = Q = 400 \text{ J}$$

in quanto la pentola, essendo stata chiusa, assorbe calore a volume costante, per cui il lavoro fatto è nullo.

- b) Utilizzando la relazione dell'energia interna, possiamo calcolare la temperatura finale del gas:

$$\Delta U = nC_p \Delta T \Rightarrow \Delta T = \frac{\Delta U}{nC_p} = \frac{400}{0,42 \cdot \frac{5}{2} \cdot 8,31} = 45,8 \text{ K} \Rightarrow T_f = T_i + \Delta T = 293 + 45,8 = 338,8 \text{ K}$$

dove il numero di moli è stato calcolato utilizzando la legge dei gas perfetti:

$$n = \frac{p_i V_i}{RT_i} = \frac{1,013 \cdot 10^5 \cdot 10 \cdot 10^{-3}}{8,31 \cdot 293} = 0,42 \text{ mol}$$

Per il calcolo della pressione finale, utilizziamo la relazione:

$$\frac{p_f}{p_i} = \frac{T_f}{T_i} \quad \text{da cui: } p_f = p_i \cdot \frac{T_f}{T_i} = 1 \cdot \frac{338,8}{293} = 1,16 \text{ atm}$$

- c) Essendo l'entropia una funzione di stato, possiamo applicare l'equazione che la lega allo stato finale ed iniziale, anche se si tratta di una trasformazione irreversibile:

$$\Delta S = nC_p \ln \frac{T_f}{T_i} = 0,42 \cdot \frac{5}{2} \cdot 8,31 \cdot \ln \frac{338,8}{293} = 1,27 \text{ J/K}$$

PROBLEMA

Tre moli di un gas monoatomico ($C_V = 3/2R$; $C_p = 5/2R$) approssimabili ad un gas perfetto, che si trovano inizialmente alla pressione di 4 atm e occupano il volume 25 litri, compiono una trasformazione non reversibile, assorbendo 22 kJ di calore. Lo stato finale ha la stessa pressione di quello iniziale e volume doppio.

Calcolare :

1. il lavoro fatto o subito dal gas nella trasformazione;
2. la variazione di entropia del gas.

SOLUZIONE

1. L'energia interna, essendo una funzione di stato, non dipende dalla trasformazione, per cui possiamo calcolarla utilizzando la seguente equazione:

$$\Delta U = nC_V(T_f - T_i) = 3 \cdot \frac{3}{2} \cdot 8,31 \cdot (813 - 406) = 15220 \text{ J} = 15,2 \text{ kJ}$$

dove la temperatura iniziale e finale del gas sono state calcolate applicando l'equazione di stato dei gas perfetti:

$$T_i = \frac{p_i V_i}{nR} = \frac{4 \cdot 1,013 \cdot 10^5 \cdot 25 \cdot 10^{-3}}{3 \cdot 8,31} = 406 \text{ K} \quad T_f = \frac{p_f V_f}{nR} = \frac{4 \cdot 1,013 \cdot 10^5 \cdot 50 \cdot 10^{-3}}{3 \cdot 8,31} = 813 \text{ K}$$

Utilizzando il 1° principio, calcoliamo il lavoro fatto o subito dal gas durante la trasformazione irreversibile:

$$L = Q - \Delta U = 22 - 15,2 = 6,8 \text{ kJ}$$

Poiché $L > 0$, si tratta di lavoro fatto dal gas sull'ambiente esterno.

2. Anche l'entropia è una funzione di stato, per cui possiamo calcolarla lungo un'isobara reversibile tra gli stessi stati della trasformazione irreversibile:

$$\Delta S = nC_p \ln \frac{V_f}{V_i} = 3 \cdot \frac{5}{2} \cdot 8,31 \cdot \ln \frac{50}{25} = 43,2 \text{ J/K}$$

PROBLEMA

Una quantità di 0.04 moli di elio, racchiusa in un pistone a tenuta, compie una espansione reversibile senza scambiare calore con l'esterno, il cui unico risultato è di sollevare di 50 cm una massa di 250 g. Il pistone e la massa sono contenuti in una scatola rigida in cui è praticato il vuoto assoluto. Utilizzando l'approssimazione che l'elio sia un gas perfetto, indicare quale delle seguenti quantità può essere determinata con i dati forniti, e, in tal caso, calcolarla :

1. la variazione di energia interna del gas;
2. la variazione di temperatura del gas;
3. la variazione di entropia del gas.

SOLUZIONE

Tutte e tre le quantità indicate sono funzioni di stato, che non dipendono dalla trasformazione, ma solo dallo stato iniziale e finale, e pertanto possono essere calcolate considerando la trasformazione adiabatica reversibile avente gli stati iniziale e finale dati.

1. Essendo la trasformazione adiabatica, $\Delta Q = 0$, dal 1° principio si ricava che:

$$\Delta U = -L$$

Il lavoro L è positivo in quanto il gas si espande e quindi compie lavoro sull'ambiente esterno, e si calcola applicando la definizione:

$$L = F \cdot s = mgh$$

Pertanto:

$$\Delta U = -mgh = -0,250 \cdot 9,81 \cdot 0,5 = -1,23 \text{ J}$$

Essendo la variazione di energia interna negativa, ossia l'energia interna diminuisce, la temperatura del gas, alla fine dell'espansione adiabatica, è diminuita.

2. Ricordando che l'elio è un gas monoatomico ($C_V = 3/2R$), e conoscendo la dipendenza della variazione dell'energia interna dalle variabili di stato, in particolare dalla variazione di temperatura, otteniamo:

$$\Delta U = nC_V \Delta T \Rightarrow \Delta T = \frac{\Delta U}{nC_V} = \frac{-1,23}{0,04 \cdot \frac{3}{2} \cdot 8,31} = -2,47 \text{ K} = -2,47 \text{ }^\circ\text{C}$$

Come avevamo anticipato al punto 1. la temperatura diminuisce.

3. La variazione di entropia di una trasformazione adiabatica reversibile, e in generale di qualsiasi trasformazione reversibile, è nulla:

$$\Delta S = 0 \text{ J/K}$$

PROBLEMA

Calcolare la variazione di entropia dell'universo provocata dal passaggio per conduzione di $1,20 \cdot 10^4$ cal da una sorgente a $127 \text{ }^\circ\text{C}$ a un'altra a $27 \text{ }^\circ\text{C}$, collegate termicamente fra loro da un conduttore metallico perfettamente isolato dall'ambiente.

SOLUZIONE

La variazione di entropia ΔS_1 della sorgente calda è negativa in quanto essa perde calore:

$$\Delta S_1 = -\frac{Q}{T_1} = -\frac{1,20 \cdot 10^4}{400} = -30 \text{ cal / K}$$

La variazione di entropia ΔS_2 della sorgente fredda è positiva in quanto essa acquista calore:

$$\Delta S_2 = \frac{Q}{T_2} = \frac{1,20 \cdot 10^4}{300} = 40 \text{ cal / K}$$

La variazione di entropia dell'universo è data dalla somma algebrica delle variazioni di entropia di tutti i sistemi interagenti:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = -30 + 40 = 10 \text{ cal / K}$$

L'entropia totale dell'universo aumenta sempre in un processo irreversibile.

PROBLEMA

La superficie del Sole ha una temperatura approssimativamente di 5700 K e quella terrestre di circa $17 \text{ }^\circ\text{C}$.

Calcolare:

- la variazione di entropia dell'universo nel trasferimento per radiazione di 1000 J di energia dal Sole alla Terra.

SOLUZIONE

Ipotizziamo che i sistemi interagenti siano solo il Sole e la Terra, ossia che il calore venga completamente scambiato solo tra il Sole e la Terra.

La variazione di entropia ΔS_1 del Sole è negativa in quanto perde calore trovandosi a temperatura più alta rispetto alla Terra:

$$\Delta S_1 = -\frac{Q}{T_1} = -\frac{1000}{5700} = -0,175 \text{ J / K}$$

La variazione di entropia ΔS_2 della Terra è positiva in quanto acquista calore trovandosi a temperatura più bassa rispetto al Sole:

$$\Delta S_2 = \frac{Q}{T_2} = \frac{1000}{290} = 3,45 \text{ J / K}$$

La variazione di entropia dell'universo è data dalla somma algebrica delle variazioni di entropia di tutti i sistemi interagenti (Sole + Terra):

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = -0,175 + 3,45 = 3,3 \text{ J/K}$$

L'entropia totale dell'universo è aumentata in quanto il processo di trasferimento di energia per radiazione dal Sole alla Terra è un processo irreversibile.

PROBLEMA

Un forno elettrico isolante può essere portato fino alla temperatura di 1800 °C. Praticando in esso un piccolo forellino di 1,2 cm², il calore all'interno sviluppato viene completamente scambiato in 4 minuti con l'ambiente esterno che si trova alla temperatura di 27 °C. Nell'ipotesi che il forno + ambiente esterno costituisca un ambiente chiuso e isolato, determinarne la variazione di entropia.

SOLUZIONE

All'interno del forno, nell'ipotesi di corpo nero, si produce un'energia termica che si trasmette verso l'esterno per irraggiamento, ossia sotto forma di radiazione. La quantità di calore sviluppata la calcoliamo attraverso la legge di Stefan - Boltzmann:

$$Q = \varepsilon \sigma T^4 \Delta t = 5,67 \cdot 10^{-8} \cdot 2073^4 \cdot 240 = 30,2 \text{ kJ}$$

dove:

- $\varepsilon = 1$ coefficiente di emissione di un corpo nero
- $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}$ costante di Stefan - Boltzmann

Nell'ipotesi che i sistemi interagenti (forno + ambiente esterno) costituiscano un sistema chiuso ed isolato, abbiamo che:

- ✓ la variazione di entropia ΔS_1 del forno è negativa in quanto perde calore trovandosi a temperatura più alta rispetto all'ambiente esterno:

$$\Delta S_1 = -\frac{Q}{T_1} = -\frac{30200}{2073} = -14,6 \text{ J/K}$$

- ✓ la variazione di entropia ΔS_2 dell'ambiente esterno è positiva in quanto acquista calore trovandosi a temperatura più bassa rispetto al forno:

$$\Delta S_2 = \frac{Q}{T_2} = \frac{30200}{300} = 101 \text{ J/K}$$

La variazione di entropia dell'universo è data dalla somma algebrica delle variazioni di entropia di tutti i sistemi interagenti (forno + ambiente esterno):

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = -14,6 + 101 = 86,4 \text{ J/K}$$

L'entropia totale dell'universo è aumentata in quanto il processo di trasferimento di energia per radiazione dal forno all'ambiente esterno è un processo irreversibile.

PROBLEMA

Una pietra di 2,00 kg cade in un laghetto da un'altezza di 10,0 m. Sapendo che la temperatura della pietra e quella dell'acqua sono entrambe di 17 °C, calcolare la variazione di entropia dell'universo, trascurando la resistenza dell'aria durante la caduta e supponendo che tutto il calore sviluppato nell'urto sia assorbito dal laghetto, da ritenersi una sorgente ideale di calore.

SOLUZIONE

Nell'ipotesi che la resistenza dell'aria sia trascurabile, vale il principio di conservazione dell'energia meccanica, ossia l'energia posseduta dalla pietra a 10,0 m di altezza è la stessa di quella posseduta quando cade sul laghetto, per cui la variazione di energia subita dalla pietra è nulla e nulla sarà anche la variazione di entropia:

$$\Delta S_1 = \frac{\Delta Q}{T} = 0$$

Se tutto il calore sviluppato nell'urto viene assorbito dall'acqua, significa che tutta l'energia meccanica della pietra si trasforma in calore, per cui:

$$E = Q = mgh = 2,00 \cdot 9,81 \cdot 10,0 = 196 \text{ J}$$

Pertanto, nell'ipotesi che il laghetto sia una sorgente ideale di calore, ossia che non varia la sua temperatura durante l'assorbimento del calore Q, la sua variazione di entropia è:

$$\Delta S_2 = \frac{Q}{T} = \frac{196}{290} = 0,676 \text{ J/K}$$

ed è positiva in quanto il laghetto assorbe calore.

La variazione di entropia dell'universo è data dalla somma delle variazioni di entropia di tutti i sistemi interagenti (pietra + laghetto):

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 0 + 0,676 = 0,676 \text{ J/K}$$

e, naturalmente, coincide con quella del laghetto.

L'entropia totale dell'universo è aumentata in quanto i processi fisici in gioco sono processi irreversibili.

PROBLEMA

Una massa di 42,0 g di azoto (massa molecolare: 28,0 u) raddoppia irreversibilmente il volume occupato. Se ambedue gli stati iniziale e finale sono di equilibrio alla temperatura ambiente di quanto varia l'entropia del gas?

SOLUZIONE

Per una trasformazione isoterma la variazione di entropia si calcola come:

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_B}{V_A} = 1,5 \cdot 8,31 \cdot \ln \frac{2V}{V} = 8,64 \text{ J/K}$$

dove:

$$n = \frac{m}{M} = \frac{42,0}{28,0} = 1,5 \text{ mol}$$

PROBLEMA

Calcolare la variazione di entropia di 0,500 mol di un gas perfetto biatomico che passano dallo stato con volume $V_1 = 5,00 \text{ l}$ e temperatura $t_1 = -23,0 \text{ }^\circ\text{C}$ allo stato con volume $V_2 = 30,0 \text{ l}$ e temperatura $t_2 = 327 \text{ }^\circ\text{C}$.

SOLUZIONE

Per un sistema costituito da n moli di un gas perfetto è possibile ricavare, applicando il calcolo integrale, e tenendo presente che l'entropia è una funzione di stato, un'espressione analitica della variazione di entropia nel passaggio da uno stato di equilibrio A, caratterizzato dalle variabili termodinamiche (p_1, V_1) a un altro stato di equilibrio B caratterizzato dalle variabili termodinamiche (p_2, V_2) :

$$\Delta S = S(B) - S(A) = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} = n \cdot \frac{5}{2} R \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \left(\frac{5}{2} \ln \frac{T_2}{T_1} + \ln \frac{V_2}{V_1} \right)$$

Sostituendo i valori numerici si ottiene:

$$\Delta S = 0,500 \cdot 8,31 \cdot \left(\frac{5}{2} \ln \frac{600}{250} + \ln \frac{30,0}{5,00} \right) = 16,5 \text{ J/K} = 3,94 \text{ cal/K}$$

dove: $1 \text{ J} = 1/4,186 \text{ cal} = 0,24 \text{ cal}$

PROBLEMA

Calcolare la variazione di entropia di 4,0 mol di un gas perfetto biatomico che passano dallo stato con pressione $p_1 = 2,0$ atm e volume $V_1 = 10$ l allo stato con pressione $p_2 = 4,0$ atm e volume $V_2 = 15$ l.

SOLUZIONE

Per un sistema costituito da n moli di un gas perfetto è possibile ricavare, applicando il calcolo integrale, e tenendo presente che l'entropia è una funzione di stato, un'espressione analitica della variazione di entropia nel passaggio da uno stato di equilibrio A, caratterizzato dalle variabili termodinamiche (p_1, V_1) a un altro stato di equilibrio B caratterizzato dalle variabili termodinamiche (p_2, V_2) :

$$\Delta S = S(B) - S(A) = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (1)$$

Essendo il gas perfetto, applichiamo l'equazione di stato allo stato A e allo B:

$$p_1 V_1 = nRT_1 \quad p_2 V_2 = nRT_2$$

Dividendo membro a membro le due equazioni si ottiene la seguente relazione:

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{p_1 V_1}$$

che sostituita nella (1) ci consente di esprimere ΔS in funzione dei dati del problema:

$$\Delta S = nC_V \ln \frac{p_2 V_2}{p_1 V_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \left(\frac{5}{2} \ln \frac{p_2 V_2}{p_1 V_1} + \ln \frac{V_2}{V_1} \right)$$

e quindi calcolare ΔS :

$$\Delta S = 4,0 \cdot 8,31 \cdot \left(\frac{5}{2} \ln \frac{4,0 \cdot 15}{2,0 \cdot 10} + \ln \frac{15}{10} \right) = 105 \text{ J/K} = 25 \text{ cal/K}$$

PROBLEMA

Una massa $m = 10$ g di acqua alla temperatura di 20 °C viene trasformata in ghiaccio (calore specifico $c = 0,466$ cal/g·°C; calore di fusione $L_f = 79,7$ cal/g) e portata a -10 °C mantenendo sempre la pressione atmosferica costante.

- ✓ Calcolare la variazione di entropia del sistema.

SOLUZIONE

La quantità di calore ceduta dall'acqua per portarsi da 20 °C a 0 °C è pari a:

$$Q_1 = mc\Delta t = 10 \cdot 1 \cdot (0 - 20) = -200 \text{ cal}$$

e durante questa trasformazione subisce la seguente variazione di entropia:

$$\Delta S_1 = -\frac{Q_1}{T_1} = -\frac{200}{293} = -0,68 \text{ cal/K}$$

La quantità di calore ceduta dall'acqua per trasformarsi in ghiaccio a 0 °C è pari a:

$$Q_2 = mL_f = 10 \cdot 79,7 = -797 \text{ cal}$$

e durante questa trasformazione subisce la seguente variazione di entropia:

$$\Delta S_2 = -\frac{Q_2}{T_1} = -\frac{797}{273} = -2,92 \text{ cal/K}$$

La quantità di calore ceduta dal ghiaccio per portarsi da 0 °C a -10 °C è pari a:

$$Q_3 = mc_g\Delta t = 10 \cdot 0,466 \cdot (-10 - 0) = -46,6 \text{ cal}$$

e durante questa trasformazione subisce la seguente variazione di entropia:

$$\Delta S_3 = -\frac{Q_3}{T_1} = -\frac{46,6}{263} = -0,18 \text{ cal/K}$$

La variazione di entropia del sistema è pari alla somma delle variazioni di entropia delle singole trasformazioni:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = -0,68 - 2,92 - 0,18 = -3,78 \text{ cal/K}$$

La variazione di entropia del sistema è negativa e non è affatto in contraddizione con il principio dell'aumento dell'entropia, in quanto il sistema in oggetto non è isolato; infatti esso interagisce con l'ambiente esterno con il quale scambia calore.