

6. Mentre per una trasformazione reversibile da  $A$  a  $B$  risulta, per definizione,

$$\int_{A \rightarrow B(\text{rev})} \frac{\delta q}{T} = S_B - S_A, \text{ per una trasformazione irreversibile risulta}$$

$$[G] \quad \int_{A \rightarrow B(\text{irr})} \frac{\delta q}{T} < S_B - S_A$$

ed è a tale relazione, più generale della [F], coincidente con la [F] se coincidono  $A$  e  $B$ , che alcuni Autori danno il nome di *disuguaglianza di Clausius*. La [G] si ottiene dalla [F] facendo riferimento al ciclo irreversibile costituito da una trasformazione irreversibile da  $A$  a  $B$  seguita da una trasformazione reversibile da  $B$  ad  $A$ . Sarà allora, per la [F],

$$\int_{A \rightarrow B(\text{irr})} \frac{\delta q}{T} + \int_{B \rightarrow A(\text{rev})} \frac{\delta q}{T} < 0, \text{ ovvero, invertendo gli estremi di integra-}$$

zione nel secondo integrale,  $\int_{A \rightarrow B(\text{irr})} \frac{\delta q}{T} - \int_{A \rightarrow B(\text{rev})} \frac{\delta q}{T} < 0$ , che significa

$$\int_{A \rightarrow B(\text{irr})} \frac{\delta q}{T} < \int_{A \rightarrow B(\text{rev})} \frac{\delta q}{T}, \text{ vale a dire } \int_{A \rightarrow B(\text{irr})} \frac{\delta q}{T} < S_B - S_A.$$

7. A proposito della [G] si noti ancora che, per il fatto che l'entropia è una funzione di stato, ciò che differenzia la trasformazione irreversibile da quella reversibile non sta nell'incremento  $S_B - S_A$ , uguale per *qualsiasi* trasformazione dallo stato  $A$  allo stato  $B$ , ma nel valore (uguale a  $S_B - S_A$  solo nel caso di reversibilità) dell'integrale a primo membro.

## QUESITI E PROBLEMI

- 1 Per come è definita, la grandezza fisica entropia può assumere unicamente valori positivi (*vero/falso*).
- 2 Se sono determinati lo stato iniziale e lo stato finale di un sistema fisico, è senz'altro determinata anche la variazione di entropia: non occorre sapere se la trasformazione subita dal sistema è o non è reversibile (*vero/falso*).
- 3 In quale eventualità il calore assorbito da un sistema durante una trasformazione dallo stato 1 allo stato 2 è uguale all'integrale  $\int_{S_1}^{S_2} T dS$  ?
- 4 La temperatura di un generico sistema termodinamico si mantiene costantemente al valore di  $25^\circ\text{C}$ . Che variazione subisce l'entropia del sistema se gli viene fornita una quantità di calore  $q = 10^4$  cal?
- 5 Un generico sistema termodinamico subisce una trasformazione rappresentata nel piano di Gibbs (diagramma temperatura-entropia) da un segmento rettilineo: nello stato iniziale è  $T_1 = 400$  K,  $S_1 = -100$  J/K; nello stato finale è  $T_2 = 280$  K,  $S_2 = 150$  J/K. Si calcoli il calore scambiato dal sistema.
- 6 La pressione finale di un gas perfetto è uguale alla pressione iniziale: come si può esprimere la variazione dell'entropia del gas?

- 7 Il volume finale di un gas perfetto è uguale a quello iniziale: come si può esprimere la variazione dell'entropia del gas?
- 8 La temperatura finale di un gas perfetto è uguale a quella iniziale: come si può esprimere la variazione dell'entropia del gas?
- 9 Un gas perfetto subisce una generica trasformazione: tenuto conto del primo principio della termodinamica, si esprima la variazione di entropia del gas in termini di temperatura e volume, di pressione e volume, di pressione e temperatura.
- 10 Come al punto 9, considerando però questa volta un gas di Van der Waals.
- 11 Ogniqualvolta un sistema subisce una trasformazione irreversibile, la sua entropia aumenta (*vero/falso*).
- 12 Tre moli di gas perfetto monoatomico si espandono liberamente nel vuoto fino al raddoppio del volume. Quale variazione subisce l'entropia del gas?
- 13 Il gas di cui alla domanda precedente viene riportato al volume iniziale mediante una compressione reversibile in contatto termico con una sorgente a temperatura  $80^{\circ}\text{C}$ . Si valuti la variazione dell'entropia del gas e della sorgente.
- 14 Con riferimento alla domanda 12: quale sarebbe la risposta nel caso di un gas reale? Si suppongano noti temperatura e volume iniziali.
- 15 Le trasformazioni adiabatiche reversibili sono le uniche trasformazioni isoentropiche (cioè a entropia costante) (*vero/falso*).
- 16 Una mole di gas perfetto subisce prima un'espansione adiabatica libera fino al raddoppio del volume, poi una compressione isobara reversibile che la riporta al volume iniziale. Calcolare la variazione di entropia prodotta dal processo complessivo nell'universo.
- 17 Alla risposta 22 di pag. 125 (osservazione finale) si è affermato che, quando la pressione esercitata su un gas termicamente isolato subisce una diminuzione, in caso di trasformazione reversibile il volume del gas subisce un aumento inferiore. Si giustifichi tale affermazione in base a considerazioni sull'entropia del sistema.
- 18 Nella risposta 23(a) a pag. 125 si è detto che la soluzione poteva anche essere trovata in base a considerazioni relative all'entropia del sistema. Si mostri la validità di tale affermazione.
- 19 Un liquido di calore specifico  $c$  e massa  $M$  viene spostato per gravità, mediante apertura di un rubinetto sul condotto di collegamento, da un recipiente ad un altro recipiente identico posto a un livello inferiore (fig. 7). Se  $H$  è il dislivello tra i due recipienti, quale variazione di entropia subisce il liquido?

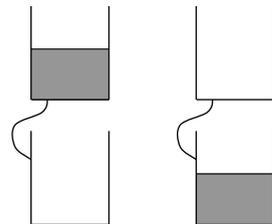


Fig. 7

- 20 Un gas perfetto termicamente isolato viene lasciato espandere da un volume iniziale  $V_1$  a un volume finale  $V_2$ . Si chiarisca se, in caso di espansione reversibile, il lavoro compiuto dal gas è maggiore, uguale o minore rispetto a quello che il gas compirebbe in caso di espansione irreversibile.
- 21 Un gas perfetto isolato termicamente deve venire compresso da un volume iniziale  $V_1$  a un volume finale  $V_2$ . Si chiarisca se il lavoro da compiere sul gas è maggiore in caso di compressione reversibile oppure in caso di trasformazione irreversibile.
- 22 Dal punto di vista della variazione di entropia di un sistema, è lo stesso fornire calore al sistema reversibilmente o irreversibilmente?
- 23 1 kg d'acqua, inizialmente in equilibrio termico con l'ambiente a  $20^\circ\text{C}$ , viene prima scaldato di  $1^\circ\text{C}$  per agitazione meccanica, e poi lasciato raffreddare spontaneamente fino all'equilibrio termico con l'ambiente. Stabilire che cosa accade dell'entropia dell'acqua e dell'entropia del resto dell'universo.
- 24 Un quantitativo di  $n$  moli di gas perfetto a temperatura  $T_1$  è inizialmente contenuto in un recipiente  $A$ . In seguito il recipiente  $A$  viene messo in comunicazione con un recipiente  $B$  di uguale volume tramite un condotto di volume trascurabile: espandendosi da  $A$  verso  $B$ , il gas aziona una turbina posta sul condotto di collegamento compiendo un lavoro  $L$ . Sapendo che nessuno scambio termico è possibile tra il gas e l'ambiente esterno, si trovi qual è il massimo possibile valore per  $L$ .
- 25 Un gas perfetto, in contatto termico con una sorgente di calore a temperatura  $T$ , viene lasciato espandere da un volume iniziale  $V_1$  a un volume finale  $V_2$ . Si trovi una relazione tra lavoro compiuto dal gas e variazione dell'entropia dell'universo.
- 26 Un gas perfetto, in contatto termico con una sorgente di calore a temperatura  $T$ , viene compresso da un volume iniziale  $V_1$  a un volume finale  $V_2$ . Si trovi una relazione tra lavoro compiuto sul gas e variazione di entropia dell'universo.
- 27 Alla risposta 2 di pag.50 si è trovato che se un sistema 1, di capacità termica  $C_1$  e temperatura  $T_1$ , entra in contatto termico con un sistema 2 di capacità termica  $C_2$  e temperatura  $T_2$ , la temperatura finale di equilibrio è la media delle due temperature iniziali, pesata sulle rispettive capacità termiche: nel caso specifico era  $T_1 = 800\text{ K}$ ,  $T_2 = 300\text{ K}$ ,  $C_2 = 3C_1$ , e risultava pertanto  $T_f = 425\text{ K}$ . Posto ora che sia  $C_1 = 10^5\text{ J/K}$ , si calcoli quale variazione di entropia viene prodotta dal livellamento delle due temperature. Si faccia l'ipotesi che lo stato termodinamico finale dei due corpi non dipenda dal fatto che il calore venga da essi scambiato in modo reversibile o irreversibile.
- 28 Si deve caricare a 200 atm una bombola da 15  $\ell$  prelevando l'aria dall'ambiente. Tenuto conto che la potenza del motore del compressore è  $P = 2\text{ kW}$ , si chiarisca se l'operazione potrà durare meno di 10 min.

- 29 La grandezza  $\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{dV}{dT} \right)$  (coefficiente di espansione termica) misura la rapidità di variazione dell'unità di volume al variare della temperatura. Si dimostri che per un gas perfetto monoatomico che si trasforma a entropia costante risulta  $\alpha = -3/(2T)$ .
- 30 Si scrivano le equazioni delle trasformazioni isocore reversibili di un gas perfetto in termini di temperatura ed entropia. Si mostri il loro andamento nel piano di Gibbs.
- 31 Si scrivano le equazioni delle trasformazioni isobare di un gas perfetto in termini di temperatura ed entropia. Si mostri il loro andamento nel piano di Gibbs.
- 32 Due moli di gas perfetto, in contatto termico con una sorgente a temperatura  $15^\circ\text{C}$ , vengono compresse da un volume  $V_1 = 10 \ell$  a un volume  $V_2 = 6 \ell$ . Sapendo che nel passaggio dallo stato di equilibrio iniziale a quello finale il gas cede alla sorgente il calore  $q = 800 \text{ cal}$ , si chiarisca se il processo è o non è reversibile.
- 33 Con riferimento alla domanda 30 di pag. 117 si determini la variazione di entropia subita dal sistema dei due gas: si supponga che i due contenitori abbiano uguale volume.
- 34 Due moli di gas perfetto biatomico subiscono una trasformazione descritta dall'equazione  $T = (T_0/3)(4 - S/S_0)$ . Si trovi quale lavoro viene compiuto dal gas quando la temperatura varia da  $T_0$  a  $2T_0$ .
- 35 Un gas perfetto subisce la trasformazione  $pV^3 = \text{cost}$ . Quale variazione subisce l'entropia del gas se la temperatura aumenta per un fattore  $k$ .
- 36 Come si presenta un ciclo di Carnot in un diagramma temperatura-entropia?

- 37 In un ciclo di Carnot, i prodotti «in croce» dei volumi, o delle pressioni, di un gas perfetto sono sempre uguali: posto cioè che l'espansione isoterma porti il sistema dallo stato 1 allo stato 2 (fig. 8), e che la compressione isoterma porti il sistema dallo stato 3 allo stato 4, risulta sempre  $V_1V_3 = V_2V_4$  (e lo stesso per le pressioni). Lo si dimostri base a considerazioni relative all'entropia del gas. Chiarire.

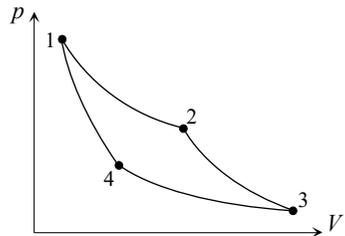


Fig. 8

- 38 Un imprecisato sistema termodinamico subisce il ciclo  $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow A$  rappresentato in fig. 9 nel piano di Gibbs. Si determini il rendimento del ciclo, e si determini il rapporto tra tale rendimento e quello di un ciclo di Carnot tra le stesse temperature estreme.

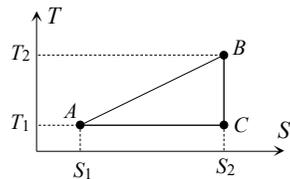


Fig. 9

- 39 Un imprecisato sistema termodinamico compie un numero intero di cicli reversibili scambiando calore con tre sorgenti e compiendo il lavoro  $L = 3 \times 10^6$  J. Sapendo che le sorgenti si trovano rispettivamente a temperatura  $T_1 = 300$  K,  $T_2 = 400$  K,  $T_3 = 600$  K, e che la sorgente a temperatura  $T_2$  riceve dal sistema il calore  $q_2 = 10^7$  J, si determini il calore scambiato dal sistema con le altre due sorgenti. Si mostri inoltre come potrebbero essere rappresentati nel piano  $p, V$  i cicli subiti dal sistema nel caso si trattasse di un gas perfetto.
- 40 Si vuole che, in un ciclo termodinamico, il sistema evolvente scambi calore con cinque sorgenti: precisamente, si vuole che il sistema riceva il calore  $q_1 = 100$  cal a temperatura  $20^\circ\text{C}$ , il calore  $q_2 = 150$  cal a  $200^\circ\text{C}$ , il calore  $q_3 = 80$  cal a  $400^\circ\text{C}$ , e ceda il calore  $q_4 = 50$  cal a  $10^\circ\text{C}$  e il calore  $q_5 = 150$  cal a  $100^\circ\text{C}$ . Si chiarisca se il ciclo è realizzabile.

- 41 Un gas perfetto biatomico subisce il ciclo reversibile mostrato in fig. 10: espansione isobara dallo stato  $p_1 = 5$  atm,  $V_1 = 1$  l fino al raddoppio del volume, espansione adiabatica fino alla temperatura iniziale, compressione isoterma fino al volume iniziale. Dimostrare che se l'adiabatica fosse irreversibile il rendimento sarebbe inferiore.

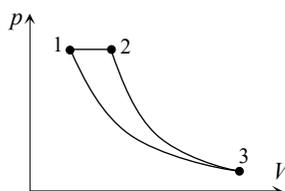


Fig. 10

- 42 Nel precedente problema si è visto che, se l'espansione adiabatica non fosse reversibile, il rendimento del ciclo risulterebbe inferiore. Tutto questo appare però in contrasto con la considerazione che il calore assorbito resta invariato, mentre, essendo maggiore, come si è dimostrato, il volume raggiunto con una espansione adiabatica irreversibile (si veda in fig. 11 la linea tratteggiata),

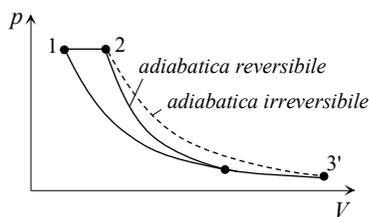


Fig. 11

anche l'area delimitata dal ciclo, che rappresenta il lavoro compiuto, risulta più grande. Il rapporto  $L/q_e$ , che rappresenta il rendimento, dovrebbe dunque in realtà aumentare, non diminuire... Che cosa, in questo ragionamento, non funziona?

(b) Si spieghi in che modo, nel caso di espansione irreversibile, si potrebbe determinare la variazione di entropia subita in un ciclo dall'ambiente, e di quali dati ulteriori occorrerebbe disporre.

- 43 (a) Una macchina termica lavora scambiando calore con due sorgenti, rispettivamente a  $700^\circ\text{C}$  e  $100^\circ\text{C}$ . Sapendo che la macchina ha un rendimento del 40% e che la potenza in uscita è 3 kW, si trovi quale variazione produce il funzionamento della macchina nell'entropia dell'universo in un intervallo di tempo di 10 min.

- (b) Quale variazione subirebbe nello stesso tempo l'entropia dell'universo se la macchina avesse rendimento 0,2? E se il rendimento fosse 0,1?
- 44 (a) Una macchina di Carnot lavora sottraendo calore a un corpo  $K$  di capacità termica  $C = 10^5 \text{ J/K}$ , inizialmente a temperatura  $T_1 = 827^\circ\text{C}$ , e cedendo calore a un corpo di capacità termica infinita e temperatura  $T_2 = 7^\circ\text{C}$ . Si trovi quanto lavoro può complessivamente produrre la macchina.  
 (b) Come cambierebbe la risposta se al posto della macchina di Carnot venisse utilizzata una macchina irreversibile, e il rendimento del ciclo diminuisse conseguentemente per un fattore 1,25?
- 45 Con riferimento al problema n.16, si supponga che la macchina ceda calore non a una sorgente, ma a un corpo che ha capacità termica tre volte più grande di quella del corpo caldo e che si trova inizialmente alla temperatura  $T_2 = 27^\circ\text{C}$ . Quanto lavoro potrebbe in tal caso essere prodotto? Si supponga che ogni ciclo della macchina possa essere schematizzato come ciclo di Carnot (si supponga cioè, in particolare, che in ogni ciclo la temperatura di ingresso e di uscita del calore possa ritenersi costante, come se il calore venisse scambiato dal sistema con due sorgenti).
- 46 Una macchina termica lavora scambiando calore con due sorgenti. Si esprima la variazione di entropia dell'universo in funzione del rendimento della macchina, della temperatura delle sorgenti, del calore assorbito.
- 47 In base al principio di aumento dell'entropia, si dimostri che nessuna macchina termica reale che riceve calore solo da una sorgente a temperatura  $T_c$  e cede calore solo a una sorgente a temperatura  $T_u$  può avere un rendimento uguale a quello di una macchina di Carnot che scambia calore con le stesse sorgenti.
- 48 Si dimostri che nessuna macchina frigorifera reale che riceve calore solo da una sorgente a temperatura  $T_c$  e cede calore solo a una sorgente a temperatura  $T_u$  può avere un'efficienza uguale a quella di una macchina frigorifera di Carnot che scambia calore con le stesse sorgenti.
- 49 (a) Una macchina frigorifera lavora scambiando calore con due sorgenti, rispettivamente a  $50^\circ\text{C}$  e  $0^\circ\text{C}$ . Sapendo che l'efficienza della macchina è  $\varepsilon = 4,5$  e che la potenza assorbita è 2 kW, si trovi quale variazione produce il funzionamento della macchina nell'entropia dell'universo in 10 min.  
 (b) Quale variazione subirebbe nello stesso tempo l'entropia dell'universo se la macchina avesse invece efficienza 3,5? E se l'efficienza fosse 2,5?
- 50 Una macchina frigorifera lavora tra due sorgenti di calore. Si esprima in funzione dell'efficienza del ciclo l'aumento di entropia prodotto nell'universo dal funzionamento della macchina.

## RISPOSTE

- 1 Falso. In uno stesso stato termodinamico l'entropia di un sistema può assumere qualsiasi valore, positivo o negativo, a seconda di quale stato del sistema viene scelto come stato di entropia zero: *solo le differenze* di entropia tra due stati sono univocamente definite. Lo stesso vale, notoriamente, per funzioni di stato come l'energia potenziale e l'energia termodinamica interna.
- 2 Vero: l'entropia è una funzione di stato, le sue variazioni sono del tutto indipendenti dalle particolari modalità della trasformazione che ha portato dallo stato iniziale allo stato finale.

- 3 Quando lo scambio di calore avviene reversibilmente (cioè per effetto di differenze di temperatura infinitamente piccole). In tal caso, *e solo in tal caso*, è, per definizione di entropia,  $dS = \delta q/T$ , cioè  $\delta q = TdS$ , da cui segue

$$q = \int_{S_1}^{S_2} T dS.$$

- 4 Il fatto che la temperatura sia univocamente definita in ogni stato intermedio attesta che la trasformazione è schematizzabile come successione di stati di equilibrio, e quindi come trasformazione reversibile. Dalla

$$q_{\text{REV}} = \int_{S_1}^{S_2} T dS, \text{ considerato che } T = \text{cost.}, \text{ segue } S_2 - S_1 = q/T = \\ = (10^4 \text{ cal}) / (25+273) \text{ K} = 33,6 \text{ cal/K} = (33,6 \times 4,19) \text{ J/K} = 141 \text{ J/K}.$$

- 5 Occorre valutare l'area della superficie che, nel piano  $TS$ , è compresa tra il grafico della trasformazione e l'asse delle entropie. Nel caso qui considerato (fig. 12) si tratta di valutare l'area di un trapezio:

$$q = [150 \text{ J/K} - (-100) \text{ J/K}] \times \\ \times (400 \text{ K} + 280 \text{ K}) / 2 = 8,5 \times 10^4 \text{ J}. \text{ Il segno} \\ \text{positivo indica che il calore in questione è} \\ \text{scambiato dal sistema in entrata.}$$

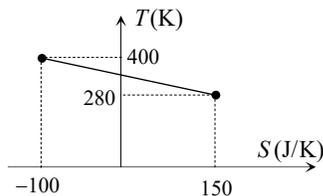


Fig. 12

- 6 Per il calcolo della variazione di entropia possiamo scegliere una *qualsiasi* trasformazione reversibile tra lo stato iniziale e lo stato finale: se, in particolare, scegliamo una trasformazione isobara, durante la trasformazione è  $dS = \delta q/T = (nC_p dT)/T$ . Integrando tra lo stato iniziale e lo stato finale si ottiene  $S_2 - S_1 = nC_p \ln(T_2/T_1)$ . Essendo per ipotesi  $p_2 = p_1$ , è anche  $S_2 - S_1 = nC_p \ln(V_2/V_1)$ .
- 7 Per il calcolo della variazione di entropia possiamo scegliere una *qualsiasi* trasformazione reversibile tra lo stato iniziale e lo stato finale: se scegliamo una trasformazione isocora, durante la trasformazione è  $dS = \delta q/T = (nC_V dT)/T$ . Integrando tra lo stato iniziale e lo stato finale si ottiene  $S_2 - S_1 = nC_V \ln(T_2/T_1)$ . Essendo per ipotesi  $V_2 = V_1$ , è anche  $S_2 - S_1 = nC_V \ln(p_2/p_1)$ .

- 8 Per il calcolo della variazione di entropia possiamo scegliere una *qualsiasi* trasformazione reversibile tra lo stato iniziale e lo stato finale: se scegliamo una trasformazione isoterma, durante la trasformazione è  $dS = \delta q/T$ , con  $T$  costante, per cui integrando tra lo stato iniziale e lo stato finale si ottiene  $S_2 - S_1 = q/T$ , dove  $q$  è il calore complessivamente fornito al sistema durante l'isoterma. Dato che, non variando la temperatura, nemmeno l'energia interna del gas subisce variazioni,  $q$  è uguale al lavoro compiuto dal gas:  $q = L = nRT \ln(V_2/V_1)$ . Pertanto,  $S_2 - S_1 = nR \ln(V_2/V_1)$ . Ovviamente, essendo  $p_1 V_1 = p_2 V_2$ , è anche  $S_2 - S_1 = nR \ln(p_1/p_2)$ .

- 9 L'incremento elementare di entropia è, per definizione,  $dS = \delta q/dT$ , dove  $\delta q$  è calore scambiato reversibilmente. Per un gas perfetto  $\delta q = p dV + n C_V dT$ , pertanto  $dS = (p/T)dV + (n C_V/T)dT$ , e tenuto conto che  $pV = nRT$  possiamo scrivere  $dS = (nR/V)dV + (n C_V/T)dT$ . Di qui, per integrazione tra lo stato iniziale e lo stato finale, otteniamo

$$S_2 - S_1 = nR \ln(V_2/V_1) + n C_V \ln(T_2/T_1).$$

Dato infine che  $R = C_p - C_V$  e che  $C_p/C_V = \gamma$ , si ottiene

$$(A) \quad S_2 - S_1 = n C_V \ln(T_2 V_2^\gamma / T_1 V_1^\gamma).$$

Se ora poniamo  $pV/nR$  in luogo di  $T$ , oppure  $nRT/p$  in luogo di  $V$ , otteniamo rispettivamente

$$(B) \quad S_2 - S_1 = n C_V \ln(p_2 V_2^\gamma / p_1 V_1^\gamma)$$

$$(C) \quad S_2 - S_1 = n C_V \ln(p_2^{1-\gamma} T_2^\gamma / p_1^{1-\gamma} T_1^\gamma).$$

*Osservazione.* Agli stessi risultati si poteva giungere anche senza appellarsi al primo principio, semplicemente calcolando la variazione di entropia (come siamo autorizzati a fare, per il fatto che la variazione di entropia dipende solo dallo stato iniziale e dallo stato finale) lungo una trasformazione reversibile composta da un'isobara + un'isocora, oppure da un'isoterma + un'isocora, oppure da un'isoterma + un'isobara. Supponiamo ad

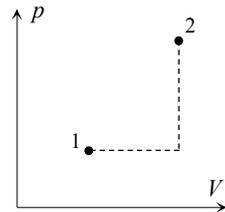


Fig. 13

esempio (fig. 13) che il gas si espanda dapprima fino al volume finale  $V_2$  lungo una trasformazione isobara, e poi raggiunga la pressione finale  $p_2$  lungo un'isocora: l'entropia subisce prima l'incremento  $n C_p \ln(V_2/V_1)$ , poi l'incremento  $n C_V \ln(p_2/p_1)$ . Essendo  $C_p = \gamma C_V$ , si vede subito che complessivamente, come più sopra si è già trovato, è  $S_2 - S_1 = n C_V \ln(p_2 V_2^\gamma / p_1 V_1^\gamma)$ .

- 10 Per un gas di Van der Waals il calore infinitesimo assorbito reversibilmente è  $\delta q = p dV + dU = \left( \frac{nRT}{V - nB} - \frac{n^2 A}{V^2} \right) dV + n C_V dT + \frac{n^2 A dV}{V^2} = \frac{nRT}{V - nB} dV + n C_V dT$ . Pertanto  $dS = \delta q/dT = \frac{nR}{V - nB} dV + \frac{n C_V dT}{T}$ , da cui per integrazione

$S_2 - S_1 = nR \ln [(V_2 - nB) / (V_1 - nB)] + nC_V \ln (T_2 / T_1)$ . Se assumiamo<sup>[1]</sup> che anche per un gas di Van der Waals sia  $R = C_p - C_V$ , arriviamo ancora alle espressioni  $A$ ,  $B$  e  $C$  ottenute alla risposta precedente per il gas perfetto, salvo sostituzione di  $V$  con  $V - nB$ , e di  $p$  con  $p + n^2A/V^2$ .

- 11 Falso in generale: l'entropia è una funzione di stato, le sue variazioni dipendono solo dallo stato iniziale e dallo stato finale, non dalle particolari modalità della trasformazione. Sarebbe però vero per le trasformazioni senza scambi di calore: mentre, per la definizione stessa di entropia (integrale fra stato iniziale e stato finale del rapporto  $\delta q/T$ ), le adiabatiche reversibili non darebbero luogo a variazioni di entropia, in caso di adiabatica irreversibile l'entropia finale sarebbe (principio di aumento dell'entropia), necessariamente maggiore di quella iniziale. Ne consegue che:

1 – se l'entropia finale di un sistema è *minore* di quella iniziale, si sono certamente verificati scambi di calore, in entrata o in uscita, con altri sistemi;

2 – mentre, in generale, un sistema fisico può passare da uno stato A a uno stato B sia in modo reversibile che in modo irreversibile, *questo non è vero per le trasformazioni adiabatiche*: per una qualsiasi adiabatica reversibile l'entropia resterebbe uguale, per una qualsiasi adiabatica irreversibile l'entropia aumenterebbe. Dunque, per un sistema che subisce una trasformazione adiabatica a partire da un determinato stato iniziale A, lo stato finale B sarà necessariamente *diverso* a seconda che la trasformazione sia o non sia reversibile.

- 12 La temperatura rimane uguale, il volume per ipotesi raddoppia. Pertanto, in base alla (A) della pagina precedente l'aumento dell'entropia è

$$S_2 - S_1 = nC_V \ln (2^{\gamma-1}) = 3(3R/2) \ln (2^{0,667}) = 17,3 \text{ J/K.}$$

Oppure: dato che la temperatura rimane uguale, possiamo riferire il calcolo della variazione di entropia a un'espansione reversibile isoterma: pertanto,  $S_2 - S_1 = nR \ln (V_2/V_1) = 3 \times 8,31 \times \ln 2 = 17,3 \text{ J/K.}$

- 13 Il gas si trova costantemente alla temperatura della sorgente, altrimenti la trasformazione non sarebbe reversibile. Dato che l'espansione non ha modificato la temperatura del gas, col ripristino del volume iniziale il gas ritorna allo stato termodinamico iniziale, perciò anche l'entropia (funzione di stato) recupera il valore iniziale: durante la compressione diminuisce cioè di quanto era aumentata durante l'espansione: 17,3 J/K. L'incremento di entropia della sorgente è il rapporto tra il calore  $q$  da essa assorbito e la sua temperatura assoluta  $T = (80 + 273) \text{ K} = 353 \text{ K}$ . Dato che, essendo la compressione isoterma, l'energia interna del gas non subisce variazioni, per il primo principio il calore  $q$  che il cede gas alla sorgente è uguale al valore assoluto del lavoro resistente compiuto:

$q = |nRT \ln (V_2/V_1)| = 3 \times 8,31 \times 353 \ln 2 = 6100 \text{ J}$ . L'entropia della sorgente aumenta dunque di  $q/T = 6100 \text{ J} / 353 \text{ K} = 17,3 \text{ J/K}$ , cioè esattamente di quanto è diminuita l'entropia del gas. Ciò era prevedibile a priori,

<sup>1</sup> L'errore che in tal modo si commette è di solito del tutto trascurabile.