

### Esercizio II.2

L'acqua sotto-raffreddata è acqua liquida raffreddata sotto il suo punto di fusione normale. Questo stato è termodinamicamente instabile e basta una piccola perturbazione esterna per trasformare l'acqua in ghiaccio. Supponiamo di avere  $n = 2$  moli di acqua sotto-raffreddata in un ambiente a temperatura  $t_0 = -10^\circ\text{C}$  e pressione  $P = 1$  atm. A partire da un certo istante l'acqua si congela rapidamente senza modificare la temperatura dell'ambiente. Il calore specifico molare dell'acqua è  $c_a = 75.3$  J/(K mol) e del ghiaccio è  $c_g = 37.7$  J/(K mol); inoltre, il calore latente nel passaggio liquido-solido sia  $\lambda = 333.5$  J/g, indipendente dalla temperatura a cui il passaggio avviene.

1. Discutere se la trasformazione sia reversibile o irreversibile.

Calcolare la variazione di entropia:

2. dell'acqua;

3. dell'ambiente;

4. dell'universo.

Suggerimento: per il calcolo della variazione dell'entropia dell'acqua conviene considerare la trasformazione reversibile in cui l'acqua si scalda lentamente fino a  $0^\circ\text{C}$ , poi solidifica a quella temperatura e successivamente si raffredda di nuovo fino a  $t_0$ .

### Soluzione II.2

1. Il passaggio di stato è reversibile solo se avviene alla temperatura normale di fusione di  $0^\circ\text{C}$  ( $T_f = 273.15$  K), dato che solo a quella temperatura la fase liquida e solida dell'acqua possono coesistere all'equilibrio durante il processo di solidificazione. Dunque la solidificazione dell'acqua sotto-raffreddata non è una trasformazione reversibile.

2. Per calcolare le variazioni di entropia basta individuare quali sono gli stati iniziali e finali del sistema (acqua/ghiaccio) e dell'ambiente nella trasformazione assegnata. Per l'acqua lo stato iniziale corrisponde a 2 moli di acqua liquida a temperatura  $T_0 = 263.15$  K; lo stato finale corrisponde alla stessa quantità d'acqua alla stessa temperatura, ma in fase solida. Per calcolare la variazione di entropia occorre scegliere una qualunque trasformazione reversibile che connetta tali stati. La più semplice consiste in tre fasi: i) riscaldamento lento dell'acqua da 263.15 K a 273.15 K usando infiniti termostati a temperature crescenti; ii) congelamento lento dell'acqua al punto fisso a 273.15 K; iii) raffreddamento lento del ghiaccio fino a 263.15 K con infiniti termostati a temperature decrescenti. Nella fase di riscaldamento la variazione di entropia è  $\Delta S = \int \delta Q_{\text{rev}}/T$  con  $\delta Q_{\text{rev}} = nc_a dT$ . Integrando

da  $T_0$  a  $T_f$  si ottiene

$$\Delta S_i = nc_a \ln \frac{T_f}{T_0} = (150.6 \text{ J/K}) \ln \frac{273.15}{263.15} = 5.617 \text{ J/K}. \quad (1)$$

Nella fase di congelamento reversibile, a  $T = T_f$  costante, si avrà

$$\Delta S_{ii} = -\frac{m\lambda}{T_f}, \quad (2)$$

dove il segno meno tiene conto del fatto che l'acqua cede calore congelandosi. Per determinare la massa  $m$  occorre ricordare che la massa molecolare della molecola d'acqua  $\text{H}_2\text{O}$  è 18 g/mol, da cui  $m = 36$  g. Dunque

$$\Delta S_{ii} = \frac{12006 \text{ J}}{273.15 \text{ K}} = -43.95 \text{ J/K}. \quad (3)$$

Infine nella fase di raffreddamento del ghiaccio si ha

$$\Delta S_{iii} = nc_g \ln \frac{T_0}{T_f} = (75.4 \text{ J/K}) \ln \frac{263.15}{273.15} = -2.812 \text{ J/K}. \quad (4)$$

Sommando i tre contributi otteniamo la variazione di entropia dell'acqua nel passaggio di stato assegnato:

$$\Delta S_{\text{acqua}} = -41.145 \text{ J/K}. \quad (5)$$

**3.** Per calcolare la variazione di entropia dell'ambiente occorre considerare che la sua temperatura non varia mentre assorbe il calore  $Q = m\lambda$  ceduto dall'acqua nel processo di solidificazione. La sua entropia invece aumenta per effetto del calore assorbito a temperatura costante:

$$\Delta S_{\text{ambiente}} = \frac{m\lambda}{T_0} = 45.624 \text{ J/K}. \quad (6)$$

Per inciso, può sembrare strano che in questa relazione si usi il calore ceduto dall'acqua nella trasformazione reale, irreversibile, perché in questo modo sembrerebbe che il valore di  $\Delta S$  dipenda dal tipo di trasformazione. In realtà il ragionamento è più sottile. L'ambiente in questo caso è semplicemente un termostato, cioè un sistema di capacità termica infinita rispetto al sistema costituito dai 36 g di acqua che si congelano. Possiamo immaginarlo come un sistema di grande capacità termica  $C$  che, invece di rimanere a  $T$  costante nella trasformazione, aumenti la sua temperatura di  $\Delta T = Q/C$ ; dato che  $Q$  è finito e  $C$  è molto grande, la variazione di temperatura  $\Delta T$  è molto minore di  $T_0$ . A questo punto, se vogliamo calcolare  $\Delta S$  per questo sistema dobbiamo connettere i due stati (cioè le due temperature  $T_0$  e  $T_0 + \Delta T$ ), con una trasformazione reversibile che sfrutti altri, infiniti, termostati. In questo

modo troviamo  $\Delta S = C \ln[(T_0 + \Delta T)/T_0] = C \ln[1 + (\Delta T/T_0)]$  che possiamo approssimare con  $\Delta S \sim C\Delta T/T_0 = Q/T_0$ . Questo risultato vale proprio nel limite  $C \rightarrow \infty$  che ci interessa e che ci conduce al risultato precedente.

4. La variazione di entropia dell'universo è la somma di quelle dell'acqua e dell'ambiente:

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{acqua}} + \Delta S_{\text{ambiente}} = 4.48 \text{ J/K}. \quad (7)$$

Otteniamo un valore positivo, come ci si aspetta per una trasformazione irreversibile.