CAPITOLO

4

L'entropia

Il calore passa da solo dal caldo al freddo, e mai il contrario: dietro questa osservazione quotidiana c'è la legge che dà una direzione al tempo.

OBIETTIVI

1. Ricavare dal ciclo di Carnot la disuguaglianza di Clausius e applicarla a cicli reversibili e irreversibili.
2. Definire l'entropia come funzione di stato e calcolarne le variazioni per sorgenti, cambiamenti di stato, riscaldamenti e gas perfetti, anche con un percorso reversibile sostitutivo.
3. Enunciare il secondo principio come legge dell'entropia e usarlo per riconoscere i processi irreversibili e l'energia degradata.
4. Interpretare l'entropia con i microstati e la formula di Boltzmann, e spiegare l'irreversibilità come improbabilità.
5. Enunciare il terzo principio e discutere i limiti della metafora del disordine.
6. Misurare in laboratorio la variazione di entropia in un mescolamento e confrontare previsione e misura.

INDICE DEL CAPITOLO

4.1 Dal ciclo di Carnot alla disuguaglianza di Clausius 2

4.2 L'entropia, funzione di stato 5

4.3 Calcolare le variazioni di entropia 8

4.4 Il secondo principio come legge dell'entropia 12

4.5 L'interpretazione statistica dell'entropia 16

Fisica 4 · Parte I · La termodinamica · versione 1.0
Capitolo 4: L'entropia · pagine 105–132 del volume completo · estratto per lo studio

Lascia cadere una goccia d'inchiostro in un bicchiere d'acqua: in pochi minuti il colore si è diffuso dappertutto, e nessuno ha mai visto l'inchiostro raccogliersi di nuovo in una goccia. Una tazza di tè lasciata sul tavolo si raffredda fino alla temperatura della stanza e non torna mai a scaldarsi da sola. Un vetro rotto non si ricompone. Nessuno di questi processi inversi violerebbe la conservazione dell'energia, eppure non accadono. Nel capitolo precedente il secondo principio ha preso la forma di due divieti, gli enunciati di Kelvin e di Clausius, e ha fissato un limite al rendimento delle macchine. In questo capitolo lo riscriviamo come una legge quantitativa, con una nuova funzione di stato, l'**entropia**, che si calcola come si calcola l'energia interna e che in un sistema isolato non può diminuire. Alla fine scopriremo, con Boltzmann, che cosa misura l'entropia a livello delle molecole, e perché il tempo ha una direzione.

4.1 Dal ciclo di Carnot alla disuguaglianza di Clausius

4.1.1 Il rapporto fra calore e temperatura nel ciclo di Carnot

Nel capitolo precedente hai ricavato il rendimento di una macchina di Carnot, che lavora fra una sorgente calda a temperatura T_c e una sorgente fredda a temperatura T_f (in kelvin): $\eta_C = 1 - T_f/T_c$. Lo stesso rendimento, scritto con i calori scambiati, è $\eta = 1 - |Q_f|/Q_c$. Confrontando le due espressioni si ottiene $|Q_f|/Q_c = T_f/T_c$, cioè

$$\frac{Q_c}{T_c} = \frac{|Q_f|}{T_f} \quad \text{(ciclo di Carnot)}$$

In questo capitolo conviene usare i calori **con il loro segno**, secondo la convenzione adottata per il primo principio: $Q > 0$ se il calore è assorbito dal sistema, $Q < 0$ se è ceduto. Nel ciclo di Carnot Q_c è positivo e Q_f è negativo, quindi $|Q_f| = -Q_f$, e l'uguaglianza diventa

$$\frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} = 0$$

Il calore scambiato non si conserva lungo il ciclo, perché una parte diventa lavoro; si conserva invece, cambiato di segno, il rapporto fra il calore scambiato e la temperatura alla quale è scambiato. Nell'esempio della Figura 4.1, una mole di gas biatomico fra 500 K e 300 K, la macchina assorbe $Q_c = 2881$ J e cede $Q_f = -1729$ J: i calori sono diversi, ma $Q_c/T_c = +5{,}76$ J/K e $Q_f/T_f = -5{,}76$ J/K. L'esempio svolto alla fine di questo paragrafo mostra che il risultato non è una coincidenza numerica.

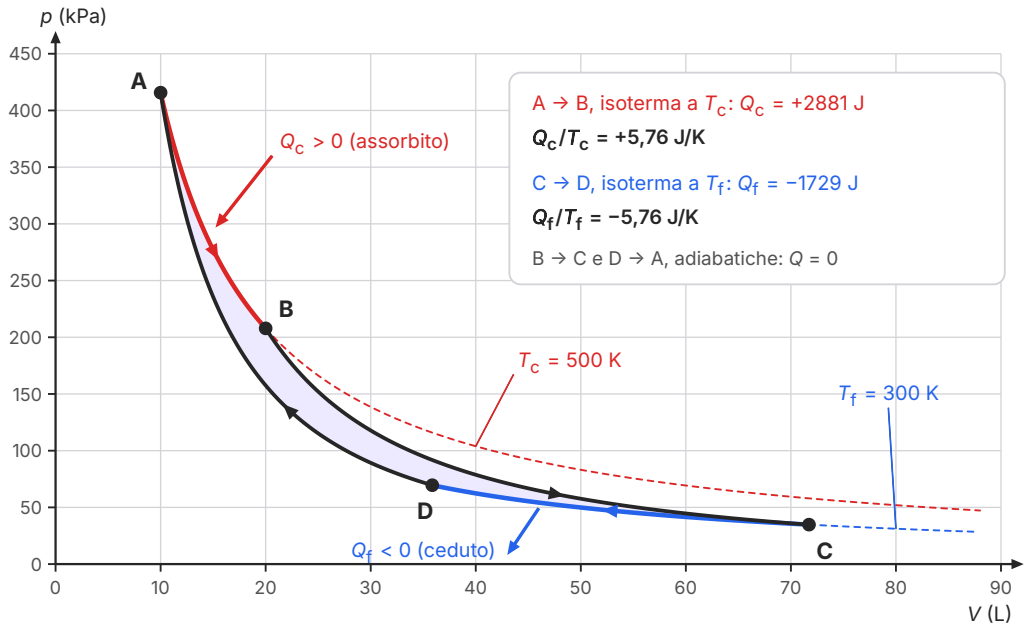

Figura 4.1 Ciclo di Carnot di 1,00 mol di gas perfetto biatomico ($\gamma = 1{,}40$) nel piano p–V, calcolato con $pV = nRT$ sulle isoterme e pV^{γ} = costante sulle adiabatiche: $V_A = 10{,}0$ L, $V_B = 20{,}0$ L, $V_C = 71{,}7$ L, $V_D = 35{,}9$ L. Il ciclo è percorso in senso orario. I calori scambiati sulle due isoterme sono diversi, ma i rapporti Q/T sono opposti. Le curve tratteggiate prolungano le due isoterme.

4.1.2 Le macchine irreversibili

Per il teorema di Carnot una macchina irreversibile che lavora fra le stesse due sorgenti ha un rendimento minore: $\eta < 1 - T_f/T_c$. Allora $1 - |Q_f|/Q_c < 1 - T_f/T_c$, cioè $|Q_f|/Q_c > T_f/T_c$: a parità di calore assorbito, la macchina irreversibile cede alla sorgente fredda più calore di quella reversibile. Ripetendo i passaggi di prima con i segni si trova

$$\frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} < 0 \quad \text{(macchina irreversibile fra due sorgenti)}$$

Un motore reale fra 500 K e 300 K con rendimento del 25%, per esempio, che assorbe $Q_c = 1000$ J, produce 250 J di lavoro e cede $Q_f = -750$ J. La somma vale 1000 J/500 K − 750 J/300 K = 2,00 J/K − 2,50 J/K = −0,50 J/K: è negativa, come previsto. Una macchina reversibile, con lo stesso calore assorbito, cederebbe solo 600 J, e la somma sarebbe nulla.

ESEMPIO SVOLTO

Perché nel ciclo di Carnot la somma dei rapporti Q/T è zero

Obiettivo. Dimostrare che $Q_c/T_c + Q_f/T_f = 0$ per un ciclo di Carnot percorso da n moli di gas perfetto, usando soltanto i risultati dei capitoli sul primo principio e sulle trasformazioni adiabatiche.

Passo 1: il calore sulle isoterme. Lungo un'isoterma di un gas perfetto $\Delta U = 0$, quindi per il primo principio $Q = W = nRT\ln(V_f/V_i)$, come hai visto studiando il primo principio. Sull'isoterma A → B, a T_c: $Q_c = nRT_c\ln(V_B/V_A)$, positivo perché il gas si espande. Sull'isoterma C → D, a T_f: $Q_f = nRT_f\ln(V_D/V_C)$, negativo perché il gas è compresso.

Passo 2: dividere per le temperature. $Q_c/T_c = nR\ln(V_B/V_A)$ e $Q_f/T_f = nR\ln(V_D/V_C)$. Le temperature sono sparite: resta da confrontare due rapporti fra volumi.

Passo 3: le adiabatiche. Lungo un'adiabatica reversibile $TV^{\gamma-1}$ = costante, come hai visto studiando le adiabatiche. Sulla B → C: $T_cV_B^{\gamma-1} = T_fV_C^{\gamma-1}$; sulla D → A: $T_fV_D^{\gamma-1} = T_cV_A^{\gamma-1}$. Dividendo membro a membro la prima uguaglianza per la seconda, le temperature si semplificano: $(V_B/V_A)^{\gamma-1} = (V_C/V_D)^{\gamma-1}$, quindi $V_B/V_A = V_C/V_D$.

Passo 4: la conclusione. Poiché $\ln(V_D/V_C) = -\ln(V_C/V_D) = -\ln(V_B/V_A)$, si ha $Q_f/T_f = -Q_c/T_c$, cioè $Q_c/T_c + Q_f/T_f = 0$.

Controllo numerico. Con i dati della Figura 4.1: $V_B/V_A = 20{,}0/10{,}0 = 2{,}00$ e $V_C/V_D = 71{,}7/35{,}9 = 2{,}00$. $Q_c/T_c = 1{,}00\ \text{mol} \times 8{,}314\ \text{J/(mol·K)} \times \ln 2 = 5{,}76\ \text{J/K}$. Dal passo 2 segue anche il rendimento: $\eta = 1 - |Q_f|/Q_c = 1 - T_f/T_c = 1 - 300/500 = 0{,}40$, e infatti $(2881\ \text{J} - 1729\ \text{J})/2881\ \text{J} = 0{,}40$.

4.1.3 Un ciclo qualsiasi

Un ciclo reale scambia calore con molte sorgenti a temperature diverse, non con due sole. Consideriamo un ciclo reversibile qualsiasi, come quello ellittico della Figura 4.2, e tagliamolo con una famiglia di adiabatiche molto vicine fra loro. Fra due adiabatiche consecutive sostituiamo i due archi del ciclo con due tratti di isoterma: otteniamo un ciclo di Carnot sottile. La somma di tutti questi cicli di Carnot riproduce il ciclo di partenza, per due ragioni. Ogni tratto di adiabatica interno è percorso due volte, in versi opposti, da due cicli vicini, e i suoi contributi si cancellano; inoltre, più le adiabatiche sono fitte, più la spezzata di isoterme si confonde con il ciclo vero.

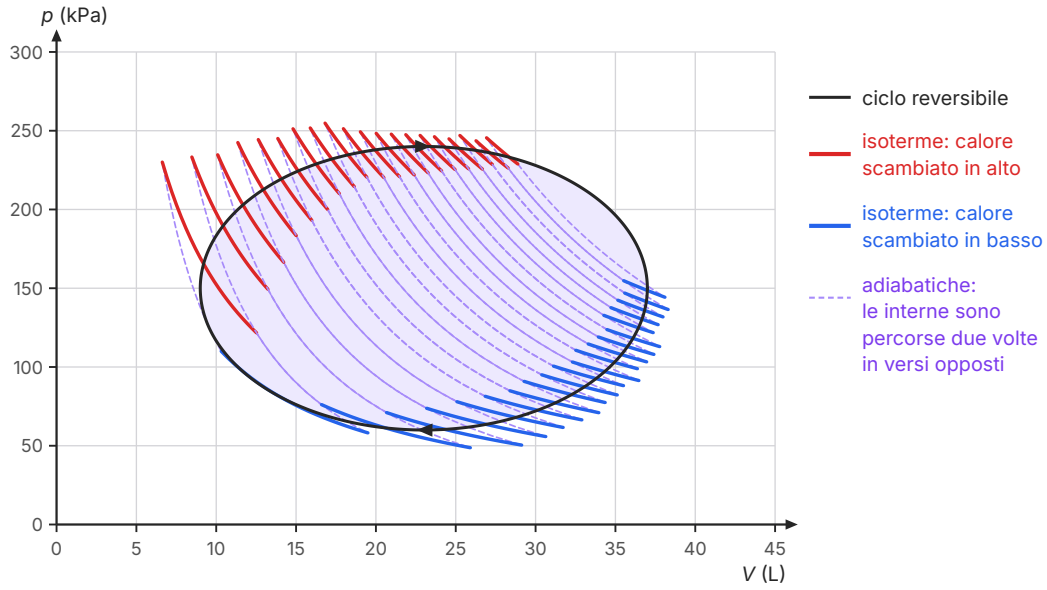

Figura 4.2 Un ciclo reversibile qualsiasi (ellisse, 1,00 mol di gas perfetto monoatomico) approssimato da ventiquattro cicli di Carnot sottili, delimitati da adiabatiche $pV^{5/3}$ = costante (tratteggiate) e chiusi da tratti di isoterma pV = costante, tutti calcolati. Le adiabatiche interne sono percorse in un verso da un ciclo e nel verso opposto dal ciclo vicino: nella somma restano solo i tratti isotermi, che seguono il contorno.

Per ogni ciclo di Carnot sottile la somma dei due rapporti Q/T è zero; sommando su tutti i cicli si trova che, per qualunque ciclo reversibile, la somma dei rapporti Q_i/T_i estesa a tutti i tratti in cui il sistema scambia calore è nulla. Se il ciclo è irreversibile, il ragionamento sulle due sorgenti si generalizza (la dimostrazione completa si trova nel libro di Fermi indicato in bibliografia) e la somma è negativa. Il risultato è la **disuguaglianza di Clausius**:

$$\Sigma \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \text{ (ciclo qualsiasi; = per i cicli reversibili, < per quelli irreversibili)}$$

T_i è la temperatura della sorgente con cui il sistema scambia il calore Q_i; in un ciclo reversibile coincide con quella del sistema, perché uno scambio di calore reversibile avviene solo fra corpi a temperature (quasi) uguali. La disuguaglianza riguarda un **ciclo**; nel prossimo paragrafo la useremo per confrontare due stati diversi.

4.2 L'entropia, funzione di stato

4.2.1 Una somma che non dipende dal percorso

Prendi due stati di equilibrio A e B di un sistema e collegali con due trasformazioni reversibili diverse, il percorso 1 e il percorso 2. Andando da A a B lungo il percorso 1 e tornando da B ad A

lungo il percorso 2 si percorre un ciclo reversibile, per il quale la somma dei rapporti Q/T è zero:

$$\Sigma_{\text{A}\to\text{B, percorso 1}} \frac{Q}{T} + \Sigma_{\text{B}\to\text{A, percorso 2}} \frac{Q}{T} = 0$$

Una trasformazione reversibile si può percorrere al contrario passando per gli stessi stati: tutti i calori cambiano segno e le temperature restano le stesse. Quindi $\Sigma_{\text{B}\to\text{A, percorso 2}}\, Q/T = -\Sigma_{\text{A}\to\text{B, percorso 2}}\, Q/T$, e l'uguaglianza diventa

$$\Sigma_{\text{A}\to\text{B, percorso 1}} \frac{Q}{T} = \Sigma_{\text{A}\to\text{B, percorso 2}} \frac{Q}{T}$$

Il calore scambiato da A a B dipende dal percorso, come sai dallo studio del primo principio; la somma dei rapporti fra il calore e la temperatura no, purché il percorso sia reversibile. Una grandezza la cui variazione dipende solo dallo stato iniziale e da quello finale è una funzione di stato: è la situazione dell'energia interna, e anche dell'energia potenziale in meccanica (*Fisica 3*, capitolo 5), la cui variazione non dipende dalla strada percorsa da un corpo.

4.2.2 La definizione di entropia

Si chiama **entropia** la funzione di stato S la cui variazione fra due stati di equilibrio A e B è la somma dei rapporti fra il calore scambiato e la temperatura assoluta alla quale è scambiato, calcolata lungo una **qualunque trasformazione reversibile** che porta da A a B:

$$\Delta S = S_\text{B} - S_\text{A} = \Sigma_{\text{A}\to\text{B, reversibile}} \frac{Q_\text{rev}}{T}$$

L'entropia si misura in joule al kelvin (J/K). Come l'energia potenziale, è definita a meno di una costante: la fisica usa solo le sue variazioni, e possiamo assegnare il valore zero a uno stato di riferimento scelto a piacere. È una grandezza **additiva**: l'entropia di un sistema formato da più parti è la somma delle entropie delle parti, perché il calore scambiato dal sistema è la somma di quelli scambiati dalle parti. Se la temperatura varia lungo il percorso, la somma si fa su tratti così piccoli che in ciascuno T sia quasi costante.

Una conseguenza immediata: in una trasformazione adiabatica reversibile $Q = 0$ in ogni tratto, quindi $\Delta S = 0$. Per questo un'adiabatica reversibile si chiama anche **trasformazione isoentropica**. Attenzione all'aggettivo «reversibile»: un'adiabatica irreversibile, come l'espansione libera che studierai fra poco, ha $Q = 0$ ma $\Delta S \neq 0$.

APPROFONDIMENTO

Clausius dà un nome all'entropia

Rudolf Clausius formulò il suo enunciato del secondo principio nel 1850 e negli anni seguenti cercò una grandezza che misurasse in modo quantitativo quanto una trasformazione è «non compensata», cioè irreversibile. Nella memoria del 1865 diede a questa grandezza il nome di *entropia*. Spiegò di averlo costruito sul greco τροπή (*tropḗ*), che significa «trasformazione», e di averlo voluto simile alla parola *energia*, perché le due grandezze gli sembravano strettamente imparentate. Il simbolo S, usato ancora oggi, è quello che usava Clausius.

La memoria si chiude con due frasi diventate celebri, che riassumono i due principi della termodinamica estendendoli all'intero universo: l'energia dell'universo è costante; l'entropia dell'universo tende a un massimo. La seconda affermazione dava una forma quantitativa a un'idea che Kelvin e Helmholtz avevano già discusso qualche anno prima: la «**morte termica**» dell'universo, uno stato finale di temperatura uniforme in cui nessuna macchina potrebbe più funzionare.

4.2.3 Il diagramma temperatura–entropia

Poiché l'entropia è una funzione di stato, ogni stato di equilibrio ha la sua entropia, e le trasformazioni reversibili si possono rappresentare in un piano che ha l'entropia in ascissa e la temperatura in ordinata: il **diagramma *T*–*S***. Il ciclo di Carnot vi diventa un rettangolo (Figura 4.3): le due isoterme sono segmenti orizzontali, le due adiabatiche reversibili, isoentropiche, sono segmenti verticali.

Il diagramma ha una proprietà analoga a quella del piano p–V. Su un tratto isotermo il calore scambiato è $Q = T\Delta S$, cioè l'area del rettangolo compreso fra il tratto e l'asse delle ascisse. Più in generale, l'area sotto una trasformazione reversibile nel diagramma T–S è il calore scambiato, come nel piano p–V l'area sotto la curva è il lavoro. In un ciclo l'area racchiusa è il calore netto assorbito, che per il primo principio ($\Delta U = 0$) è uguale al lavoro netto: per il ciclo della figura $W = (T_c - T_f)\Delta S = 200\ \text{K} \times 5{,}76\ \text{J/K} = 1153\ \text{J}$, lo stesso valore trovato nel piano p–V.

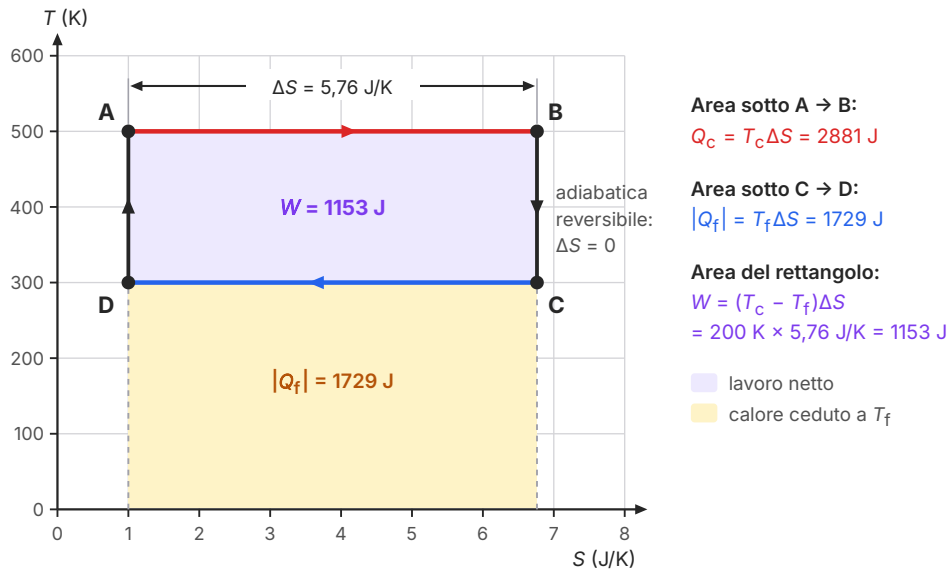

Figura 4.3 Il ciclo di Carnot della Figura 4.1 nel diagramma T–S. Lo zero dell'entropia è arbitrario: qui si è posto S_A = 1,00 J/K. Le isoterme sono orizzontali, le adiabatiche reversibili verticali. L'area sotto A → B è il calore assorbito, quella sotto C → D il calore ceduto; l'area del rettangolo è il lavoro netto.

DA RICORDARE

L'entropia del sistema non sa come ci si è arrivati

La variazione di entropia di un sistema fra due stati di equilibrio è la stessa, qualunque trasformazione li colleghi, reversibile o irreversibile. La definizione chiede però di **calcolarla** lungo una trasformazione reversibile. Se il processo reale è irreversibile, si immagina un percorso reversibile fra gli stessi stati iniziale e finale, anche molto diverso da quello reale, e si calcola su quello.

Che cosa distingue allora un processo reversibile da uno irreversibile? Non la variazione di entropia del sistema, ma quella dell'**ambiente**, e quindi quella totale. Lo vedrai fra poco, studiando il secondo principio come legge dell'entropia.

4.3 Calcolare le variazioni di entropia

4.3.1 Sorgenti di calore e trasformazioni isoterme

Il caso più semplice è una sorgente di calore, un corpo così grande che la sua temperatura T non cambia mentre scambia calore. Qualunque scambio di calore è, dal punto di vista della sorgente, una trasformazione isoterma, e possiamo immaginarlo reversibile: la variazione della sua entropia è

$$\Delta S_{\text{sorgente}} = \frac{Q}{T}$$

con Q calore assorbito dalla sorgente. Il mare, l'atmosfera, l'acqua di un grande lago sono buone approssimazioni di sorgenti. Se l'aria di una stanza a 20 °C riceve 5000 J da un termosifone, la sua entropia aumenta di 5000 J/293,15 K = 17,1 J/K.

Per un gas perfetto che compie una trasformazione isoterma reversibile da V_i a V_f, $\Delta U = 0$ e $Q = W = nRT \ln(V_f/V_i)$. Dividendo per la temperatura costante:

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_f}{V_i} \text{ (isoterma di un gas perfetto)}$$

Qui e nel resto del capitolo «ln» è il logaritmo naturale, in base e, come nei capitoli precedenti. L'entropia cresce se il gas si espande e diminuisce se è compresso. Raddoppiando il volume di una mole, $\Delta S = 8{,}314$ J/(mol·K) × 1 mol × ln 2 = 5,76 J/K, qualunque sia la temperatura.

4.3.2 Cambiamenti di stato

Durante la fusione o l'ebollizione a pressione costante la temperatura resta costante (*Fisica 2*, capitolo 13), e la sostanza assorbe il calore latente $Q = mL$. Fornendo il calore molto lentamente, da una sorgente a una temperatura appena superiore, il passaggio è reversibile. Quindi

$$\Delta S = \frac{mL}{T} \text{ (cambiamento di stato alla temperatura } T\text{)}$$

Fondere 1,00 kg di ghiaccio a 0 °C costa $3{,}34 \times 10^5$ J, e l'entropia aumenta di $3{,}34 \times 10^5$ J/273,15 K = 1223 J/K. Vaporizzare 1,00 kg d'acqua a 100 °C richiede $2{,}26 \times 10^6$ J e fa crescere l'entropia di $2{,}26 \times 10^6$ J/373,15 K = 6057 J/K, circa cinque volte tanto. Nei passaggi inversi, solidificazione e condensazione, l'entropia della sostanza diminuisce degli stessi valori.

4.3.3 Riscaldare un corpo

Quando un corpo di massa m e calore specifico c si scalda da T_i a T_{fin}, la temperatura cambia lungo il percorso, e la definizione non si applica in un solo passo. (In questo capitolo la temperatura finale si indica con T_{fin}, per non confonderla con la temperatura T_f della sorgente fredda.) Si procede come per il lavoro di un'isoterma nel capitolo sul primo principio: si divide il riscaldamento in tanti piccoli salti di temperatura ΔT, in ciascuno dei quali il corpo assorbe $mc\Delta T$ a una temperatura quasi costante, e si sommano i contributi $mc\Delta T/T$. (Il percorso reversibile è un riscaldamento con una successione di sorgenti, ciascuna appena più calda del corpo.) Il limite della somma, quando i salti diventano infinitamente piccoli, è

$$\Delta S = mc \ln \frac{T_{\text{fin}}}{T_i} \text{ (c costante, senza cambiamenti di stato)}$$

Lo dimostrerai con gli strumenti dell'analisi matematica; qui lo verifichiamo con i numeri. La Tabella 4.1 calcola la somma per 1,00 kg d'acqua scaldato da 20 °C a 80 °C, in sei salti da 10 K, usando per ogni salto la temperatura media. Il totale, 779,4 J/K, differisce di meno di 0,1 J/K dal risultato della formula, $mc\ln(353{,}15/293{,}15) = 4186\ \text{J/K} \times 0{,}1862 = 779{,}5\ \text{J/K}$. Con un solo salto da 60 K si otterrebbe 777,2 J/K, con sessanta salti da 1 K 779,47 J/K: più i salti sono piccoli, più la somma si avvicina alla formula. Se il corpo si raffredda, $T_{\text{fin}} < T_{\text{i}}$, il logaritmo è negativo e l'entropia diminuisce.

Tabella 4.1 Variazione di entropia di 1,00 kg d'acqua scaldato da 20 °C a 80 °C, calcolata come somma su salti di 10 K (c = 4186 J/(kg·K)). Per confronto, la formula $mc\ln(T_{\text{fin}}/T_{\text{i}})$ dà 779,5 J/K.

Salto di temperatura (K)	T media (K)	$Q = mc\Delta T$ (J)	Q/T (J/K)
293,15 → 303,15	298,15	41 860	140,4
303,15 → 313,15	308,15	41 860	135,8
313,15 → 323,15	318,15	41 860	131,6
323,15 → 333,15	328,15	41 860	127,6
333,15 → 343,15	338,15	41 860	123,8
343,15 → 353,15	348,15	41 860	120,2
Somma		**251 160**	**779,4**

4.3.4 Un gas perfetto in una trasformazione qualsiasi

Un gas perfetto passa dallo stato iniziale (T_{i}, V_{i}) allo stato finale (T_{fin}, V_{f}). Poiché l'entropia è una funzione di stato, possiamo scegliere il percorso reversibile più comodo: prima un'isocora reversibile a volume V_{i}, da T_{i} a T_{fin}, poi un'isoterma reversibile a temperatura T_{fin}, da V_{i} a V_{f}. Sull'isocora il gas assorbe $Q = nc_V\Delta T$, e il calcolo è lo stesso del riscaldamento di un corpo, con nc_V al posto di mc; sull'isoterma vale la formula già vista. Sommando:

$$\Delta S = nc_V \ln\frac{T_{\text{fin}}}{T_{\text{i}}} + nR\ln\frac{V_{\text{f}}}{V_{\text{i}}} \quad \text{(gas perfetto, trasformazione qualsiasi)}$$

La formula vale per **qualunque** trasformazione fra quei due stati, anche irreversibile: dipende solo dagli stati. Contiene come casi particolari tutte le trasformazioni del gas perfetto. Su un'isobara, per esempio, $V_{\text{f}}/V_{\text{i}} = T_{\text{fin}}/T_{\text{i}}$, e con la relazione di Mayer, $c_V + R = c_p$, si ottiene $\Delta S = nc_p\ln(T_{\text{fin}}/T_{\text{i}})$. Su un'adiabatica reversibile, poiché $R = c_p - c_V = (\gamma - 1)c_V$, la formula diventa $\Delta S = nc_V\ln[T_{\text{fin}}V_{\text{f}}^{\gamma-1}/(T_{\text{i}}V_{\text{i}}^{\gamma-1})]$, che è zero perché $TV^{\gamma-1}$ è costante: l'adiabatica reversibile è davvero isoentropica.

ESEMPIO SVOLTO

Due percorsi, due calori, una sola variazione di entropia

Problema. 2,00 mol di azoto, che tratti come gas perfetto biatomico ($c_V = (5/2)R = 20{,}8$ J/(mol·K)), passano dallo stato A (300 K, 10,0 L) allo stato B (450 K, 30,0 L). Calcola il calore assorbito e la variazione di entropia lungo due percorsi reversibili: 1) isocora fino a 450 K, poi isoterma fino a 30,0 L; 2) isoterma a 300 K fino a 30,0 L, poi isocora fino a 450 K.

Percorso 1. Isocora: $Q = nc_V\Delta T = 2{,}00\ \text{mol} \times 20{,}79\ \text{J/(mol·K)} \times 150\ \text{K} = 6236$ J, e $\Delta S = nc_V \ln(450/300) = 41{,}57\ \text{J/K} \times 0{,}4055 = 16{,}86$ J/K. Isoterma a 450 K: $Q = nRT \ln 3 = 2{,}00 \times 8{,}314 \times 450 \times 1{,}0986\ \text{J} = 8220$ J, e $\Delta S = nR \ln 3 = 16{,}63\ \text{J/K} \times 1{,}0986 = 18{,}27$ J/K. In totale $Q_1 = 14\,456\ \text{J} \approx 1{,}45 \times 10^4$ J e $\Delta S = 35{,}1$ J/K.

Percorso 2. Isoterma a 300 K: $Q = 2{,}00 \times 8{,}314 \times 300 \times 1{,}0986\ \text{J} = 5480$ J, $\Delta S = 18{,}27$ J/K. Isocora: $Q = 6236$ J, $\Delta S = 16{,}86$ J/K. In totale $Q_2 = 11\,716\ \text{J} \approx 1{,}17 \times 10^4$ J e $\Delta S = 35{,}1$ J/K.

Commento. I calori differiscono di circa 2700 J, perché sull'isoterma a temperatura più alta il gas compie più lavoro; le variazioni di entropia coincidono. Le due isoterme scambiano calori diversi a temperature diverse, ma nella stessa proporzione, e i rapporti Q/T sono uguali. Controllo con la formula generale: $\Delta S = nc_V \ln 1{,}5 + nR \ln 3 = 35{,}1$ J/K.

4.3.5 L'espansione libera

Ora il caso che mette alla prova la definizione. Un recipiente rigido e isolato è diviso da un setto: da una parte c'è un gas perfetto, dall'altra il vuoto. Si toglie il setto e il gas occupa tutto il volume (Figura 4.4). È l'espansione libera già incontrata con il primo principio: $Q = 0$ perché le pareti sono isolanti, $W = 0$ perché il gas non spinge niente, quindi $\Delta U = 0$ e la temperatura di un gas perfetto non cambia. Durante l'espansione il gas non è in equilibrio, il processo non si può rappresentare con una curva nel piano p–V ed è irreversibile: nessuno ha mai visto un gas tornare spontaneamente in metà del recipiente.

Per calcolare ΔS scegliamo un percorso reversibile fra gli stessi due stati di equilibrio, lo stato iniziale (V_i, T) e quello finale (V_f, T). Hanno la stessa temperatura: il percorso più semplice è un'isoterma reversibile. Una trasformazione reversibile immaginaria, scelta solo per calcolare ΔS fra gli stati iniziale e finale di un processo irreversibile, si chiama **percorso reversibile sostitutivo**. Lungo l'isoterma il gas assorbirebbe il calore $nRT \ln(V_f/V_i)$ da una sorgente; dunque

$$\Delta S_{\text{gas}} = nR \ln \frac{V_f}{V_i} > 0 \ \text{(espansione libera)}$$

Per una mole che raddoppia il volume, $\Delta S = 5{,}76$ J/K, anche se il gas non ha scambiato calore con nessuno. Confronta le due espansioni. In quella isoterma reversibile il gas guadagna 5,76 J/K e la sorgente, che cede il calore, perde 5,76 J/K: in totale l'entropia non cambia. Nell'espansione libera il gas guadagna gli stessi 5,76 J/K e l'ambiente non cambia affatto: l'entropia totale aumenta. È il segno dell'irreversibilità, come vedrai nel prossimo paragrafo.

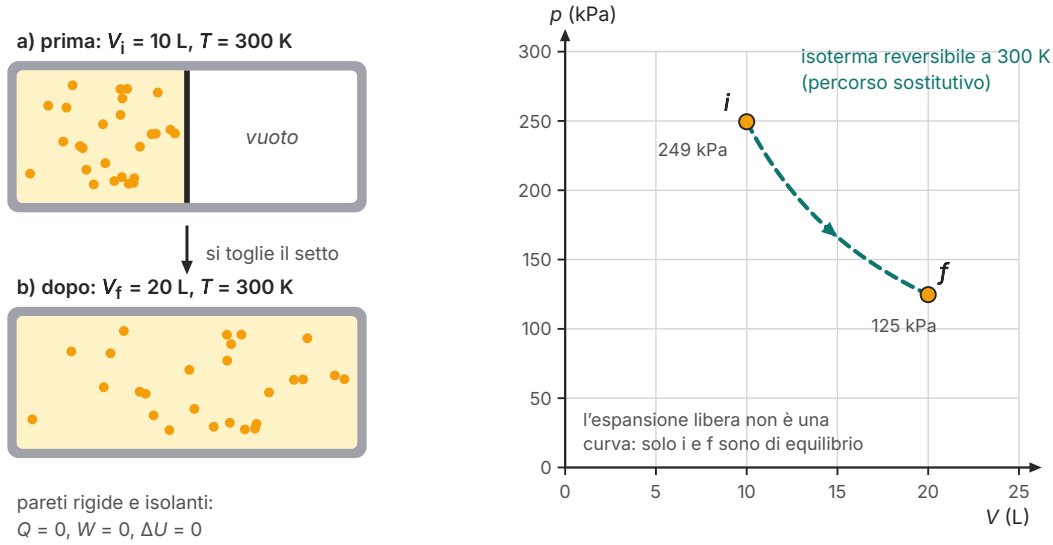

Figura 4.4 Espansione libera di 1,00 mol di gas perfetto da 10 L a 20 L. A sinistra, il recipiente prima e dopo la rimozione del setto. A destra, i due stati di equilibrio nel piano p–V, sulla stessa isoterma a 300 K (calcolata); l'isoterma reversibile tratteggiata non è il processo reale, ma il percorso sostitutivo su cui si calcola $\Delta S = nR \ln 2 = 5{,}76$ J/K.

ERRORE FREQUENTE

«Il calore è zero, quindi l'entropia non cambia»

Il ragionamento sbagliato è: «nell'espansione libera $Q = 0$, e $\Delta S = Q/T$, quindi $\Delta S = 0$». L'errore è usare il calore del processo reale, che è irreversibile. La formula $\Delta S = \Sigma\, Q/T$ vale solo lungo un percorso reversibile; per un processo irreversibile la somma dei Q/T realmente scambiati è sempre **minore** di ΔS, come vedrai fra poco.

La procedura corretta ha tre passi: 1) individua gli stati di equilibrio iniziale e finale del sistema; 2) inventa un percorso reversibile che li colleghi; 3) calcola $\Sigma\, Q_{rev}/T$ lungo quel percorso. Lo stesso errore si fa, al contrario, con le adiabatiche: «adiabatica» non vuol dire «isoentropica», a meno che la trasformazione sia reversibile.

4.4 Il secondo principio come legge dell'entropia

4.4.1 L'entropia di un sistema isolato non diminuisce

Un sistema passa dallo stato A allo stato B con una trasformazione irreversibile, scambiando i calori Q_i con sorgenti alle temperature T_i. Riportiamolo poi da B ad A con una trasformazione

reversibile, lungo la quale la somma dei Q/T vale $S_A - S_B$. Il ciclo complessivo è irreversibile, e per la disuguaglianza di Clausius

$$\Sigma_{A\to B}\frac{Q_i}{T_i} + (S_A - S_B) < 0 \Rightarrow S_B - S_A > \Sigma_{A\to B}\frac{Q_i}{T_i}$$

In una trasformazione irreversibile la variazione di entropia supera la somma dei Q/T realmente scambiati; in una reversibile le due sono uguali. Se il sistema è **isolato** non scambia calore con nessuno, la somma è zero e resta

$$\Delta S \geq 0 \text{ (sistema isolato; = solo per le trasformazioni reversibili)}$$

È il **principio di aumento dell'entropia**, la forma più generale del secondo principio: **in un sistema isolato l'entropia non può diminuire; aumenta in ogni trasformazione irreversibile e resta costante solo in quelle reversibili**. Ogni sistema si può rendere isolato includendovi tutto ciò con cui scambia energia. Il sistema studiato e il suo ambiente formano insieme l'**universo termodinamico**, che è isolato per costruzione, e per esso $\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{ambiente}} \geq 0$. Le trasformazioni reversibili sono un caso limite ideale; tutte quelle reali producono entropia.

4.4.2 Tre processi irreversibili

Il calore che passa da un corpo caldo a uno freddo. Un corpo a 400 K cede 1000 J a un corpo a 300 K, e i due sono abbastanza grandi da non cambiare temperatura. $\Delta S = -1000$ J/400 K + 1000 J/300 K = −2,50 J/K + 3,33 J/K = +0,83 J/K. Il corpo caldo perde entropia, ma il freddo ne guadagna di più, perché riceve lo stesso calore a una temperatura più bassa. Il passaggio inverso, dal freddo al caldo, darebbe −0,83 J/K ed è vietato.

L'attrito. Un blocco che scivola su un tavolo a 20 °C si ferma: 50 J di energia cinetica diventano energia interna del blocco e del tavolo, e finiscono come calore nell'aria della stanza. L'energia si è conservata, ma l'entropia della stanza è aumentata di 50 J/293,15 K = 0,17 J/K. Nessun blocco si è mai rimesso in moto raffreddando il tavolo.

L'espansione libera e il mescolamento. Nel paragrafo precedente l'espansione libera di una mole che raddoppia il volume ha prodotto 5,76 J/K. Il mescolamento di due gas diversi alla stessa temperatura e pressione è lo stesso fenomeno: ciascun gas si espande liberamente in tutto il volume. Mescolare acqua calda e fredda è invece un passaggio di calore fra temperature diverse, che misurerai in laboratorio.

ESEMPIO SVOLTO

Un cubetto di ghiaccio che fonde in una stanza

Problema. Un cubetto di ghiaccio di 200 g a 0 °C è lasciato in una stanza a 20 °C, finché diventa acqua a 20 °C. a) Calcola la variazione di entropia dell'acqua. b) Calcola la variazione di entropia dell'aria della stanza, che tratti come una sorgente. c) Verifica il secondo principio. ($L_f = 3{,}34 \times 10^5$ J/kg, $c = 4186$ J/(kg·K).)

Soluzione. a) L'entropia è una funzione di stato: dividiamo il processo in due tratti reversibili. Fusione a 273,15 K: $\Delta S_1 = mL_f/T = 0{,}200 \text{ kg} \times 3{,}34 \times 10^5 \text{ J/kg}/273{,}15 \text{ K} = 6{,}68 \times 10^4 \text{ J}/273{,}15 \text{ K} = 244{,}6$ J/K. Riscaldamento da 273,15 K a 293,15 K: $\Delta S_2 = mc \ln(293{,}15/273{,}15) = 0{,}200 \times 4186 \text{ J/K} \times 0{,}07066 = 59{,}2$ J/K. In totale $\Delta S_{\text{acqua}} = 303{,}7$ J/K.

b) Il calore assorbito dall'acqua è $Q = mL_f + mc\Delta T = 66\,800 \text{ J} + 0{,}200 \times 4186 \times 20 \text{ J} = 66\,800 \text{ J} + 16\,744 \text{ J} = 83\,544$ J. La stanza lo cede alla temperatura costante di 293,15 K, quindi $\Delta S_{\text{stanza}} = -83\,544 \text{ J}/293{,}15 \text{ K} = -285{,}0$ J/K.

c) $\Delta S_{\text{universo}} = 303{,}7 \text{ J/K} - 285{,}0 \text{ J/K} = +18{,}7 \text{ J/K} > 0$. Il processo è irreversibile, come deve essere: il calore passa dall'aria a 20 °C al ghiaccio a 0 °C, attraverso una differenza di temperatura finita.

Commento. L'entropia della stanza diminuisce, ma meno di quanto aumenta quella dell'acqua, perché la stanza cede il calore a una temperatura più alta di quella a cui l'acqua lo riceve. Il risultato finale è la differenza fra due numeri grandi e vicini: per questo conviene tenere quattro cifre nei passaggi e arrotondare solo alla fine.

4.4.3 Ritorno agli enunciati di Kelvin e Clausius

La legge dell'entropia contiene gli enunciati del capitolo precedente. Una macchina che violasse l'enunciato di Clausius trasferirebbe un calore Q da una sorgente fredda a una calda senza altri effetti: $\Delta S_{\text{universo}} = -Q/T_f + Q/T_c < 0$, perché $T_f < T_c$. Una macchina che violasse l'enunciato di Kelvin assorbirebbe un calore Q da una sola sorgente a temperatura T e lo trasformerebbe tutto in lavoro, ripetendo un ciclo: l'entropia della macchina tornerebbe al valore iniziale a ogni ciclo, quella della sorgente diminuirebbe di Q/T, e di nuovo $\Delta S_{\text{universo}} < 0$. Un motore reale deve quindi cedere calore a una sorgente fredda, e in quantità sufficiente: $|Q_f|/T_f \geq Q_c/T_c$, che è proprio la disuguaglianza da cui siamo partiti.

4.4.4 Quando l'entropia di un sistema diminuisce

Il principio riguarda i sistemi isolati. L'entropia di un sistema che scambia energia con l'ambiente può diminuire, a patto che quella dell'ambiente aumenti almeno altrettanto. Nel congelatore di casa l'acqua diventa ghiaccio e la sua entropia diminuisce: 1,00 kg che solidifica a 0 °C perde 1223 J/K. Ma il frigorifero, alimentato dalla rete elettrica, cede alla cucina un calore uguale a quello sottratto all'acqua più il lavoro elettrico. La cucina è più calda del congelatore, ma riceve abbastanza calore in più da guadagnare più entropia di quanta ne abbia persa l'acqua. Lo

stesso accade quando un cristallo si forma da una soluzione, quando una pianta costruisce zuccheri da anidride carbonica e acqua, quando un frigorifero tiene fredde le bevande.

COLLEGAMENTI

Gli esseri viventi e l'entropia

Un organismo è una struttura molto ordinata, e crescere o ripararsi sono processi in cui la sua entropia diminuisce. La vita non sfugge per questo al secondo principio: un essere vivente è un sistema aperto, che scambia continuamente materia ed energia con l'ambiente.

Un adulto a riposo cede all'ambiente un calore dell'ordine di 100 W, cioè 100 J ogni secondo, prodotto dall'ossidazione degli alimenti. Se la pelle è a circa 34 °C e l'aria a 20 °C, l'entropia dell'ambiente cresce di 100 J/293 K ≈ 0,34 J/K ogni secondo, cioè di circa 3×10^4 J/K al giorno. In più, gli alimenti sono molecole grandi e ordinate, mentre i prodotti della respirazione, anidride carbonica e acqua, sono molecole piccole che si disperdono nell'aria. Il bilancio complessivo, organismo più ambiente, è sempre un aumento di entropia: la vita non viola il secondo principio, lo usa. Per le piante la sorgente prima è la luce del Sole, che arriva da una superficie a circa 5800 K ed è riemessa dalla Terra come radiazione infrarossa a temperatura molto più bassa.

4.4.5 L'energia degradata

L'aumento dell'entropia ha un significato pratico. Riprendiamo i 1000 J passati da un corpo a 400 K a uno a 300 K, con un aumento di entropia di 0,83 J/K. Se invece di lasciarli passare per conduzione li avessimo fatti attraversare una macchina di Carnot fra le stesse due temperature, avremmo ottenuto un lavoro $W = 1000\ \text{J} \times (1 - 300/400) = 250\ \text{J}$. Nel passaggio diretto quei 250 J non sono andati perduti, perché l'energia si conserva, ma sono diventati energia interna del corpo freddo, a 300 K, da cui non si può più ricavare lavoro se la sorgente più fredda disponibile è a 300 K. È l'**energia degradata**: energia che esiste ancora, ma che non è più utilizzabile per compiere lavoro.

Nel nostro esempio il prodotto fra la temperatura dell'ambiente più freddo, $T_0 = 300$ K, e l'aumento di entropia vale 300 K × 0,833 J/K = 250 J: proprio il lavoro perduto. Il risultato è generale, e si enuncia così: **in ogni processo irreversibile si degrada un'energia uguale a $T_0 \Delta S_{\text{universo}}$**, dove T_0 è la temperatura dell'ambiente in cui il calore finisce. Per questo l'entropia prodotta misura lo spreco: in una centrale termica ogni differenza di temperatura finita, ogni attrito, ogni perdita di calore produce entropia e riduce il lavoro ottenibile dal combustibile. «Risparmiare energia», in senso fisico, vuol dire produrre meno entropia.

4.5 L'interpretazione statistica dell'entropia

4.5.1 Macrostati e microstati

Perché l'entropia di un sistema isolato cresce? La termodinamica lo constata ma non lo spiega. La spiegazione arriva dalla teoria cinetica (*Fisica 3*, capitolo 15) e da un ragionamento sulle probabilità, sviluppato da Ludwig Boltzmann. Partiamo da un modello piccolissimo: quattro molecole, che chiamiamo A, B, C e D, in una scatola divisa idealmente in due metà uguali. Ogni molecola si muove a caso e può trovarsi nella metà sinistra o in quella destra.

Possiamo descrivere la situazione in due modi. Il **macrostato** dice soltanto quante molecole ci sono a sinistra e quante a destra: è ciò che misurerebbe uno strumento macroscopico, per esempio un manometro su ciascuna metà. Il **microstato** dice dove si trova ciascuna molecola: «A e C a sinistra, B e D a destra». Ogni molecola ha 2 possibilità, quindi i microstati sono $2 \times 2 \times 2 \times 2 = 2^4 = 16$. La Figura 4.5 li elenca, raggruppati per macrostato. Il numero di microstati che realizzano un macrostato si chiama **molteplicità** del macrostato, e si indica con W.

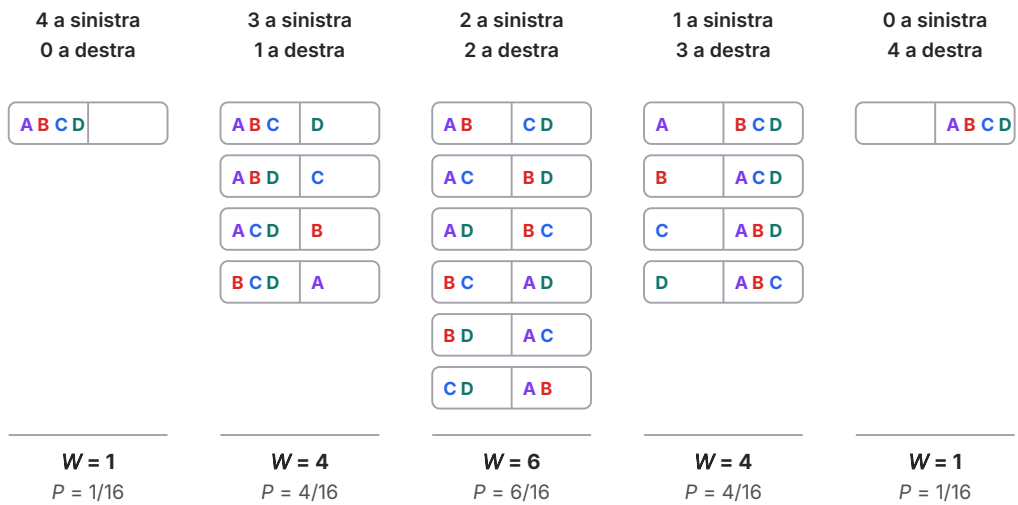

Figura 4.5 I 16 microstati di quattro molecole (A, B, C, D) distribuite fra la metà sinistra e la metà destra di una scatola, raggruppati nei cinque macrostati. W è la molteplicità di ciascun macrostato, $P = W/16$ la sua probabilità. Le molteplicità 1, 4, 6, 4, 1 sono la quinta riga del triangolo di Tartaglia.

Le molecole si muovono senza preferenze, e l'ipotesi fondamentale della meccanica statistica, il **postulato di equiprobabilità**, è che tutti i microstati di un sistema isolato siano ugualmente probabili. Allora un macrostato è tanto più probabile quanti più microstati lo realizzano: la sua probabilità è $P = W/2^N$. Con quattro molecole il macrostato «due e due» ha $W = 6$ e probabilità

6/16 = 37,5%; il macrostato «tutte a sinistra» ha $W = 1$ e probabilità 1/16 = 6,25%. Con così poche molecole, trovarle tutte da una parte non è affatto raro: succede in media una volta su sedici.

4.5.2 Molte molecole

Con N molecole il numero di microstati in cui n molecole stanno a sinistra è il numero di modi di scegliere quali n molecole, fra le N, mettere a sinistra. In matematica si chiama coefficiente binomiale, e i suoi valori formano le righe del triangolo di Tartaglia:

$$W(n) = \frac{N!}{n!\,(N-n)!} \quad \text{con } N! = 1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot \ldots \cdot N$$

Per $N = 4$ e $n = 2$: $4!/(2! \cdot 2!) = 24/4 = 6$, come nella figura. Al crescere di N succedono due cose (Tabella 4.2). La probabilità che tutte le molecole siano da una parte, $1/2^N$, crolla: con cento molecole è circa 10^{-30}. E i microstati si concentrano sempre più vicino alla metà esatta (Figura 4.6): la curva della molteplicità, disegnata in funzione della frazione n/N, diventa sempre più stretta. In un gas vero, con un numero di molecole dell'ordine di 10^{23}, la frazione di microstati in cui la ripartizione si allontana dalla metà anche solo di un milionesimo è così piccola che non la si osserverebbe in un tempo molte volte più lungo dell'età dell'universo.

Tabella 4.2 Numero totale di microstati di N molecole in due metà, probabilità che tutte si trovino nella metà sinistra e probabilità del singolo macrostato più probabile, metà e metà (valori calcolati). La probabilità del macrostato «metà e metà» esatto diminuisce, ma quella di trovarsi molto vicino a esso cresce (Figura 4.6).

N	microstati 2^N	tutte a sinistra	esattamente metà e metà
4	16	0,0625	37,5%
10	1024	$9{,}8 \times 10^{-4}$	24,6%
100	$1{,}3 \times 10^{30}$	$7{,}9 \times 10^{-31}$	8,0%
1000	$1{,}1 \times 10^{301}$	$9{,}3 \times 10^{-302}$	2,5%
$6{,}02 \times 10^{23}$	$10^{1{,}8 \times 10^{23}}$	$10^{-1{,}8 \times 10^{23}}$	$1{,}0 \times 10^{-10}$%

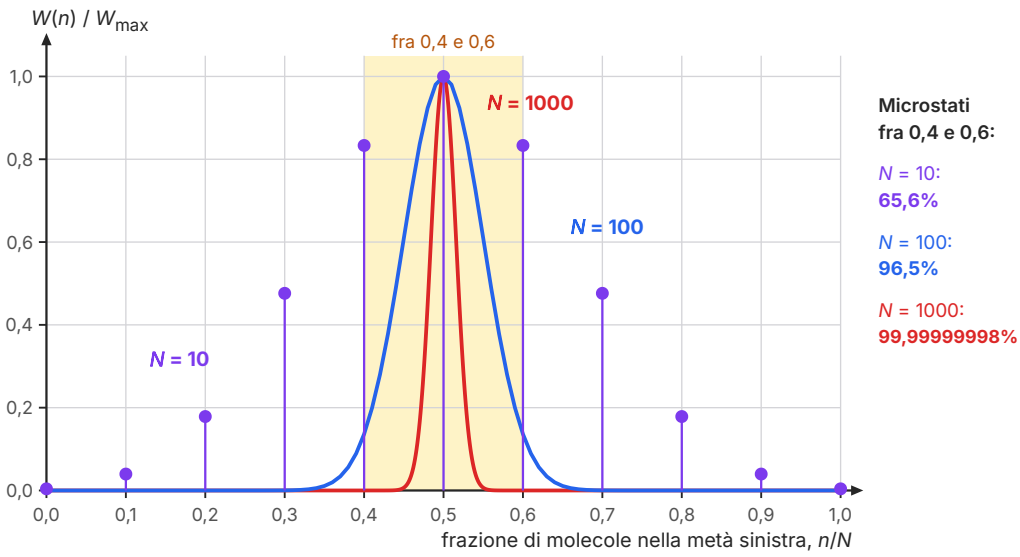

Figura 4.6 Molteplicità $W(n)$ dei macrostati, divisa per il suo valore massimo, in funzione della frazione n/N di molecole nella metà sinistra, per $N = 10$ (punti), 100 e 1000 (curve), calcolata con i coefficienti binomiali. La fascia evidenziata contiene i macrostati fra 0,4 e 0,6; a destra la frazione di tutti i microstati che vi cade.

ESEMPIO SVOLTO

Leggere la distribuzione dei microstati

Problema. Usa la Figura 4.6 e i coefficienti binomiali. a) Per $N = 10$, quale frazione dei microstati ha fra 4 e 6 molecole a sinistra? b) Stima dal grafico la larghezza a metà altezza delle curve per $N = 100$ e $N = 1000$, cioè la distanza fra i due valori di n/N in cui la curva vale 0,5. c) Come cambia la larghezza quando N aumenta di cento volte?

Soluzione. a) $W(4) = W(6) = 10!/(4! \cdot 6!) = 210$, $W(5) = 252$. La frazione è $(210 + 252 + 210)/1024 = 672/1024 = 65{,}6\%$, il valore indicato in figura. Quasi un microstato su tre ha una ripartizione più squilibrata.

b) Dal grafico, la curva di $N = 100$ scende a metà altezza a circa 0,44 e 0,56: la larghezza a metà altezza è circa 0,12. Quella di $N = 1000$ scende a metà altezza a circa 0,48 e 0,52: larghezza circa 0,04. (Il calcolo con i coefficienti binomiali dà 0,118 e 0,037.)

c) Passando da $N = 10$ a $N = 1000$ la larghezza scende da circa 0,39 (dai punti viola) a circa 0,037: si riduce di 10 volte mentre N cresce di 100 volte. La larghezza è proporzionale a $1/\sqrt{N}$: con $N \approx 10^{24}$ è dell'ordine di 10^{-12}, in pratica una riga verticale a $n/N = 0{,}5$. Per questo un gas macroscopico occupa sempre uniformemente il recipiente.

4.5.3 La formula di Boltzmann

Un gas lasciato libero passa dal macrostato «tutto a sinistra» al macrostato «metà e metà» perché quest'ultimo è realizzato da un numero immensamente più grande di microstati, non perché una forza lo spinga. Ma è proprio ciò che fa l'entropia: aumenta nell'espansione libera. Boltzmann propose nel 1877 di identificare le due cose. L'entropia di un macrostato è legata alla sua molteplicità dalla **formula di Boltzmann**

$$S = k_B \ln W$$

dove $k_B = 1{,}38 \times 10^{-23}$ J/K è la costante di Boltzmann (*Fisica 3*, capitolo 14) e ***W* è il numero di microstati** del macrostato, un numero puro: in questa formula W non è il lavoro. Il logaritmo serve a rendere l'entropia additiva. Se un sistema è formato da due parti indipendenti, con W_1 e W_2 microstati, il sistema complessivo ne ha $W_1 \cdot W_2$, perché ogni microstato della prima parte si combina con ogni microstato della seconda; e $\ln(W_1 W_2) = \ln W_1 + \ln W_2$, quindi $S = S_1 + S_2$.

La formula di Boltzmann dà lo stesso risultato della termodinamica? Mettiamola alla prova con l'espansione libera di N molecole che raddoppiano il volume. Dopo l'espansione ogni molecola ha a disposizione il doppio delle posizioni di prima: per ogni microstato iniziale ci sono 2 scelte per la prima molecola, 2 per la seconda e così via, quindi il numero di microstati si moltiplica per 2^N. Allora

$$\Delta S = k_B \ln(2^N W_{iniz}) - k_B \ln W_{iniz} = N k_B \ln 2 = nR \ln 2$$

perché $N k_B = n N_A k_B = nR$. È esattamente il valore trovato con il percorso reversibile sostitutivo: per una mole, $6{,}02 \times 10^{23} \times 1{,}38 \times 10^{-23}$ J/K $\times \ln 2 = 5{,}76$ J/K. Due strade completamente diverse, una che misura calori e temperature, l'altra che conta posizioni di molecole, arrivano allo stesso numero.

4.5.4 Irreversibilità, disordine e freccia del tempo

L'interpretazione di Boltzmann cambia il significato del secondo principio. Che l'entropia di un sistema isolato diminuisca non è impossibile come lo è creare energia dal nulla: è soltanto **enormemente improbabile**. Con quattro molecole, trovarle tutte da una parte capita una volta su sedici; con una mole di gas, la probabilità è $10^{-1{,}8 \times 10^{23}}$, un numero così piccolo che nessun esperimento potrà mai osservare l'evento. L'irreversibilità nasce dal numero enorme delle molecole, mentre le leggi del moto di ciascuna molecola sono reversibili.

Spesso si dice che l'entropia misura il «disordine». È una metafora utile, se si ricorda che cosa c'è sotto: un macrostato «disordinato» è uno che si può realizzare in moltissimi modi, uno «ordinato» in pochi. Il mazzo di carte appena comprato, in ordine di seme e di valore, è una sola disposizione fra tutte quelle possibili; un mazzo mescolato è una qualsiasi delle altre. Il disordine che conta, però, è quello delle molecole, non quello che vede l'occhio.

Fra le leggi della fisica classica, il secondo principio è quella che distingue il passato dal futuro. Le leggi di Newton e quelle dell'elettromagnetismo valgono allo stesso modo se si inverte il verso del tempo; l'aumento dell'entropia no. Per questo si parla di **freccia del tempo**: in un sistema isolato il futuro è la direzione in cui l'entropia cresce. Riconosciamo subito un film proiettato al contrario, l'inchiostro che si raccoglie in una goccia o il vetro che si ricompone, perché mostra l'entropia che diminuisce.

ERRORE FREQUENTE

W, disordine e ordine visibile

Nella formula $S = k_B \ln W$, W è il numero di microstati, non il lavoro; in alcuni testi si scrive Ω. È un numero puro, e la sua unità di misura non entra nel calcolo: le unità dell'entropia vengono da k_B.

«Disordine» va inteso in senso microscopico. Un esempio che inganna: se si raffredda lentamente una soluzione salina, si formano cristalli di sale, molto più «ordinati» della soluzione; eppure il processo è spontaneo. L'entropia dei cristalli è minore, ma la cristallizzazione libera calore che aumenta l'entropia del resto della soluzione e dell'ambiente, e il totale cresce. E una stanza in disordine non ha, in modo misurabile, più entropia di una ordinata: spostare libri e vestiti non cambia il numero di microstati delle loro molecole.

APPROFONDIMENTO

Il demone di Maxwell

James Clerk Maxwell immaginò un esperimento mentale per mostrare che il secondo principio ha natura statistica. Un recipiente pieno di gas è diviso da una parete con un piccolo sportello. Un essere minuscolo, che più tardi Kelvin chiamò «demone», osserva le molecole e apre lo sportello solo quando una molecola veloce arriva da sinistra o una lenta arriva da destra. Senza compiere lavoro, il demone farebbe scaldare la parte destra e raffreddare la sinistra: il calore passerebbe dal freddo al caldo, contro l'enunciato di Clausius.

La soluzione accettata oggi passa per l'informazione: per decidere quando aprire, il demone deve misurare le velocità e ricordarle, e la sua memoria, che è finita, prima o poi va cancellata. Cancellare un'informazione produce nell'ambiente almeno tanta entropia quanta il demone ne aveva tolta al gas: il secondo principio è salvo.

COLLEGAMENTI

In laboratorio: l'entropia di un mescolamento

Materiali. Due bicchieri di polistirolo inseriti uno nell'altro, con un coperchio forato (il calorimetro); una bilancia (risoluzione 0,1 g); un termometro digitale (risoluzione 0,1 °C); un bollitore; acqua di rubinetto; un agitatore. Per la seconda parte: dieci monete per ogni studente.

Procedimento. 1) Pesa nel calorimetro una massa m_2 di acqua fredda e misurane la temperatura T_2. 2) Pesa in un altro recipiente una massa m_1 di acqua calda e misurane la temperatura T_1 subito prima di versarla. 3) Versa, chiudi, mescola e leggi la temperatura massima raggiunta, T_e. 4) Ripeti con masse e temperature diverse. 5) Per ogni prova calcola la temperatura di equilibrio prevista dal bilancio calorimetrico (*Fisica 2*, capitolo 12), $T_e = (m_1T_1 + m_2T_2)/(m_1 + m_2)$, e, con la temperatura misurata, le variazioni di entropia $\Delta S_1 = m_1 c \ln(T_e/T_1)$ e $\Delta S_2 = m_2 c \ln(T_e/T_2)$, con le temperature in kelvin.

Tabella 4.3 Mescolamento di acqua calda e fredda in un calorimetro di polistirolo (dati tipici). $\Delta S_{tot} = \Delta S_1 + \Delta S_2$ è calcolata con la temperatura di equilibrio misurata.

Prova	m_1 (g)	T_1 (°C)	m_2 (g)	T_2 (°C)	T_e prevista (°C)	T_e misurata (°C)	ΔS_{tot} (J/K)
1	200,0	85,0	200,0	15,0	50,0 ± 0,1	49,8 ± 0,1	8,8 ± 1,0
2	150,0	80,0	250,0	18,0	41,3 ± 0,1	41,1 ± 0,1	6,6 ± 1,1
3	250,0	60,0	150,0	20,0	45,0 ± 0,1	44,8 ± 0,1	2,1 ± 1,1

Confronto teoria–esperimento. Prova 1: la temperatura prevista è (200,0 × 85,0 + 200,0 × 15,0)/400,0 °C = 50,0 °C. Le incertezze delle masse pesano pochissimo, quelle delle temperature iniziali si propagano come una media pesata: ±0,1 °C. La misura, (49,8 ± 0,1) °C, differisce dalla previsione di 0,2 °C, quanto la somma delle incertezze: previsione e misura sono compatibili, al limite (*Fisica 1*, capitolo 4). Nelle prove 2 e 3 le differenze sono ancora di circa 0,2 °C. Tutte le misure stanno però dalla stessa parte, un poco sotto la previsione: è il segno di un errore sistematico, la piccola quantità di calore assorbita dal bicchiere e dispersa nell'aria. Nella prova 1 corrisponde a 0,400 kg × 4186 J/(kg·K) × 0,2 K ≈ 330 J.

Che cosa concludere. Nella prova 1 $\Delta S_1 = 0{,}200\ \text{kg} \times 4186\ \text{J/(kg·K)} \times \ln(322{,}95/358{,}15) = -86{,}6\ \text{J/K}$ e $\Delta S_2 = 0{,}200\ \text{kg} \times 4186\ \text{J/(kg·K)} \times \ln(322{,}95/288{,}15) = +95{,}5\ \text{J/K}$: l'acqua calda perde entropia, la fredda ne guadagna di più, e $\Delta S_{tot} = (+8{,}8 \pm 1{,}0)\ \text{J/K}$. (L'incertezza somma i contributi delle tre temperature, ciascuno $mc\delta T/T$.) In tutte e tre le prove ΔS_{tot} è positiva anche tenendo conto dell'incertezza, ed è tanto maggiore quanto più diverse sono le temperature iniziali: il mescolamento è irreversibile. Il calore disperso nell'aria, che la tabella non conta, produce altra entropia nell'ambiente, quindi i valori calcolati sono, semmai, una stima per difetto.

Le monete. Dieci monete lanciate insieme sono un modello di dieci molecole in due metà: «testa» è la metà sinistra. In una classe di 20 studenti ciascuno lancia le sue dieci monete 20 volte e annota il numero di teste; i 400 risultati sono riassunti nella Tabella 4.4, accanto ai valori previsti, $400 \times W(n)/1024$. Le differenze fra osservato e atteso sono dell'ordine della radice quadrata del valore atteso, come per ogni fenomeno casuale (per $n = 5$: atteso 98, osservato 96, $\sqrt{98} \approx 10$). Fra 4 e 6 teste cadono 275 lanci su 400, il 69%, contro il 65,6% previsto.

Tabella 4.4 Numero di teste in 400 lanci di dieci monete: frequenze osservate da una classe (dati tipici) e attese, $400 \times W(n)/1024$.

teste n	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
osservate	1	4	12	41	86	96	93	44	17	6	0
attese	0,4	3,9	17,6	46,9	82,0	98,4	82,0	46,9	17,6	3,9	0,4

Sicurezza. L'acqua a 80–85 °C provoca ustioni: versala con il bollitore appoggiato, tenendo il calorimetro fermo sul banco, e non riempire i bicchieri oltre i due terzi.

Per la relazione. Riporta la tabella con le incertezze, il calcolo completo di una prova e il confronto fra temperatura prevista e misurata. Discuti l'errore sistematico e come ridurlo (misurare prima la capacità termica del bicchiere). Traccia infine ΔS_{tot} in funzione di $(T_1 - T_2)^2$ per masse uguali: i punti dovrebbero allinearsi, perché per piccole differenze di temperatura l'entropia prodotta cresce con il quadrato della differenza.

4.5.5 Il terzo principio della termodinamica

Che cosa succede all'entropia quando la temperatura si avvicina allo zero assoluto? Il **terzo principio della termodinamica**, formulato all'inizio del Novecento a partire dagli studi di Walther Nernst, afferma che l'entropia di un sistema tende a un valore costante quando T tende a 0 K, lo stesso per tutti gli stati del sistema; per un cristallo perfetto questo valore si può porre uguale a zero. Dal punto di vista di Boltzmann è naturale: allo zero assoluto il sistema si trova nello stato di energia più bassa, realizzato da un solo microstato, e $\ln 1 = 0$. Una conseguenza è che **lo zero assoluto non si può raggiungere** con un numero finito di trasformazioni: ogni ciclo di raffreddamento abbassa la temperatura, ma di quantità sempre più piccole man mano che ci si avvicina a 0 K. I laboratori arrivano a frazioni di milionesimo di kelvin, ma non a zero.

IN SINTESI

Le formule dell'entropia

- $Q_c/T_c + Q_f/T_f = 0$ per un ciclo di Carnot, con i calori presi con il loro segno ($Q_f < 0$). In parole: il rapporto fra calore e temperatura assoluta si conserva lungo il ciclo reversibile.
- $\Sigma\, Q_i/T_i \leq 0$ per un ciclo qualsiasi (disuguaglianza di Clausius); = vale solo per i cicli reversibili. T_i è la temperatura della sorgente, in kelvin.
- $\Delta S = \Sigma\, Q_{rev}/T$ (J/K), calcolata lungo una **qualunque trasformazione reversibile** fra gli stati iniziale e finale. L'entropia è una funzione di stato, additiva, definita a meno di una costante.
- Sorgente a temperatura T: $\Delta S = Q/T$. Cambiamento di stato: $\Delta S = mL/T$. Riscaldamento con c costante: $\Delta S = mc \ln(T_{fin}/T_i)$.
- Gas perfetto: $\Delta S = nc_V \ln(T_{fin}/T_i) + nR \ln(V_f/V_i)$, per qualunque trasformazione fra due stati di equilibrio; isoterma ed espansione libera: $\Delta S = nR \ln(V_f/V_i)$; adiabatica reversibile: $\Delta S = 0$.
- $\Delta S > \Sigma\, Q/T$ per una trasformazione irreversibile; in un sistema isolato $\Delta S \geq 0$ (secondo principio). Energia degradata: $T_0 \Delta S_{universo}$.
- $S = k_B \ln W$, con W numero di microstati del macrostato (non il lavoro); $k_B = 1{,}38 \times 10^{-23}$ J/K.

SINTESI

- In un ciclo di Carnot i rapporti fra i calori scambiati, presi con il segno, e le temperature assolute delle sorgenti hanno somma nulla; in una macchina irreversibile fra le stesse sorgenti la somma è negativa.
- Per un ciclo qualsiasi vale la disuguaglianza di Clausius, $\Sigma\, Q_i/T_i \le 0$, con l'uguaglianza solo per i cicli reversibili; si ottiene scomponendo il ciclo in tanti cicli di Carnot sottili.
- Lungo i percorsi reversibili fra due stati la somma dei Q/T non dipende dal percorso: definisce la variazione di una funzione di stato, l'entropia, che si misura in J/K.
- Le adiabatiche reversibili sono isoentropiche; nel diagramma T–S il ciclo di Carnot è un rettangolo e l'area racchiusa è il lavoro netto.
- Per calcolare ΔS in un processo irreversibile si sceglie un percorso reversibile sostitutivo fra gli stessi stati di equilibrio: per l'espansione libera di un gas perfetto $\Delta S = nR\ln(V_f/V_i) > 0$ anche se $Q = 0$.
- Formule pratiche: $\Delta S = Q/T$ per una sorgente, mL/T per un cambiamento di stato, $mc\ln(T_{fin}/T_i)$ per un riscaldamento, $nc_V\ln(T_{fin}/T_i) + nR\ln(V_f/V_i)$ per un gas perfetto.
- Secondo principio: in un sistema isolato l'entropia non diminuisce; cresce in ogni processo irreversibile (passaggio di calore fra temperature diverse, attrito, espansione libera, mescolamento). Gli enunciati di Kelvin e di Clausius ne sono casi particolari.
- L'entropia di un sistema non isolato può diminuire, se quella dell'ambiente aumenta almeno altrettanto: è il caso del congelatore e degli esseri viventi.
- In ogni processo irreversibile un'energia $T_0\Delta S_{universo}$ diventa energia degradata, non più utilizzabile per compiere lavoro.
- Un macrostato è realizzato da molti microstati, tutti ugualmente probabili; la probabilità di un macrostato è proporzionale alla sua molteplicità W, che per N molecole in due metà è un coefficiente binomiale.
- Per Boltzmann $S = k_B \ln W$: l'aumento dell'entropia è il passaggio verso macrostati enormemente più probabili, e da esso nasce la freccia del tempo. Il calcolo statistico dell'espansione libera ritrova $nR\ln 2$.
- Terzo principio: l'entropia tende a un valore costante per $T \to 0$ K, e lo zero assoluto non si raggiunge con un numero finito di trasformazioni.

ESERCIZI

Comprendere e ricordare

1. ● L'entropia si misura in:
   A. J
   B. J/K
   C. K/J
   D. W

2. ● Per un ciclo reversibile che scambia calore con più sorgenti, la somma $\Sigma\, Q_i/T_i$ è:
   A. positiva
   B. negativa
   C. nulla
   D. positiva o negativa secondo il verso di percorrenza

3. ●● In un'espansione libera di un gas perfetto in un recipiente rigido e isolato:
   A. $\Delta S > 0$ anche se $Q = 0$
   B. $\Delta S = 0$ perché $Q = 0$
   C. $\Delta S < 0$ perché il gas si raffredda
   D. ΔS non si può calcolare, perché la trasformazione è irreversibile

4. ● Una trasformazione adiabatica reversibile è anche:
   A. isoterma
   B. isobara
   C. isocora
   D. isoentropica

5. ●● Nel diagramma T–S l'area racchiusa da un ciclo reversibile rappresenta:
   A. il lavoro netto compiuto dal sistema
   B. la variazione di energia interna
   C. la variazione di entropia nel ciclo
   D. il rendimento del ciclo

6. ● Quattro molecole sono distribuite fra due metà di una scatola. Quanti microstati realizzano il macrostato con due molecole per parte?
   A. 4
   B. 6
   C. 8
   D. 16

7. ●● L'entropia di un sistema può diminuire:
   A. mai, per il secondo principio
   B. solo se il sistema è isolato
   C. se il sistema scambia energia con l'ambiente e l'entropia dell'ambiente aumenta almeno altrettanto
   D. solo allo zero assoluto

8. ● Nella formula di Boltzmann $S = k_B \ln W$, il simbolo W indica:
   A. il lavoro compiuto dal sistema
   B. il numero di molecole
   C. la probabilità del macrostato
   D. il numero di microstati che realizzano il macrostato

Vero o falso

9. ●● Fra gli stessi due stati di equilibrio, la variazione di entropia di un sistema è la stessa per una trasformazione reversibile e per una irreversibile. V / F

10. ● L'entropia di un sistema isolato può diminuire, purché la trasformazione sia abbastanza lenta. V / F

11. ●● In una trasformazione irreversibile la variazione di entropia del sistema è uguale alla somma dei Q/T realmente scambiati. V / F

12. ● Se il calore passasse spontaneamente da un corpo freddo a uno caldo, l'entropia dell'universo diminuirebbe. V / F

13. ●● Con un numero abbastanza grande di cicli frigoriferi si può portare un corpo esattamente a 0 K. V / F

Applicare

14. ● Una macchina di Carnot assorbe 1200 J da una sorgente a 600 K e cede calore a una sorgente a 400 K. Usa la relazione $Q_c/T_c + Q_f/T_f = 0$ per calcolare Q_f, con il suo segno, e il lavoro prodotto in un ciclo.

15. ●● 2,0 mol di gas perfetto si espandono in modo isotermo e reversibile a 350 K da 5,0 L a 15,0 L. Calcola la variazione di entropia del gas e il calore assorbito.

16. ● Calcola la variazione di entropia di 250 g di ghiaccio che fondono a 0 °C ($L_f = 3{,}34 \times 10^5$ J/kg).

17. ●● 500 g d'acqua vengono scaldati da 10 °C a 90 °C. Calcola la variazione di entropia dell'acqua.

18. ●● 10 g di vapore acqueo condensano a 100 °C su un vetro freddo. Calcola la variazione di entropia del vapore e spiega perché il processo non viola il secondo principio ($L_v = 2{,}26 \times 10^6$ J/kg).

19. ● L'aria di una stanza a 27 °C, che tratti come una sorgente, riceve 3000 J di calore. Di quanto aumenta la sua entropia?

20. ●● Nel diagramma T–S della Figura 4.3 leggi la variazione di entropia sull'isoterma A → B e le due temperature; ricava il calore assorbito, il calore ceduto, il lavoro netto e il rendimento del ciclo.

21. ●● Completa. Sei molecole sono distribuite fra due metà di una scatola. I microstati in tutto sono _____ ; il macrostato «tre e tre» ne ha _____ e la sua probabilità è _____ ; il macrostato «tutte a sinistra» ha probabilità _____ .

Problemi

22. ●● Una macchina termica lavora fra 800 K e 300 K. In ogni ciclo assorbe 5000 J dalla sorgente calda e compie 1500 J di lavoro. a) Quanto calore cede alla sorgente fredda? b) Calcola $\Sigma\, Q/T$ per un ciclo. c) Confronta il rendimento con quello di Carnot e commenta il segno della somma.

23. ●●● Una sbarra di rame collega una vasca d'acqua bollente (100 °C) a una di ghiaccio fondente (0 °C) e trasporta 1,2 kJ di calore al minuto; le vasche si comportano come sorgenti. a) Di quanto aumenta l'entropia dell'universo in un minuto? b) Quanta energia si degrada in un minuto, se l'ambiente più freddo disponibile è a 0 °C? c) Confronta con il lavoro che una macchina di Carnot avrebbe ricavato dallo stesso calore.

24. ●●● In un recipiente isolato si mescolano 0,40 kg d'acqua a 90 °C e 0,60 kg d'acqua a 10 °C. a) Calcola la temperatura di equilibrio. b) Calcola la variazione di entropia di ciascuna massa d'acqua e dell'universo. c) Spiega perché il risultato non dipende da come avviene il mescolamento.

25. ●●● 1,5 mol di gas perfetto biatomico vengono scaldate a pressione costante da 300 K a 600 K. a) Calcola Q, W e ΔU e verifica il primo principio. b) Calcola ΔS con la formula $nc_p \ln(T_{fin}/T_i)$. c) Ricalcola ΔS con la formula generale $nc_V \ln(T_{fin}/T_i) + nR \ln(V_f/V_i)$ e spiega perché i due risultati coincidono.

26. ●●● Una mole di gas perfetto occupa un terzo di un recipiente isolato; il resto è vuoto. Si toglie il setto. a) Calcola ΔS con il metodo della termodinamica. b) Ricalcolala contando i microstati, con la formula di Boltzmann. c) Qual è la probabilità che, in un istante qualsiasi, tutte le molecole si trovino di nuovo nel terzo iniziale? Esprimi il risultato come potenza di 10.

27. ●●● Un cubetto di ghiaccio di 30 g a 0 °C viene messo in un bicchiere isolato con 200 g d'acqua a 25 °C. a) Verifica che il ghiaccio fonde tutto e calcola la temperatura finale. b) Calcola la variazione di entropia del sistema.

28. ●●● Un congelatore mantiene l'interno a −18 °C in una cucina a 22 °C. Per congelare un carico di alimenti deve sottrarre loro $1{,}0 \times 10^5$ J, e il suo coefficiente di prestazione è 3,0. a) Calcola il lavoro elettrico e il calore ceduto alla cucina. b) Calcola la variazione di entropia dell'interno del congelatore (alimenti), della cucina e dell'universo. c) Quale lavoro minimo servirebbe con un frigorifero reversibile? Confronta la differenza con $T_{cucina}\Delta S_{universo}$.

29. ●● Una persona a riposo cede all'ambiente 100 W di calore. La superficie della pelle è a 34 °C e l'aria della stanza a 20 °C. a) Di quanto cresce, ogni secondo, l'entropia dell'universo per il solo passaggio di questo calore dalla pelle all'aria? b) E in un giorno?

Ragionare e argomentare

30. ●● Trova l'errore. Uno studente scrive: «Nell'espansione libera $Q = 0$ e $\Delta S = Q/T$, quindi l'entropia del gas non cambia e il processo è reversibile».

31. ●● In una cucina chiusa e isolata dall'esterno si lascia aperta la porta del frigorifero acceso. La cucina si raffredda? Rispondi con il primo e con il secondo principio.

32. ●●● Stima di Fermi. Stima l'ordine di grandezza della probabilità che tutte le molecole d'aria della tua camera (circa 50 m^3, a 20 °C e 1 atm) si raccolgano spontaneamente nella metà della stanza lontana dal letto. Discuti le ipotesi.

33. ●● Spiega perché un essere vivente, che costruisce e mantiene strutture molto ordinate, non viola il secondo principio.

PER APPROFONDIRE

- [FER] E. Fermi, *Termodinamica*: il capitolo sull'entropia, con la dimostrazione completa della disuguaglianza di Clausius per un ciclo qualsiasi e le proprietà dell'entropia.
- [CAR] S. Carnot, *Réflexions sur la puissance motrice du feu*: il testo da cui nasce il ciclo di Carnot, utile per capire da quali domande pratiche è partita la teoria.
- [FEY] R. P. Feynman, R. B. Leighton, M. Sands, *La fisica di Feynman*, vol. I: i capitoli sulle leggi della termodinamica e sull'irreversibilità, con una discussione del cricchetto e del nottolino, una variante meccanica del demone di Maxwell.
- [HRW] D. Halliday, R. Resnick, J. Walker, *Fondamenti di fisica*: il capitolo sull'entropia e il secondo principio, con molti esercizi sul calcolo di ΔS e sulla visione statistica.
- [EIN] A. Einstein, L. Infeld, *L'evoluzione della fisica*: le pagine sulla teoria cinetica e sul significato statistico delle leggi della termodinamica.
- [HEW] P. G. Hewitt, *Conceptual Physics*: il capitolo sulla termodinamica, con esempi quotidiani di entropia e di energia degradata.

Glossario del capitolo

Diagramma T–S
Piano con l'entropia in ascissa e la temperatura assoluta in ordinata; l'area sotto una trasformazione reversibile è il calore scambiato, l'area racchiusa da un ciclo il lavoro netto.

Disuguaglianza di Clausius
Per un ciclo qualsiasi la somma dei rapporti Q_i/T_i fra i calori scambiati e le temperature delle sorgenti è minore o uguale a zero; è uguale a zero solo per i cicli reversibili.

Energia degradata
Energia che in un processo irreversibile diventa non più utilizzabile per compiere lavoro; vale $T_0 \Delta S_{\text{universo}}$, con T_0 temperatura dell'ambiente più freddo.

Entropia
Funzione di stato S la cui variazione fra due stati di equilibrio è $\Sigma\, Q_{\text{rev}}/T$ lungo una qualunque trasformazione reversibile che li collega; si misura in J/K.

Formula di Boltzmann
$S = k_B \ln W$: lega l'entropia di un macrostato al numero W dei suoi microstati (non al lavoro).

Freccia del tempo
La direzione privilegiata del tempo nei processi macroscopici, quella in cui l'entropia di un sistema isolato cresce.

Macrostato
Descrizione di un sistema con poche grandezze macroscopiche (per esempio quante molecole stanno in ciascuna metà di una scatola), senza specificare lo stato delle singole molecole.

Microstato
Descrizione completa dello stato di ciascuna molecola di un sistema; molti microstati diversi realizzano lo stesso macrostato.

Molteplicità
Numero W di microstati che realizzano un macrostato; per N molecole in due metà, con n a sinistra, è il coefficiente binomiale $N!/(n!(N-n)!)$.

Morte termica
Stato finale ipotetico dell'universo, immaginato nell'Ottocento, di temperatura uniforme e massima entropia, in cui nessuna macchina termica potrebbe più funzionare.

Percorso reversibile sostitutivo
Trasformazione reversibile immaginaria fra gli stessi stati di equilibrio iniziale e finale di un processo irreversibile, lungo la quale si calcola la sua variazione di entropia.

Postulato di equiprobabilità
Ipotesi fondamentale della meccanica statistica: tutti i microstati di un sistema isolato all'equilibrio sono ugualmente probabili.

Principio di aumento dell'entropia
Forma entropica del secondo principio: in un sistema isolato l'entropia aumenta in ogni trasformazione irreversibile e resta costante solo in quelle reversibili.

Terzo principio della termodinamica
L'entropia di un sistema tende a un valore costante quando la temperatura tende a 0 K; ne segue che lo zero assoluto non si raggiunge con un numero finito di trasformazioni.

Trasformazione isoentropica
Trasformazione in cui l'entropia del sistema non cambia; per esempio un'adiabatica reversibile.

Universo termodinamico
L'insieme del sistema studiato e del suo ambiente, isolato per costruzione; la sua entropia non diminuisce mai.

Soluzioni

1. B. L'entropia è una somma di rapporti Q/T: joule diviso kelvin.

2. C. Per la disuguaglianza di Clausius l'uguaglianza vale per tutti i cicli reversibili, in entrambi i versi.

3. A. Lungo l'isoterma reversibile sostitutiva $\Delta S = nR \ln(V_f/V_i) > 0$; la temperatura di un gas perfetto non cambia.

4. D. Con $Q = 0$ in ogni tratto reversibile, $\Delta S = 0$.

5. A. L'area è il calore netto assorbito, uguale al lavoro netto perché in un ciclo $\Delta U = 0$.

6. B. $4!/(2! \cdot 2!) = 6$ (Figura 4.5).

7. C. Il divieto riguarda i sistemi isolati; esempio: l'acqua nel congelatore.

8. D. W è la molteplicità, un numero puro; non è il lavoro.

9. V. L'entropia è una funzione di stato: cambia invece la variazione di entropia dell'ambiente.

10. F. In un sistema isolato $\Delta S \geq 0$ per qualunque trasformazione; la lentezza può al più renderla reversibile, con $\Delta S = 0$.

11. F. In una trasformazione irreversibile $\Delta S > \Sigma\, Q/T$; l'uguaglianza vale solo lungo un percorso reversibile.

12. V. $\Delta S = -Q/T_f + Q/T_c < 0$, perché $T_f < T_c$: è l'enunciato di Clausius in forma entropica.

13. F. Per il terzo principio lo zero assoluto non si raggiunge con un numero finito di trasformazioni: ogni ciclo abbassa la temperatura di quantità sempre più piccole.

14. $Q_f = -Q_c T_f/T_c = -1200\ \text{J} \times 400/600 = -800\ \text{J}$ (ceduto). $W = Q_c + Q_f = 1200\ \text{J} - 800\ \text{J} = 400\ \text{J}$; controllo: $\eta = 400/1200 = 1 - 400/600 = 0{,}333$.

15. $\Delta S = nR \ln(V_f/V_i) = 2{,}0\ \text{mol} \times 8{,}314\ \text{J/(mol·K)} \times \ln 3 = 18\ \text{J/K}$. $Q = T\Delta S = 350\ \text{K} \times 18{,}27\ \text{J/K} = 6{,}4 \times 10^3\ \text{J}$, assorbito ($Q > 0$); $\Delta U = 0$, quindi $W = Q$.

16. $\Delta S = mL_f/T = 0{,}250\ \text{kg} \times 3{,}34 \times 10^5\ \text{J/kg}/273{,}15\ \text{K} = 306\ \text{J/K}$.

17. $\Delta S = mc \ln(T_{fin}/T_i) = 0{,}500\ \text{kg} \times 4186\ \text{J/(kg·K)} \times \ln(363{,}15/283{,}15) = 2093\ \text{J/K} \times 0{,}2488 = 521\ \text{J/K}$.

18. $\Delta S = -mL_v/T = -0{,}010\ \text{kg} \times 2{,}26 \times 10^6\ \text{J/kg}/373{,}15\ \text{K} = -60{,}6\ \text{J/K}$. Il vapore non è isolato: cede 22,6 kJ al vetro, più freddo, la cui entropia cresce di più di 60,6 J/K, perché riceve lo stesso calore a una temperatura più bassa.

19. $\Delta S = Q/T = 3000\ \text{J}/300{,}15\ \text{K} = 10{,}0\ \text{J/K}$.

20. $\Delta S = 5{,}76\ \text{J/K}$, $T_c = 500\ \text{K}$, $T_f = 300\ \text{K}$. $Q_c = T_c\Delta S = 2{,}88 \times 10^3\ \text{J}$; $Q_f = -T_f\Delta S = -1{,}73 \times 10^3\ \text{J}$; $W = Q_c + Q_f = 1{,}15 \times 10^3\ \text{J}$; $\eta = W/Q_c = 0{,}400 = 1 - 300/500$.

21. $2^6 = 64$ microstati; $W = 6!/(3! \cdot 3!) = 20$; probabilità $20/64 = 0{,}3125 \approx 31\%$; tutte a sinistra $1/64 \approx 1{,}6\%$.

22. a) Per il primo principio sul ciclo ($\Delta U = 0$): $Q_f = W - Q_c = 1500\ \text{J} - 5000\ \text{J} = -3500\ \text{J}$ (ceduto). b) $\Sigma = 5000\ \text{J}/800\ \text{K} - 3500\ \text{J}/300\ \text{K} = 6{,}25\ \text{J/K} - 11{,}67\ \text{J/K} = -5{,}42\ \text{J/K}$. c) $\eta = 1500/5000 = 0{,}300 < \eta_C = 1 - 300/800 = 0{,}625$. La somma è negativa, come prevede la disuguaglianza di Clausius per un ciclo irreversibile.

23. a) Le vasche sono sorgenti, quindi per ciascuna $\Delta S = Q/T$; la sbarra, in regime stazionario, non cambia stato. $\Delta S_{universo} = -1200\ \text{J}/373{,}15\ \text{K} + 1200\ \text{J}/273{,}15\ \text{K} = -3{,}216\ \text{J/K} + 4{,}393\ \text{J/K} = +1{,}18\ \text{J/K}$, positivo come richiede il secondo principio per un processo irreversibile. b) Per la relazione fra entropia prodotta ed energia degradata: $E_{degr} = T_0\Delta S = 273{,}15\ \text{K} \times 1{,}177\ \text{J/K} = 322\ \text{J}$. c) Per il rendimento di Carnot: $W_{Carnot} = 1200\ \text{J} \times (1 - 273{,}15/373{,}15) = 322\ \text{J}$: lo stesso valore, cioè il lavoro perduto per avere lasciato passare il calore per conduzione.

24. a) Per il bilancio calorimetrico (*Fisica 2*, capitolo 12; nessuna dispersione): $T_e = (0{,}40 \times 90 + 0{,}60 \times 10)/1{,}00\ °\text{C} = 42\ °\text{C} = 315{,}15\ \text{K}$. b) Per la definizione di entropia lungo un riscaldamento reversibile sostitutivo: $\Delta S_{calda} = 0{,}40\ \text{kg} \times 4186\ \text{J/(kg·K)} \times$

$\ln(315{,}15/363{,}15) = -237$ J/K; $\Delta S_{\text{fredda}} = 0{,}60$ kg × 4186 J/(kg·K) × $\ln(315{,}15/283{,}15) = +269$ J/K. Il recipiente è isolato, quindi l'ambiente non cambia e $\Delta S_{\text{universo}} = +32$ J/K > 0: processo irreversibile, come richiede il secondo principio. c) L'entropia è una funzione di stato: dipende solo dagli stati iniziali e finali delle due masse, fissati dal bilancio energetico.

25. a) Per l'isobara: $Q = nc_p\Delta T = 1{,}5 \times 29{,}10 \times 300$ J = $1{,}31 \times 10^4$ J (assorbito, $Q > 0$); $W = p\Delta V = nR\Delta T = 1{,}5 \times 8{,}314 \times 300$ J = $3{,}74 \times 10^3$ J (fatto dal gas, $W > 0$); $\Delta U = nc_V\Delta T = 1{,}5 \times 20{,}79 \times 300$ J = $9{,}35 \times 10^3$ J; $Q - W = 9{,}35 \times 10^3$ J = ΔU. b) $\Delta S = 1{,}5 \times 29{,}10$ J/K × ln 2 = 30,3 J/K. c) A pressione costante $V_f/V_i = T_{fin}/T_i = 2$ (legge dei gas), quindi $\Delta S = n(c_V + R)\ln 2 = 1{,}5 \times (20{,}79 + 8{,}314)$ J/K × 0,6931 = 30,3 J/K. Coincidono per la relazione di Mayer, $c_V + R = c_p$, e perché l'entropia è una funzione di stato.

26. a) Percorso sostitutivo isotermo, $V_f/V_i = 3$: $\Delta S = nR \ln 3 = 8{,}314$ J/K × 1,0986 = 9,13 J/K. b) Ogni molecola ha a disposizione il triplo delle posizioni: $W_f = 3^N W_i$, quindi $\Delta S = Nk_B \ln 3 = 6{,}02 \times 10^{23} \times 1{,}38 \times 10^{-23}$ J/K × 1,0986 = 9,13 J/K, lo stesso valore. c) Per il postulato di equiprobabilità, ogni molecola si trova nel terzo iniziale con probabilità 1/3, indipendentemente dalle altre: $P = (1/3)^N = 10^{-N \log 3} = 10^{-2{,}87 \times 10^{23}}$.

27. a) Per la conservazione dell'energia (bilancio calorimetrico, recipiente isolato). Per fondere il ghiaccio servono 0,030 kg × $3{,}34 \times 10^5$ J/kg = $1{,}00 \times 10^4$ J; l'acqua, raffreddandosi fino a 0 °C, ne potrebbe cedere $0{,}200 \times 4186 \times 25$ J = $2{,}09 \times 10^4$ J: il ghiaccio fonde tutto. Bilancio: $0{,}200 \times 4186 \times (25 - T_e) = 10\,020 + 0{,}030 \times 4186 \times T_e$, da cui $T_e = 11{,}3$ °C = 284,48 K. b) L'entropia è una funzione di stato: si calcola lungo tratti reversibili sostitutivi. Fusione: +10 020 J/273,15 K = +36,7 J/K; riscaldamento dell'acqua di fusione: $0{,}030 \times 4186 \times \ln(284{,}48/273{,}15)$ J/K = +5,1 J/K; raffreddamento dell'acqua: $0{,}200 \times 4186 \times \ln(284{,}48/298{,}15)$ J/K = −39,3 J/K. Totale: $\Delta S = +2{,}5$ J/K > 0 (sistema isolato, processo irreversibile).

28. a) Per la definizione del coefficiente di prestazione: $|W| = Q_f/\text{COP} = 3{,}3 \times 10^4$ J; per il primo principio sul ciclo, il calore ceduto alla cucina è $1{,}0 \times 10^5$ J + $3{,}3 \times 10^4$ J = $1{,}33 \times 10^5$ J. b) Trattando interno e cucina come sorgenti: $\Delta S_{\text{interno}} = -1{,}0 \times 10^5$ J/255,15 K = −392 J/K; $\Delta S_{\text{cucina}} = +1{,}333 \times 10^5$ J/295,15 K = +452 J/K; il fluido del frigorifero compie cicli e non cambia entropia; $\Delta S_{\text{universo}} = +60$ J/K > 0. c) Per un frigorifero reversibile $\Delta S_{\text{universo}} = 0$, cioè $Q_c/T_c = Q_f/T_f$: $|W_{\min}| = Q_f(T_c/T_f - 1) = 1{,}0 \times 10^5$ J × (295,15/255,15 − 1) = $1{,}57 \times 10^4$ J ($\text{COP}_{\max} = 6{,}4$). La differenza, $3{,}33 \times 10^4$ J − $1{,}57 \times 10^4$ J = $1{,}77 \times 10^4$ J, è uguale a $T_{\text{cucina}}\Delta S_{\text{universo}} = 295{,}15$ K × 59,8 J/K = $1{,}77 \times 10^4$ J: il lavoro in più è l'energia degradata.

29. a) ΔS in 1 s = −100 J/307,15 K + 100 J/293,15 K = −0,3256 J/K + 0,3411 J/K = 0,0155 J/K; la produzione è 0,016 W/K. b) × 86 400 s = $1{,}3 \times 10^3$ J/K al giorno. (È solo il contributo della differenza di temperatura pelle–aria; la produzione di entropia del metabolismo è molto maggiore.)

30. Traccia di risposta: $\Delta S = \Sigma\, Q/T$ vale solo lungo un percorso reversibile, e l'espansione libera non lo è. Bisogna scegliere un percorso reversibile fra gli stessi stati, l'isoterma, che dà $\Delta S = nR \ln(V_f/V_i) > 0$. Poiché il sistema è isolato e la sua entropia aumenta, il processo è irreversibile: il gas non torna da solo nella metà iniziale.

31. Traccia di risposta: no, si scalda. Il frigorifero sottrae calore all'aria davanti alla porta e lo cede, insieme al lavoro elettrico, all'aria dietro, che è la stessa stanza: il calore sottratto ritorna, e in più la cucina riceve l'energia elettrica assorbita (primo principio). Per il secondo principio il funzionamento del frigorifero produce entropia nella cucina, e un sistema isolato che produce entropia non può tornare indietro raffreddandosi «gratis».

32. Traccia di risposta: $n = pV/(RT) = 101\,325$ Pa × 50 m^3/(8,314 J/(mol·K) × 293 K) ≈ 2×10^3 mol, cioè $N \approx 1 \times 10^{27}$ molecole. Se ogni molecola sta in una metà o nell'altra con probabilità 1/2, indipendentemente dalle altre, $P = (1/2)^N = 10^{-N \log 2} \approx 10^{-4 \times 10^{26}}$. Ipotesi: molecole indipendenti (gas perfetto), le due metà di uguale volume, aria in equilibrio; trascuriamo la gravità e l'arredamento. Anche cambiando le ipotesi di molti ordini di grandezza il risultato resta, in pratica, zero.

33. Traccia di risposta: il secondo principio vieta la diminuzione dell'entropia solo nei sistemi isolati; un organismo è un sistema aperto. Assorbe moleco-

le complesse e ordinate (alimenti) o energia di alta qualità (luce del Sole) e restituisce all'ambiente calore a bassa temperatura e molecole piccole e disperse (anidride carbonica, acqua). L'aumento di entropia dell'ambiente supera la diminuzione all'interno dell'organismo, e l'entropia dell'universo cresce.