

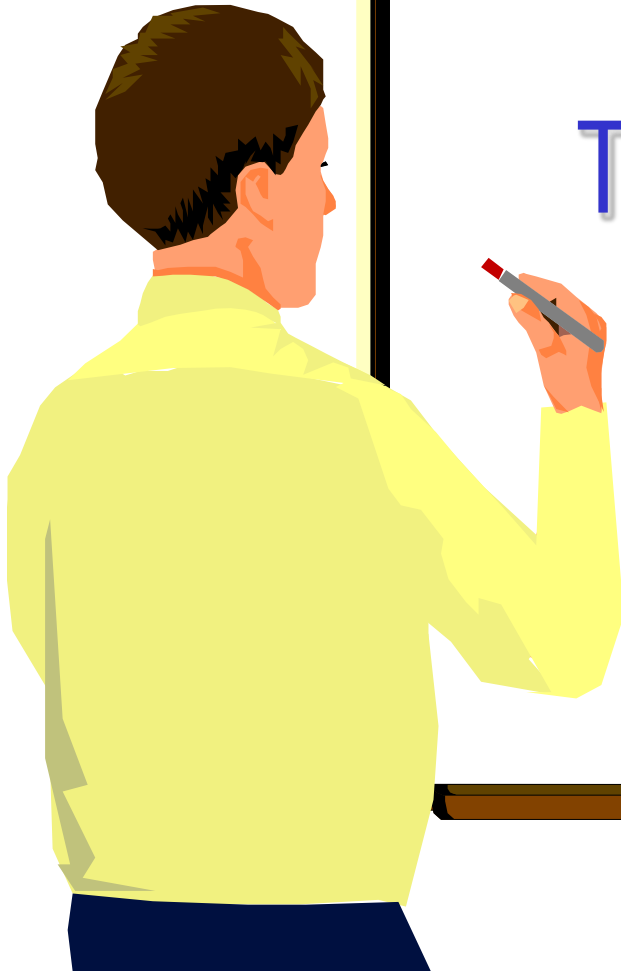
FISICA

Termodinamica

ENTROPIA

*Autore: **prof. Pappalardo Vincenzo***

*docente di **Matematica e Fisica***



INTRODUZIONE

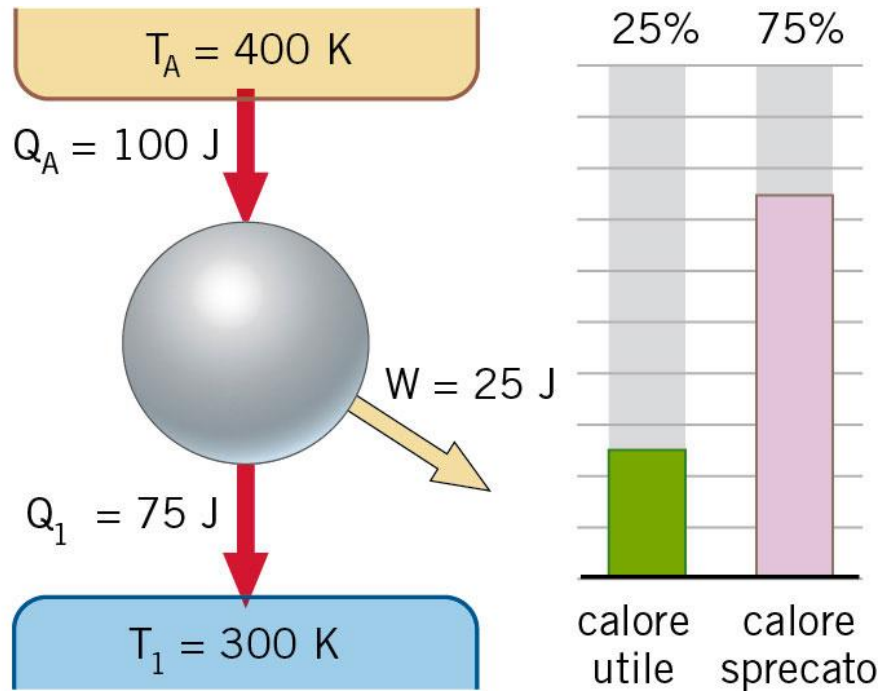
Il primo principio della termodinamica venne incondizionatamente accettato negli ambienti scientifici e filosofici non appena enunciato.

Acquisire la consapevolezza che in natura esistono proprietà che si conservano, anche quando la materia muta le proprie condizioni fisiche, rafforza l'idea che la natura sia governata da poche e semplici leggi e la possibilità di inquadrare tutte le manifestazioni naturali in uno schema conoscitivo organico e unitario.

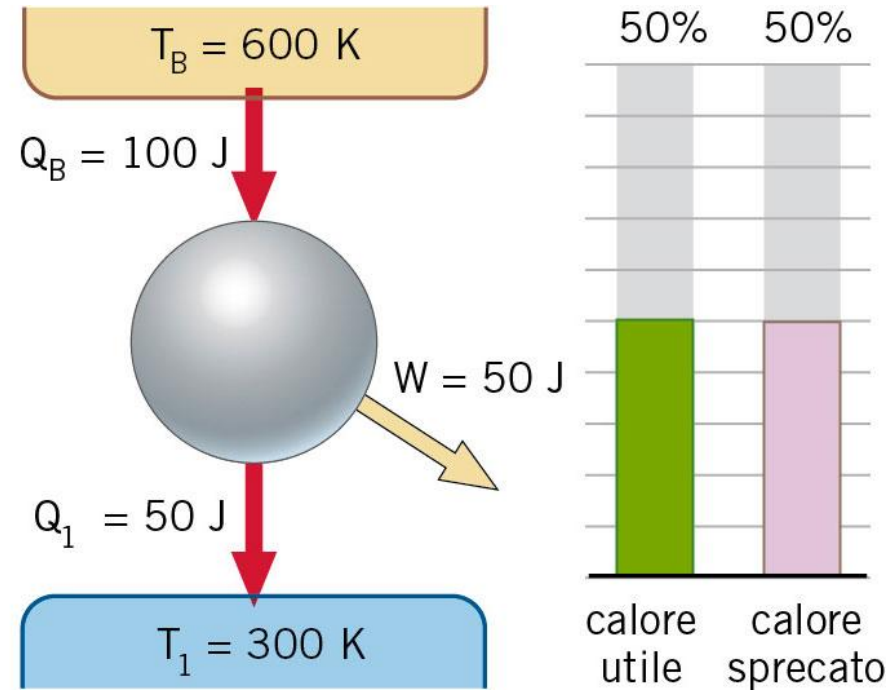
Il secondo principio incontrò invece una certa diffidenza, soprattutto in seguito all'introduzione, da parte di Clausius (1885) del concetto di **entropia** (dal greco *entropé*, "trasformazione"), che serviva a dare una formulazione teorica rigorosa al principio.

DISUGUAGLIANZA DI CLAUSIUS

Consideriamo due macchine di Carnot che hanno entrambe la sorgente fredda $T_1 = 300 \text{ K}$:



$$\eta_A = 1 - \frac{T_1}{T_A} = 1 - \frac{300}{400} = 0,25 = 25\%$$



$$\eta_B = 1 - \frac{T_1}{T_B} = 1 - \frac{300}{600} = 0,50 = 50\%$$

Gli stessi 100J assorbiti producono **più lavoro** se provengono da una sorgente a temperatura **più alta**.

Il calore a bassa temperatura è energia in transito, ma è *energia degradata*.

A parità di energia consumata, cioè di calore assorbito dalla sorgente calda, il lavoro prodotto è maggiore se il ciclo descritto è reversibile, minore se lo stesso ciclo è irreversibile.

Per capire il comportamento del calore alle diverse temperature, distinguere un processo reversibile da uno irreversibile e di attribuire un significato preciso al concetto di degradazione dell'energia, Clausius introdusse il concetto di **entropia**.

Per definire il concetto di entropia, dobbiamo enunciare la *disuguaglianza di Clausius*.

Disuguaglianza di Clausius

La sommatoria (Σ), su tutto un ciclo di una macchina termica, dei rapporti tra i calori scambiati ($\Delta Q_1, \Delta Q_2, \dots, \Delta Q_n$) e le temperature ($T_1, T_2, \dots, T_n$) a cui avviene lo scambio è sempre minore o uguale a zero (uguale a zero se la macchina è reversibile):

$$\frac{\Delta Q_1}{T_1} + \frac{\Delta Q_2}{T_2} + \dots + \frac{\Delta Q_n}{T_n} = \sum \frac{\Delta Q_i}{T_i} \leq 0$$

$$\left(\frac{\Delta Q_1}{T_1} + \frac{\Delta Q_2}{T_2} + \dots + \frac{\Delta Q_n}{T_n} \sum \frac{\Delta Q_i}{T_i} \right)_{\text{rev}} = \left(\sum \frac{\Delta Q_i}{T_i} \right)_{\text{rev}} = 0$$

La disuguaglianza di Clausius ci permette di caratterizzare il grado di irreversibilità di una trasformazione ciclica reale: valutando il primo membro, avremo che tanto più esso si discosta da zero, tanto più la trasformazione è lontana dalle condizioni di reversibilità.

esempio

In ogni ciclo, una macchina termica assorbe 250 J di calore da una sorgente a 500 K e cede 150 J a una sorgente a 250 K.

- ▶ Quanto vale la quantità $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2}$ per questa macchina?
- ▶ Si tratta di una macchina reversibile o irreversibile?

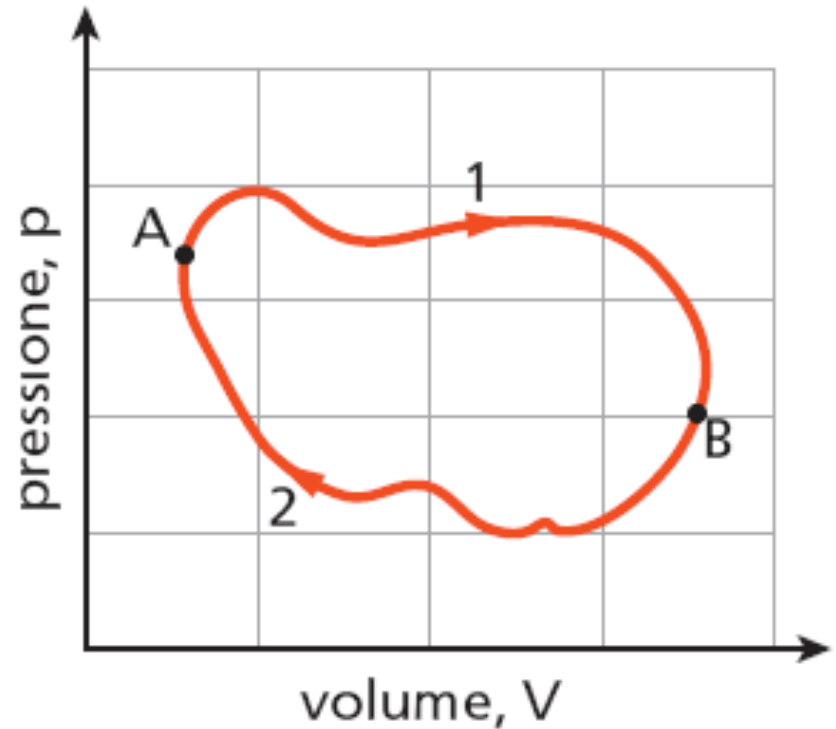
Dai dati ricaviamo che vale: $Q_2 = 250 \text{ J}$, $T_2 = 500 \text{ K}$, $Q_1 = -150 \text{ J}$, $T_1 = 250 \text{ K}$; così si ha

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = \frac{-150 \text{ J}}{250 \text{ K}} + \frac{250 \text{ J}}{500 \text{ K}} = -0,600 \frac{\text{J}}{\text{K}} + 0,500 \frac{\text{J}}{\text{K}} = -0,100 \frac{\text{J}}{\text{K}}.$$

Visto che il risultato ottenuto è negativo, la macchina che stiamo esaminando è irreversibile.

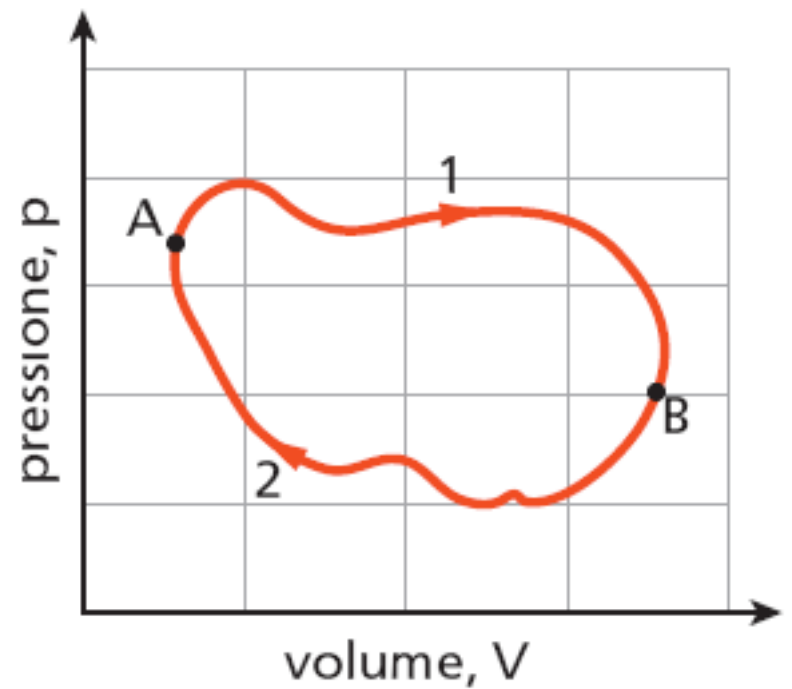
L'ENTROPIA

Consideriamo un sistema termodinamico che, dallo stato di equilibrio iniziale A , passa allo stato finale B , anch'esso di equilibrio, lungo la trasformazione reversibile (1) e successivamente ritorna allo stato iniziale lungo la trasformazione reversibile (2).



Se ΔQ rappresenta la quantità di calore (positivo o negativo) scambiata dal sistema alla temperatura T , si dimostra che:

$$\left(\sum_A^B \frac{\Delta Q}{T} \right)_1 = \left(\sum_B^A \frac{\Delta Q}{T} \right)_2$$

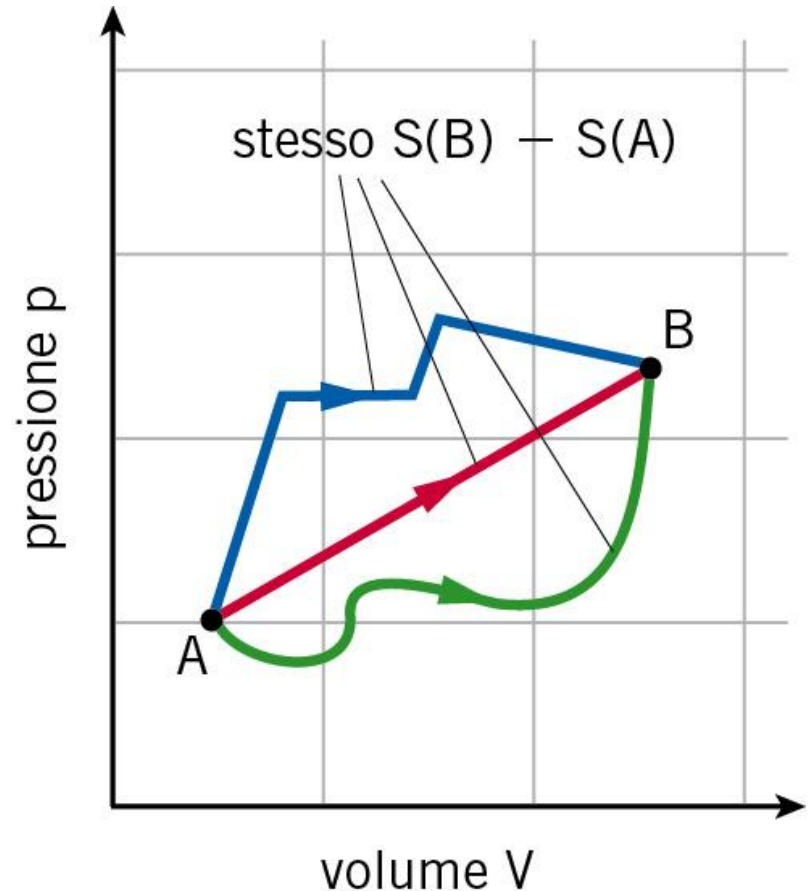


Gli stati di equilibrio A e B, così come le trasformazioni 1 e 2, sono arbitrari, possiamo quindi concludere che:

La sommatoria ($\sum \Delta Q/T$) non dipende dalla particolare trasformazione seguita dal sistema, purché reversibile, ma solo dallo stato iniziale e dallo stato finale.

Possiamo quindi introdurre una nuova funzione di stato **S**, chiamata **entropia**.

Come per le altre funzioni di stato (energia interna ed energia potenziale), è importante conoscere la variazione di entropia $\Delta S = S(B) - S(A)$ quando un sistema termodinamico passa dallo stato di equilibrio A allo stato di equilibrio B.

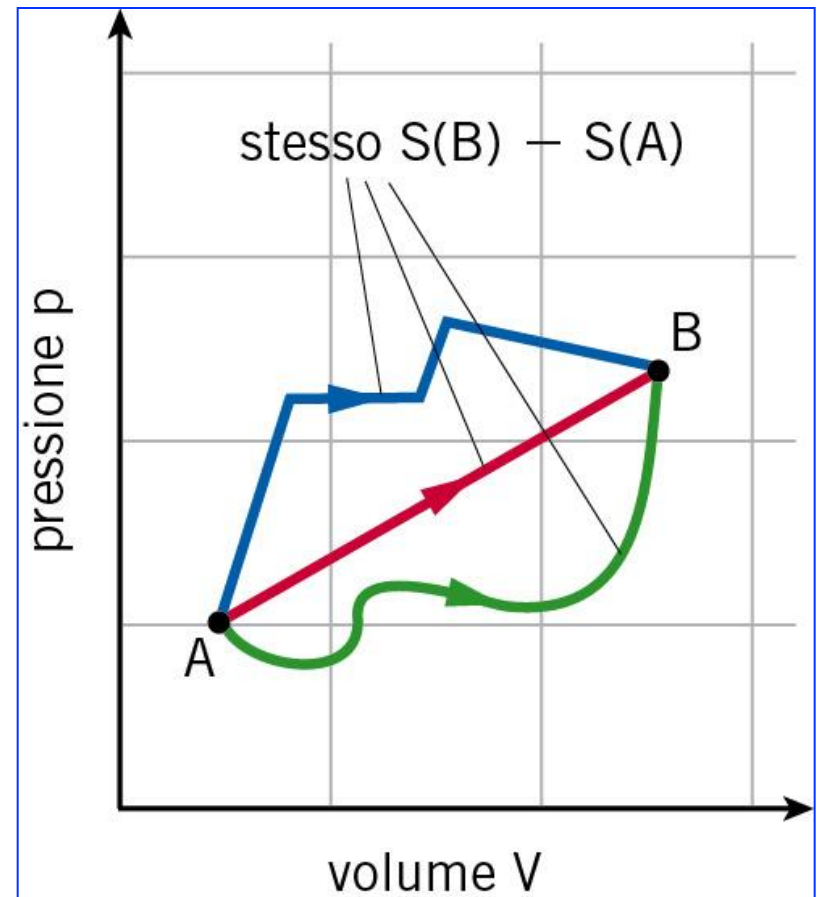


Pertanto possiamo dare la seguente definizione:

L'entropia è quella **funzione di stato S** la cui variazione fra due stati di equilibrio è uguale alla quantità:

$$\Delta S = S(B) - S(A) = \left(\sum_{i=1}^n \frac{\Delta Q_i}{T_i} \right)_{A \rightarrow B}^{\text{rev}}$$

calcolata lungo una trasformazione reversibile.



La sommatoria è estesa a tutte le sorgenti di calore lungo la data trasformazione, con ciascuna delle quali il sistema scambia una quantità di calore ΔQ a una temperatura T .

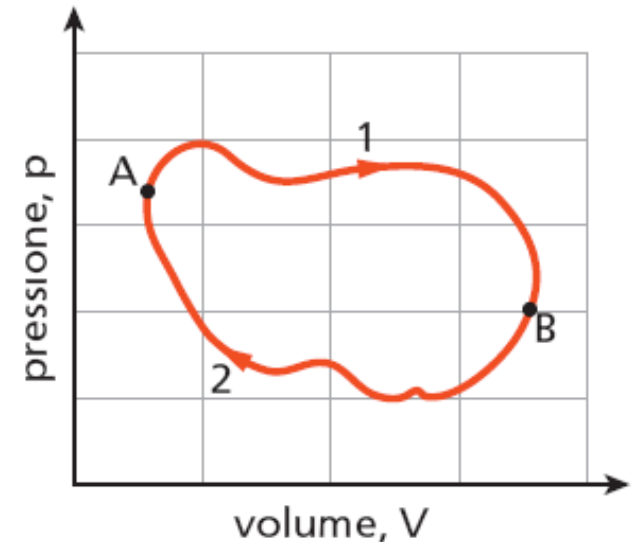
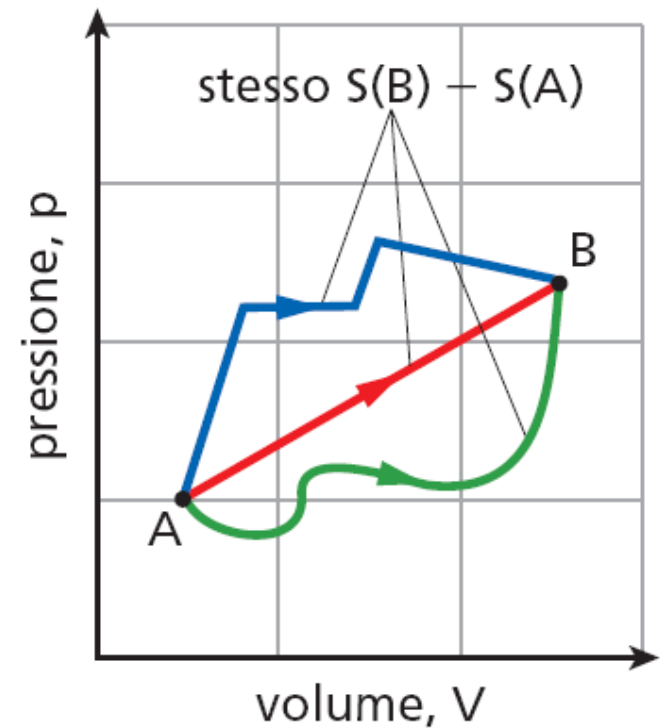
Se l'entropia è una funzione di stato, per calcolare la variazione di entropia ΔS basta:

✓ scegliere una qualsiasi trasformazione reversibile da A a B;

✓ eseguire la sommatoria: $\left(\sum_{i=1}^n \frac{\Delta Q_i}{T_i} \right)_{A \rightarrow B}^{\text{rev}}$

✓ La variazione di entropia per una qualunque trasformazione ciclica è nulla:

$$\Delta S = \left(\sum_{i=1}^n \frac{\Delta Q_i}{T_i} \right)_{A \rightarrow B, 1}^{\text{rev}} + \left(\sum_{i=1}^n \frac{\Delta Q_i}{T_i} \right)_{B \rightarrow A, 2}^{\text{rev}} = 0$$



definizione entropia

Come per le altre funzioni di stato (energia interna ed energia potenziale), l'entropia è stata introdotta per mezzo della sua variazione $\Delta S = S(B) - S(A)$.

E allora, come per l'energia potenziale, anche il livello zero (stato di riferimento in cui l'entropia è nulla) può essere scelto in modo arbitrario.

Scelto uno stato di riferimento R (livello zero), a cui corrisponde l'entropia $S(R) = 0$ J/K, si può determinare l'entropia di un altro stato C:

definizione entropia

L'entropia $S(C)$ di uno stato C è data dalla variazione di entropia tra lo stato R di riferimento e lo stato C stesso:

$$S(C) = S(C) - 0 = S(C) - S(R) = \left(\sum_{i=1}^n \frac{\Delta Q_i}{T_i} \right)_{R \rightarrow C}^{\text{rev}}$$

Si sceglie come stato di zero dell'entropia quello in cui si trova un cristallo perfetto, costituito da atomi identici tra loro, che si trova alla temperatura di 0 K. Con questa scelta, l'entropia di qualunque altro stato risulta positiva.

proprietà entropia

- E' una funzione di stato
- E' una grandezza estensiva (dipende dalla massa del sistema fisico o dal numero di particelle che esso contiene)
- Soddisfa la proprietà additiva (dati due sistemi indipendenti, l'entropia del sistema composto è uguale, a meno di una costante, alla somma delle entropie dei due singoli sistemi.

L'ENTROPIA DI UN SISTEMA CHIUSO E ISOLATO

Consideriamo un sistema *chiuso* e *isolato* $\Omega = \Omega_1 + \Omega_2$ (non scambia materia né energia con l'ambiente esterno) suddiviso in due sottosistemi (cilindro con pistone Ω_1 + laboratorio con sorgenti di calore Ω_2).



*In un sistema chiuso e isolato dove hanno luogo solo trasformazioni reversibili **l'entropia rimane costante**:*

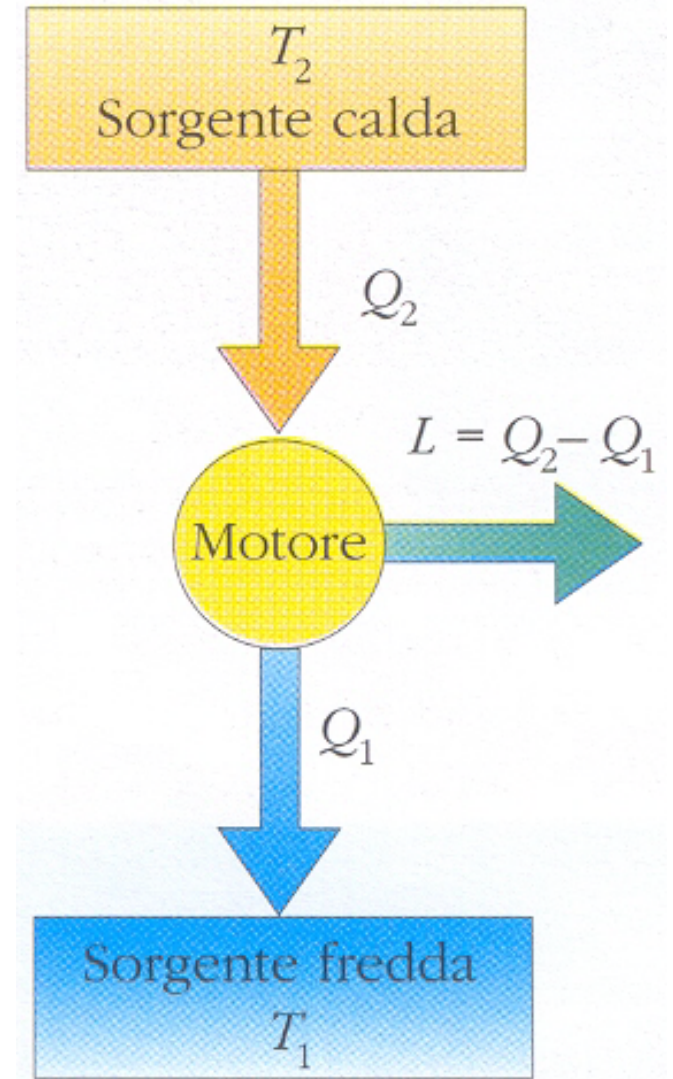
$$\Delta S = S(B) - S(A) = 0 \Rightarrow S(B) = S(A) \Rightarrow S = \text{costante}$$

Vediamo perché.

Consideriamo una macchina di Carnot (macchina reversibile) che lavora fra la temperatura calda T_2 e quella fredda T_1 .

Il sistema chiuso e isolato (l'universo) è formato da:

motore + sorgente calda +
sorgente fredda



La variazione di entropia del motore è nulla in quanto la macchina di Carnot funziona in base a un ciclo termodinamico:

$$\Delta S_{\text{motore}} = 0$$

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

$$\Delta S_{\text{fredda}} = \frac{Q_1}{T_1} > 0$$

La variazione di entropia della sorgente calda è negativa, in quanto cede calore:

$$\Delta S_{\text{calda}} = -\frac{Q_2}{T_2} < 0 \xrightarrow{\eta_{\text{rev}} = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} \rightarrow Q_2 = \frac{T_2}{T_1} Q_1} \Delta S_{\text{calda}} = -\frac{Q_1}{T_1} < 0$$

La variazione di entropia dell'universo è data dalla somma algebrica delle variazioni di entropia di tutti i sistemi interagenti (l'entropia è una grandezza fisica additiva) è dunque:

$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{motore}} + \Delta S_{\text{fredda}} + \Delta S_{\text{calda}} = 0 + \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_1}{T_1} = 0$$

In conclusione:

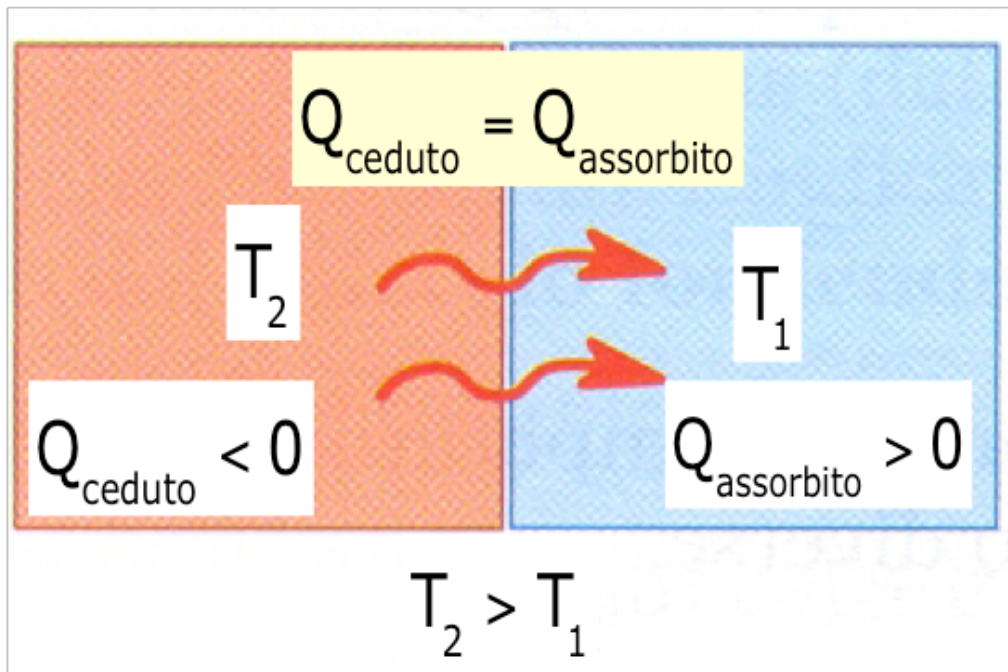
L'ENTROPIA TOTALE DELL'UNIVERSO (IL SISTEMA PIU' IL SUO AMBIENTE, CHE INSIEME SONO CHIUSI E ISOLATI DALL'ESTERNO) NON CAMBIA IN UN PROCESSO REVERSIBILE.

Cosa succede se le trasformazioni nel sistema chiuso e isolato sono irreversibili?

*In un sistema chiuso e isolato dove hanno luogo trasformazioni irreversibili **l'entropia aumenta**:*

$$\Delta S = S(B) - S(A) > 0 \Rightarrow S(B) > S(A)$$

Vediamo perché:



La sorgente fredda, che assorbe il calore Q_a (positivo) alla temperatura costante T_1 , subisce un incremento di entropia:

$$\Delta S_{\text{fredda}} = \frac{Q_{\text{assorbito}}}{T_1} > 0$$

La sorgente calda, che cede il calore Q_c (positivo) alla temperatura costante T_2 , subisce una diminuzione di entropia:

$$\Delta S_{\text{calda}} = -\frac{Q_{\text{ceduto}}}{T_2} < 0$$

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

$$\Delta S = \frac{Q_{\text{assorbito}}}{T_1} - \frac{Q_{\text{ceduto}}}{T_2} > 0$$

L'aumento di entropia identifica questo processo come un **processo irreversibile**.

Con esso il calore Q si è degradato, perché non sarà mai più disponibile alla temperatura T_2 , ma si trova a una temperatura inferiore e, come si sa, può essere utilizzato meno efficientemente per produrre lavoro utile.

In generale:

*l'energia si degrada quando subisce trasformazioni
che comportano un aumento di entropia
dell'universo.*

L'entropia è dunque una grandezza che
caratterizza i fenomeni irreversibili, distinguendoli
in modo non ambiguo da quelli reversibili:
l'irreversibilità è accompagnata sempre da un
aumento di entropia dell'universo.

Se l'Universo è tutto ciò che esiste, significa che non c'è un ambiente “esterno” con cui scambiare energia. Pertanto, poiché le trasformazioni che avvengono in esso sono irreversibili, *l'entropia dell'Universo è in continuo aumento.*

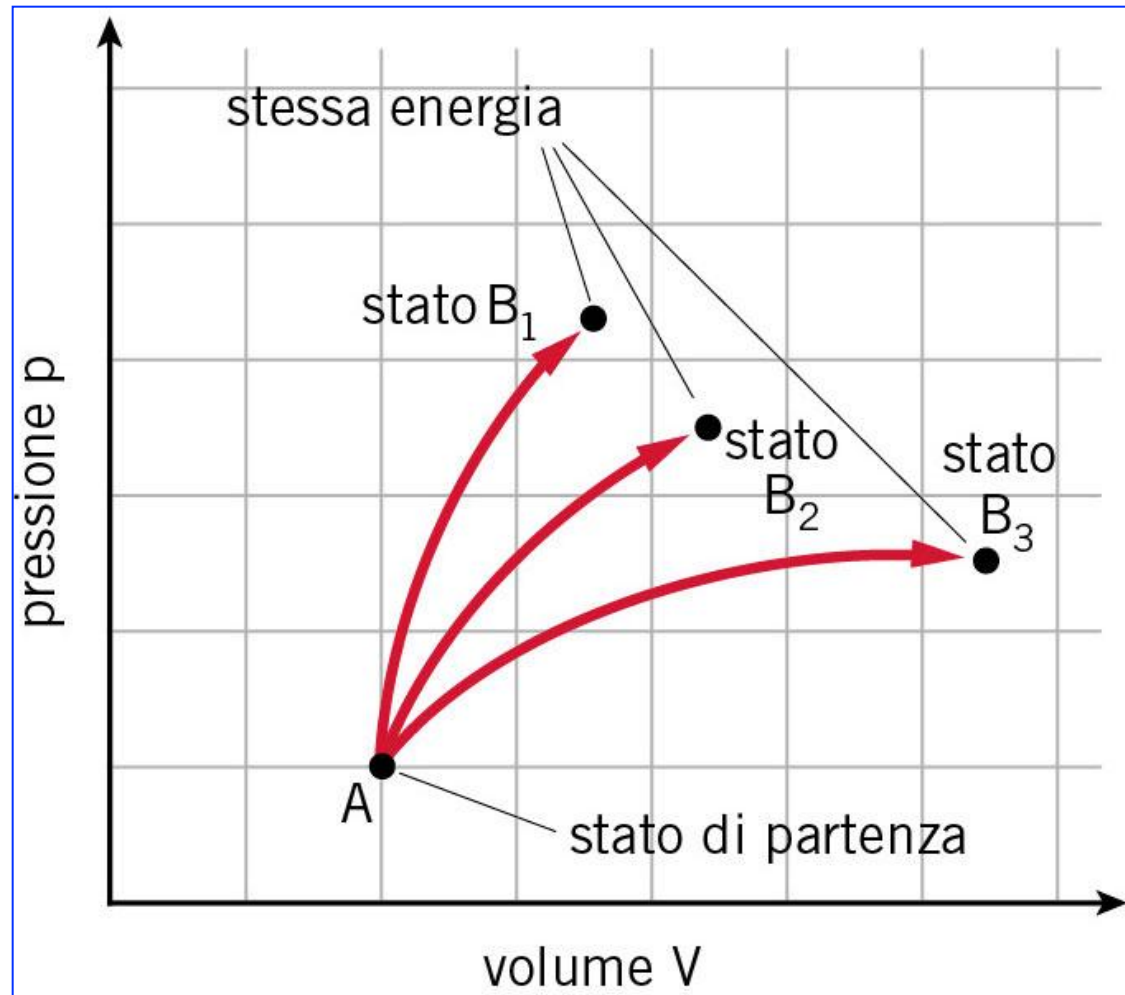
In conclusione:

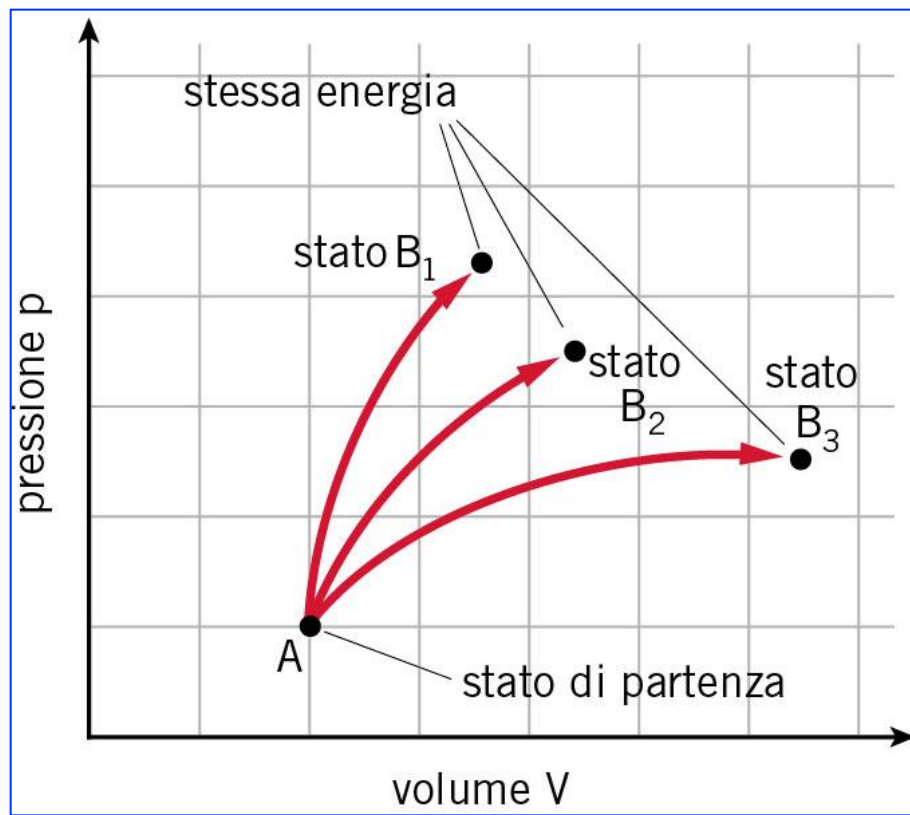
L'ENTROPIA TOTALE DELL'UNIVERSO (IL SISTEMA PIU' IL SUO AMBIENTE, CHE INSIEME SONO CHIUSI E ISOLATI DALL'ESTERNO) AUMENTA SEMPRE IN UN PROCESSO IRREVERSIBILE.

SECONDO PRINCIPIO TERMODINAMICA: QUARTO ENUNCIATO

Consideriamo un sistema isolato che si trova nello stato iniziale A e viene lasciato **libero di evolvere nel tempo**.

Quale sarà il nuovo stato di equilibrio B a cui si porterà il sistema?



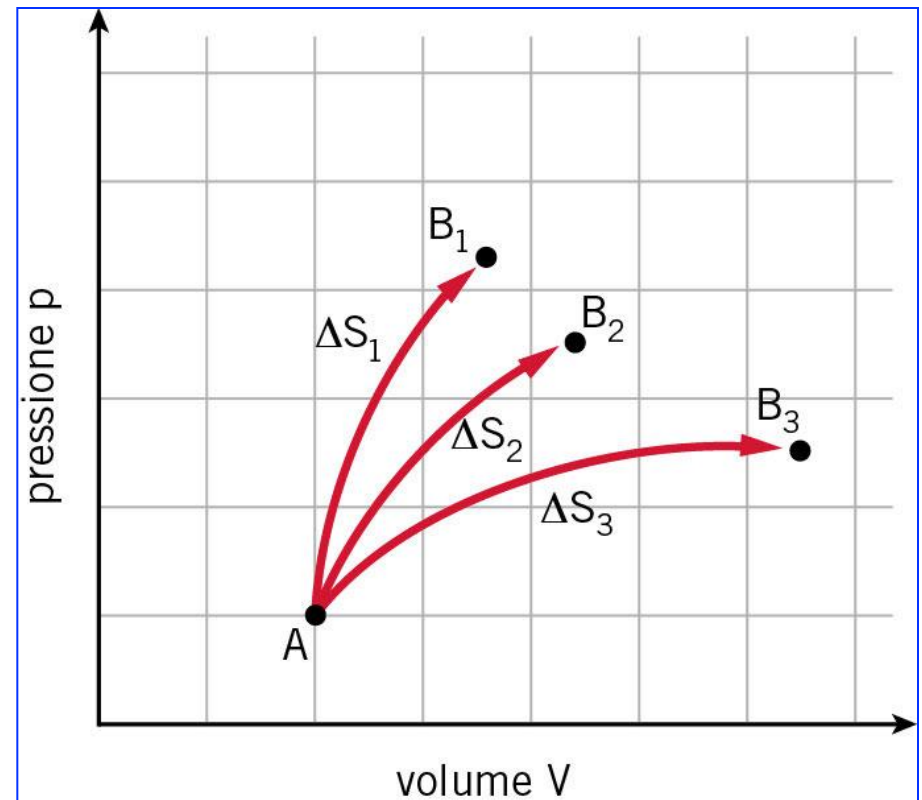


Esistono vari stati (B_1 , B_2 , B_3) finali con la stessa energia in cui il sistema si può portare.

Quindi, il primo principio della termodinamica è rispettato (l'energia totale del sistema si conserva), ma non basta a definire quale sarà lo stato finale di equilibrio del sistema.

A ognuno di questi stati finali B_i corrisponde una ben precisa variazione di entropia:

$$\Delta S_i = S(B_i) - S(A)$$



Lo stato finale B verso cui si porterà spontaneamente il sistema fisico è quello a cui corrisponde il **massimo aumento di entropia**.

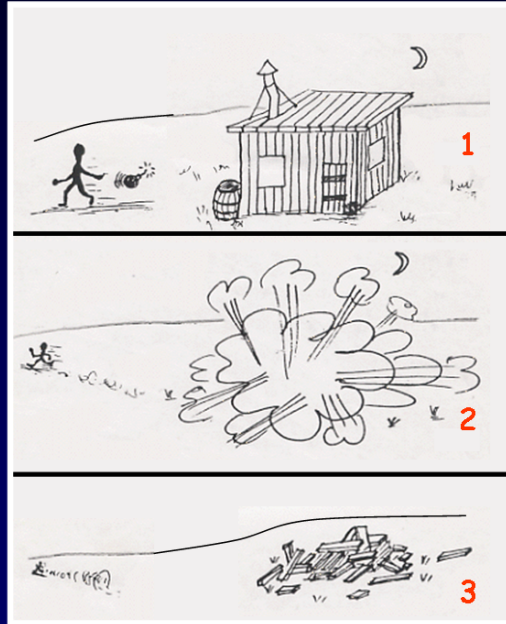
*Secondo principio termodinamica:
quarto enunciato (principio aumento
dell'entropia)*

L'evoluzione spontanea di un sistema isolato
giunge ad uno stato di equilibrio a cui
corrisponde il massimo aumento dell'entropia
(compatibilmente con il primo principio della
termodinamica).

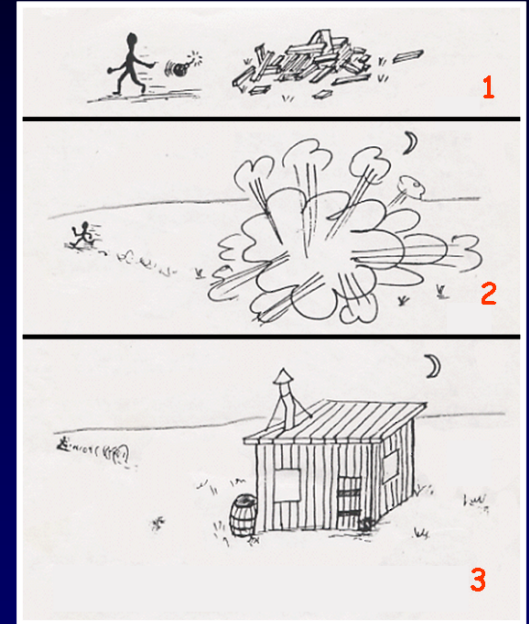
L'aumento di entropia indica il verso secondo il quale si succedono gli eventi, cioè caratterizza lo scorrere del tempo.

Per questo l'entropia è stata chiamata anche la **"freccia del tempo"**.

L'Entropia indica anche il verso del tempo: *Freccia del tempo*



L'entropia cresce
(ha senso)



L'entropia decresce
(non ha senso)

L'impossibilità di andare a ritroso nel tempo deriva dal divieto, sancito dal secondo principio, di provocare una diminuzione di entropia in un sistema isolato.

VARIAZIONI DI ENTROPIA NELLE TRASFORMAZIONI DI UN GAS PERFETTO

Per un sistema costituito da n moli di un gas perfetto è possibile ricavare, *applicando il calcolo integrale*, un'espressione analitica della variazione di entropia nel passaggio da uno stato di equilibrio A, caratterizzato dai valori (p_A, V_A, T_A) delle variabili termodinamiche a un altro stato di equilibrio B, con corrispondenti valori (p_B, V_B, T_B) .

Variazione di entropia nel passaggio dallo stato di equilibrio A allo stato di equilibrio B, valida anche per trasformazioni irreversibili

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

È utile esaminare i casi in cui A e B siano gli stati estremi di alcune trasformazioni particolari.

Variazione di entropia per una trasformazione isoterma $T_B=T_A$

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

Variazione di entropia per una trasformazione isocora $V_B=V_A$

$$\Delta S = S(B) - S(A) = nC_v \ln \frac{T_B}{T_A}$$

Variazione di entropia per una trasformazione isobara $p_B=p_A$

$$\Delta S = S(B) - S(A) = n(C_v + R) \ln \frac{T_B}{T_A} = nC_p \ln \frac{T_B}{T_A}$$

Variazione di entropia per una trasformazione adiabatica $Q=0$

$$\Delta S = S(B) - S(A) = 0$$

L'ENTROPIA DI UN SISTEMA NON ISOLATO

Problema - Una massa $m=10$ g di acqua alla temperatura di $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ viene trasformata in ghiaccio (calore specifico $c=0,466\text{ cal/g}\cdot^{\circ}\text{C}$; calore di fusione $L_f=79,7\text{ cal/g}$) e portata a -10°C mantenendo sempre la pressione atmosferica costante. Calcolare la variazione di entropia del sistema.

SOLUZIONE

La quantità di calore ceduta dall'acqua per portarsi da $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ è pari a:

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

Durante questa trasformazione subisce la seguente variazione di entropia:

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

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

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

Durante questa trasformazione subisce la seguente variazione di entropia:

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

La quantità di calore ceduta dal ghiaccio per portarsi da $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ è pari a:

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

Durante questa trasformazione subisce la seguente variazione di entropia:

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

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

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

La variazione di entropia del sistema è negativa.

E' stato violato il principio dell'aumento dell'entropia (quarto enunciato)? NO

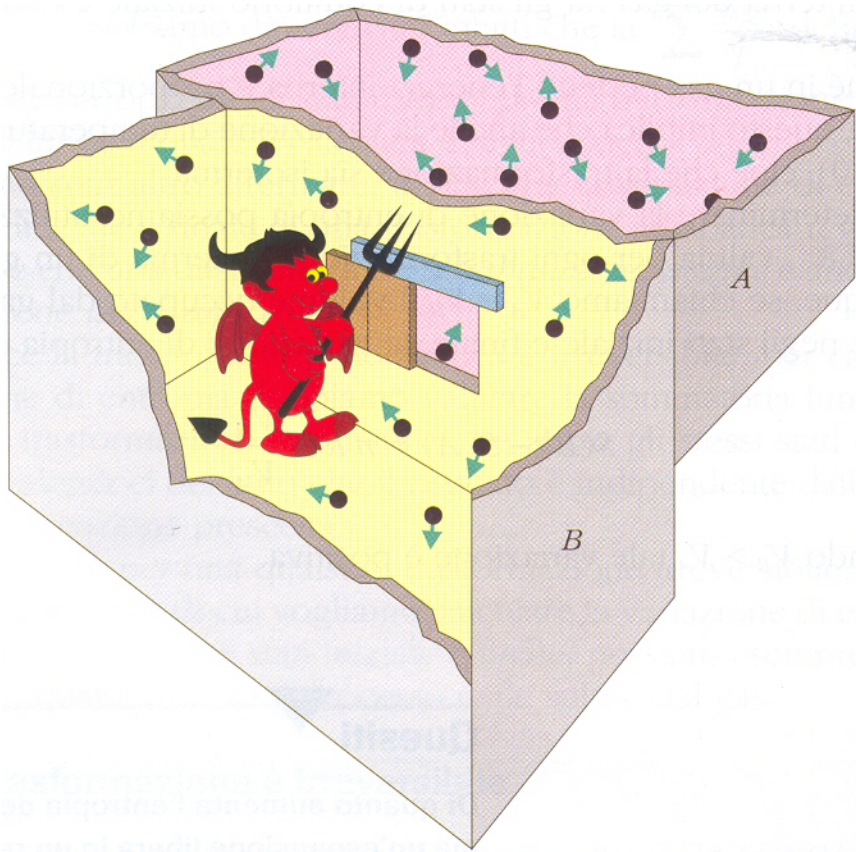
La variazione di entropia del sistema è negativa e non è affatto in contraddizione con il principio dell'aumento dell'entropia, in quanto *il sistema in oggetto non è isolato*; infatti esso interagisce con l'ambiente esterno con il quale scambia calore.

Se una trasformazione reale (irreversibile) provoca, in un sistema fisico, una diminuzione dell'entropia, nel resto dell'Universo, con il quale interagisce, si ha un aumento di entropia maggiore della diminuzione. In definitiva, l'entropia aumenta sempre.

Il primo principio della termodinamica è un principio generale che sancisce la conservazione dell'energia in ogni fenomeno, dagli immensi sistemi celesti al piccolo e complesso mondo delle particelle elementari.

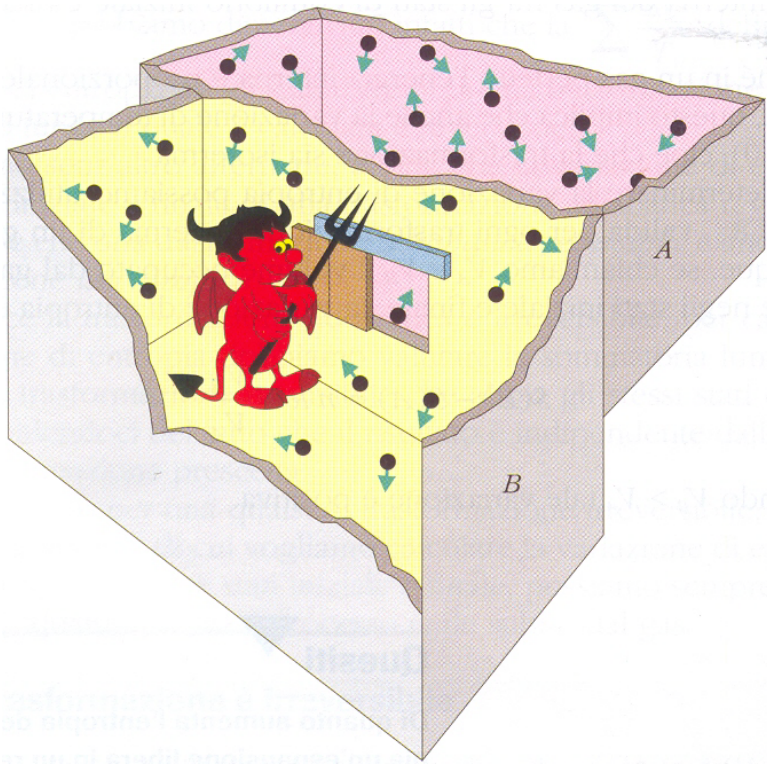
Il secondo principio della termodinamica dovendo essere applicato a sistemi complessi e quindi formato da un numero grande di molecole, deve presentare sempre una logica marcatamente termodinamica.

Questo nuovo aspetto del secondo principio, legato alla struttura molecolare della materia, fu illustrato da Maxwell con un famoso esempio.



Consideriamo due recipienti A e B contenenti un gas, a pressione e a temperatura uniforme, e comunicanti fra loro per mezzo di un setto perfettamente scorrevole, che possa essere manovrato senza alcuna spesa di lavoro.

Immaginiamo un essere diabolico (*diavoletto di Maxwell*), che tenga aperto il setto solo quando una particella, durante il disordinato moto molecolare, tende a passare da B in A , tenendo chiusa la comunicazione in caso contrario.



Dopo un certo tempo, tutte le molecole sono passate in A, mentre in *B* si è formato il vuoto, creandosi uno squilibrio di pressione fra i due recipienti senza lavoro esterno.

In modo analogo si potrebbe alterare l'equilibrio termico nei due scomparti mediante il passaggio delle molecole più veloci in *B* e di quelle più lente in A.

In entrambi i casi, il secondo principio della termodinamica sarebbe violato.

Dobbiamo ora chiederci se durante il moto molecolare, per una successione di casi fortuiti, i fantasiosi fatti illustrati da Maxwell possano realmente verificarsi.

A rigor di logica non è assurdo pensare che a un certo istante tutte le molecole siano passate in A o che spontaneamente si sia prodotta una disomogeneità di pressione o di temperatura nei due ambienti comunicanti.

Tuttavia, la probabilità di simili eventi fortuiti dipende dal numero di molecole presenti nei recipienti, nel senso che, col crescere del numero di molecole, la probabilità diviene così piccola che praticamente i casi considerati non si realizzano mai.

Per poter trattare il problema in termini quantitativi dobbiamo ricorrere al **calcolo delle probabilità**.

DEFINIZIONE DI PROBABILITA'

$$p = \frac{\text{casi favorevoli}}{\text{casi possibili}} = \frac{n}{N}$$

- Supponiamo che nel contenitore vi siano due molecole che indichiamo con 1 e 2. Le possibili distribuzioni delle due molecole nei recipienti A e B sono date dal seguente schema:

A	1,2	1	2	0
B	0	2	1	1,2

La probabilità che entrambe siano in A (o in B) vale:

$$P(A) = \frac{\text{casi favorevoli}}{\text{casi possibili}} = \frac{1}{4} = \frac{1}{2^2} = 0,25 = 25\%$$

- Supponiamo che nel contenitore vi siano tre molecole che indichiamo con 1,2,3. Le possibili distribuzioni delle tre molecole nei recipienti A e B sono date dal seguente schema:

A		1,2,3	2,3	1,3	1,2	0	1	2	3
B		0	1	2	3	1,2,3	2,3	1,3	1,2

La probabilità che tutte e tre siano in A (o in B) vale:

$$P(A) = \frac{\text{casi favorevoli}}{\text{casi possibili}} = \frac{1}{8} = \frac{1}{2^3} = 0,125 = 12,5\%$$

➤ Se le molecole sono $n = 10^{23}$ (pari all'ordine di grandezza del numero di Avogrado, ossia 1 mole) la probabilità che le molecole siano tutte in A (o in B) diventa:

$$P(A) = \frac{\text{casi favorevoli}}{\text{casi possibili}} = \frac{1}{2^{(10)^{23}}} \approx 0 \text{ ma non zero}$$

La probabilità è talmente piccola da rendere l'evento praticamente irrealizzabile, ossia improbabile.

Da tutto ciò discende che, se il numero delle molecole è molto piccolo, il concetto di irreversibilità non ha alcun significato fisico, mentre, quando un sistema è formato da un numero molto grande di elementi, esiste un'impossibilità pratica di violare l'unidirezionalità dei processi reali.

Conclusioni sull'esperimento diabolico:

- ✓ Fra tutti gli stati possibili, quale si verificherà? Quello a cui corrisponde la massima probabilità (molecole che riempiono uniformemente i due ambienti A e B)
- ✓ Che tipo di processo è quello che tende a riempire uniformemente i due ambienti A e B? Processo irreversibile.
- ✓ Cosa succede all'entropia per i processi irreversibili? Aumenta sempre.
- ✓ I processi in natura evolvono sempre verso la condizione di aumento dell'entropia.

Esempio

Il calore passa da un corpo a temperatura maggiore a uno a temperatura minore, in quanto una distribuzione uniforme della temperatura è più probabile di ogni altra distribuzione in cui siano presenti squilibri termici.

Per un sistema termodinamico, fra tutti i processi possibili si verificherà con quasi assoluta certezza quello avente la massima probabilità.

Conclusione:

Ogni aumento di entropia in un processo irreversibile significa che la natura preferisce uno stato più probabile a uno meno probabile.

I vari enunciati del secondo principio dovrebbero affermare, piuttosto che *l'impossibilità* di determinati fenomeni, la loro *estrema improbabilità*.

Ritorniamo sul paradosso di Maxwell per mostrare come il secondo principio in realtà non venga violato.

Il sistema gas + diavoleto non è isolato: il diavoleto, per poter selezionare le molecole o provocare squilibrio termico nel sistema, deve ricevere informazioni da una sorgente esterna al gas.

Qualsiasi misura implica un'acquisizione di informazioni, il che presuppone un'interazione energetica con l'esterno. In queste condizioni, la diminuzione dell'entropia, prodotta invertendo il verso spontaneo dei processi reali, è più che compensata dall'aumento totale di entropia del diavoleto stesso e della sorgente esterna. Pertanto anche nel paradosso di Maxwell la legge dell'aumento dell'entropia conserva sempre la sua validità.

INTERPRETAZIONE STATISTICA DELL'ENTROPIA

Entropia e probabilità sono due grandezze collegate fra loro. Vediamo come esprimere matematicamente questo rapporto di dipendenza.

Finora abbiamo enunciato in vari modi equivalenti il secondo principio della termodinamica e studiato le sue implicazioni, sempre dal punto di vista macroscopico della *termodinamica classica*. I sistemi termodinamici possono però essere esaminati anche in base alla loro struttura microscopica; è questo il punto di vista della *termodinamica statistica*.

Diamo le seguenti definizioni:

Stato macroscopico o macrostato – E' uno stato termodinamico macroscopico, individuato dalle variabili termodinamiche macroscopiche (p, V, T).

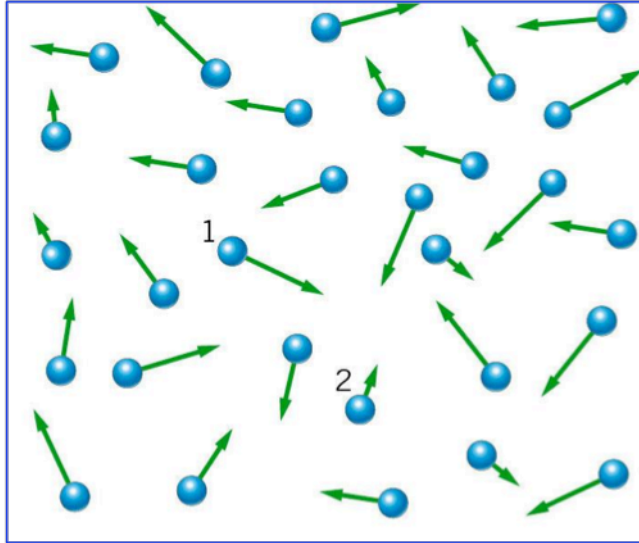
Stato microscopico o microstato – E' uno stato termodinamico caratterizzato da una particolare configurazione delle particelle microscopiche (atomi, molecole) che lo costituiscono.

A ogni microstato possiamo associare uno e un solo macrostato, le cui proprietà sono definite dai valori *medi* o *totali* delle grandezze fisiche che lo caratterizzano.

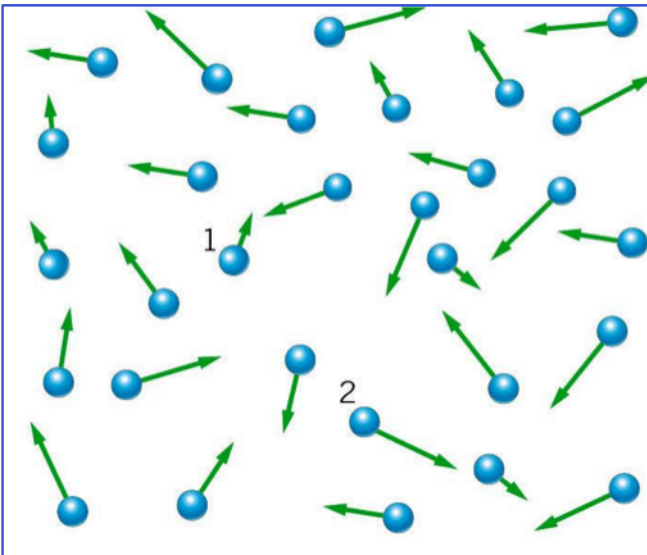
Esempio – Al microstato caratterizzato da una certa configurazione costituita da N molecole puntiformi, non interagenti tra loro, con una certa distribuzione di velocità, ecc., è associato un unico macrostato costituito da un gas perfetto descritto dalle variabili (p, V, T, m)

Ad ogni macrostato possiamo associare, in generale,
molti microstati.

A



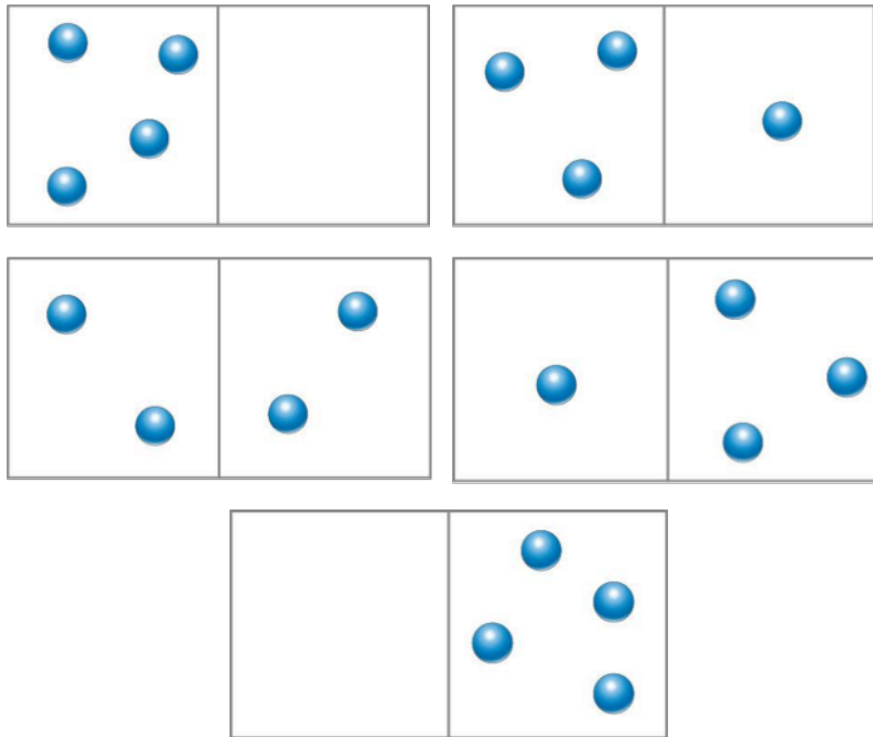
B



Il microstato di partenza A
può essere modificato in
tanti modi e trasformarsi nel
microstato B (per esempio
modificando la velocità
delle molecole 1 e 2) pur
continuando a generare lo
stesso macrostato.

Molteplicità $W(A)$ del macrostato A – E' il numero di microstati diversi che corrispondono ad A .

Per chiarire il concetto di molteplicità, chiediamoci in quanti modi 4 molecole (1,2,3,4) distinte si possono distribuire nelle due metà di un contenitore.



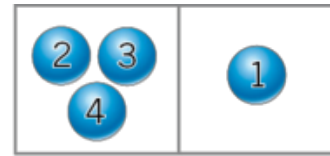
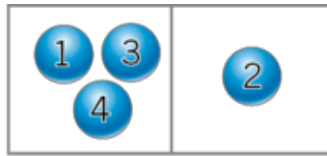
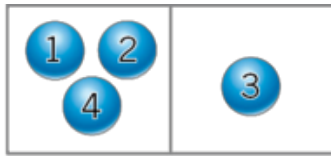
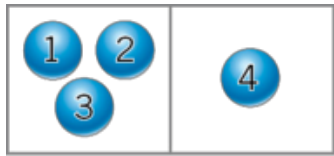
Il nostro sistema ha 5 macrostati:

$$A_{4,0}; A_{3,1}; A_{2,2}; A_{1,3}; A_{0,4}$$

Domanda: Quanti microstati (molteplicità) corrispondono a ciascun macrostato?



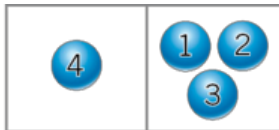
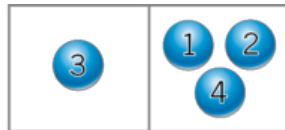
$$A_{4,0} \rightarrow W(A_{4,0}) = 1$$



$$A_{3,1} \rightarrow W(A_{3,1}) = 4$$



$$A_{2,2} \rightarrow W(A_{2,2}) = 6$$



$$A_{1,3} \rightarrow W(A_{1,3}) = 4$$



$$A_{0,4} \rightarrow W(A_{0,4}) = 1$$

Con le nuove definizioni introdotte possiamo affermare che:

□ Un sistema fisico tende a evolversi spontaneamente verso un nuovo macrostato, se esso è più probabile di quello iniziale.

□ La probabilità di un macrostato è legata al numero di modi in cui può realizzarsi: esso è tanto più probabile quanto maggiore è il numero dei corrispondenti microstati.

La probabilità termodinamica $P(A)$ di un macrostato A , è una grandezza *proporzionale al numero delle configurazioni microscopiche.*

Boltzmann (1844-1906) dimostrò che l'entropia di un macrostato dipende dalla sua molteplicità:

The diagram shows the equation $S(A) = k_B \ln W(A)$ in a yellow box. A curved line connects the text 'entropia di A (J/K)' to the $S(A)$ term. Another curved line connects 'costante di Boltzmann (J/K)' to the k_B term. A third curved line connects 'molteplicità di A (numero puro)' to the $W(A)$ term. Two blue arrows point from external boxes to the equation: one from the box containing $k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ to the k_B term, and another from the box containing 'ln: logaritmo in base e (e $\cong$ 2,72)' to the $\ln$ term.

entropia di A (J/K)

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

costante di Boltzmann (J/K)

molteplicità di A (numero puro)

$k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$

ln: logaritmo in base e
(e $\cong$ 2,72)

Lo zero di S corrisponde ad un cristallo perfetto a $T=0 \text{ K}$, con tutti gli atomi fermi e $W(A) = 1$ ($\ln 1=0$).

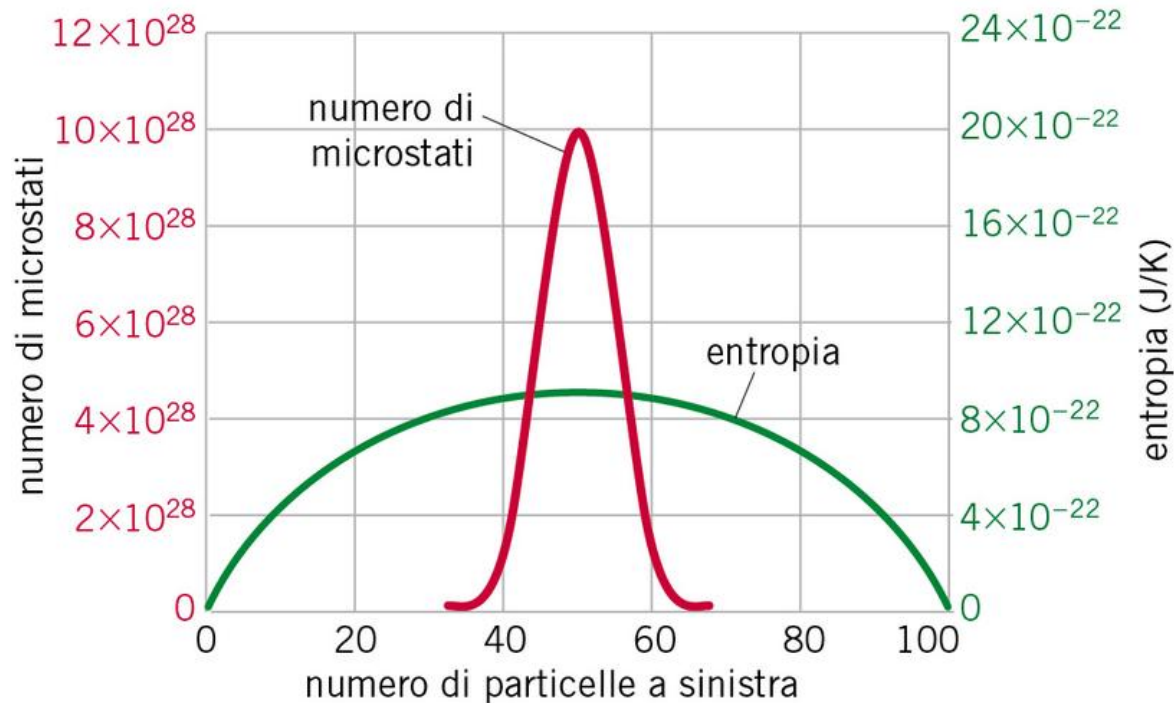
In che modo possiamo interpretare l'equazione di Boltzmann?

Abbiamo capito che a livello microscopico l'evoluzione di un sistema complesso è casuale e, quindi, è regolata dal calcolo delle probabilità.

Ogni singolo microstato ha la stesse probabilità di realizzarsi di qualunque altro. Mentre, per i macrostati si realizzerà quello più probabile, che è quello a cui corrisponde il maggiore numero di microstati.

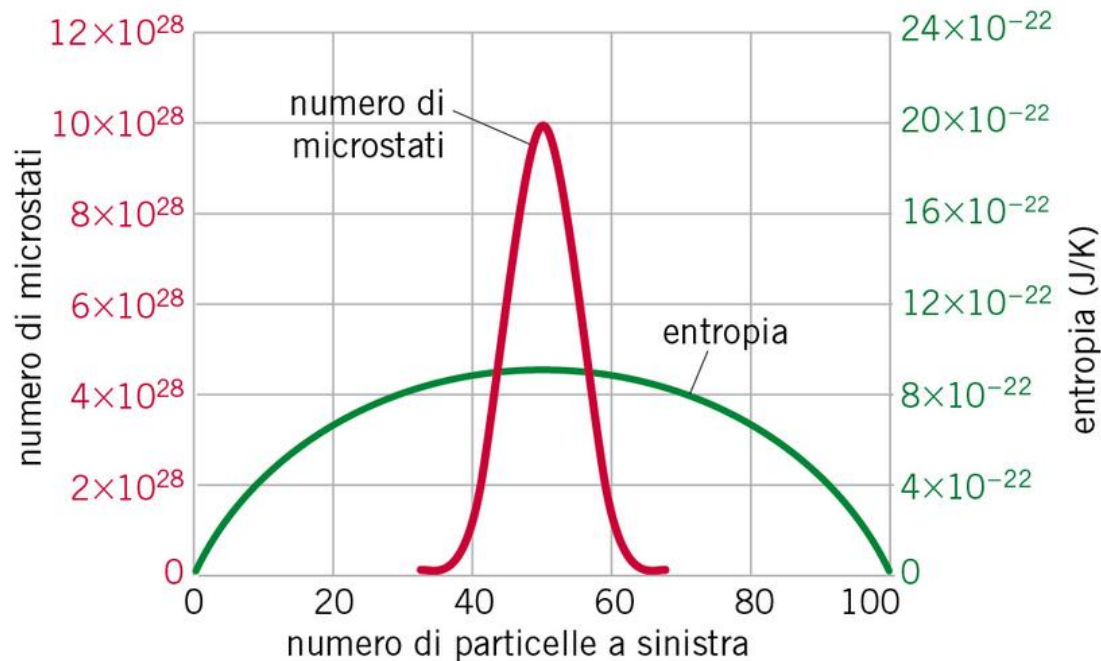
Visto che l'entropia S è proporzionale al logaritmo della molteplicità W , l'equazione di Boltzmann indica che il macrostato che vedremo realizzarsi (ossia quello con la massima molteplicità) è anche quello con l'entropia massima.

Questo fatto è di seguito illustrato, nel caso di una scatola che contiene 100 molecole distinguibili.



La linea rossa e la scala rossa indicano il numero di microstati che corrispondono a ciascun macrostato.

La linea verde e la scala verde forniscono la corrispondente entropia, calcolata secondo l'equazione di Boltzmann.



La configurazione più probabile del sistema è: in media, metà molecole nella parte sinistra della scatola e metà nella parte destra.

L'evoluzione spontanea di un sistema termodinamico isolato è quella che conduce al sistema più probabile, cioè al massimo valore dell'entropia.

ENTROPIA E DISORDINE

La relazione fra entropia e probabilità ci permette di comprendere la causa fondamentale dell'irreversibilità.

Man mano che un sistema fisico si evolve verso stati più probabili, e dunque a entropia crescente, aumenta anche il grado di *disordine* della sua organizzazione. L'aumento di entropia è pertanto connesso con il passaggio da una condizione di ordine a una di *disordine*.

ESEMPIO – Mescoliamo un mazzo di carte predisposto secondo una successione ordinata di colori e di valori. Subito sparisce ogni traccia dell'ordine originario ed è molto improbabile che possa ristabilirsi nuovamente la situazione iniziale anche continuando a rimescolare per lungo tempo.

Anche alcuni tipici fenomeni termodinamici possono essere interpretati come transizioni da una condizione ordinata a una più disordinata.

ESEMPIO – Durante un urto con il suolo, l'energia cinetica di un corpo si trasforma in energia interna delle sue molecole e di quelle del suolo: si ha un passaggio da un movimento relativamente ordinato delle molecole (il moto d'insieme durante la caduta) a uno più disordinato (l'accresciuto moto di agitazione termica).

ESEMPIO - Quando il calore passa da un corpo a temperatura maggiore a uno a temperatura minore, inizialmente è facile distinguere, a causa della diversa temperatura, i due corpi. A equilibrio raggiunto è cresciuto il disordine, essendo diminuita la possibilità di differenziare le parti del sistema.



ordine?



NO



Per quale ragione?

Compiendo tutte le azioni atte a "rimettere in ordine" la stanza, avete smosso un'incredibile quantità di particelle (tutto è composto da particelle), generando un aumento di entropia, e quindi, di disordine!

Tutti questi processi, tipicamente irreversibili, portano un sistema verso un macrostato più probabile, quindi più disordinato a cui corrisponde un'entropia maggiore rispetto a quello di partenza (**principio aumento entropia**).

L'entropia di un sistema rappresenta una misura del grado di disordine molecolare del sistema.

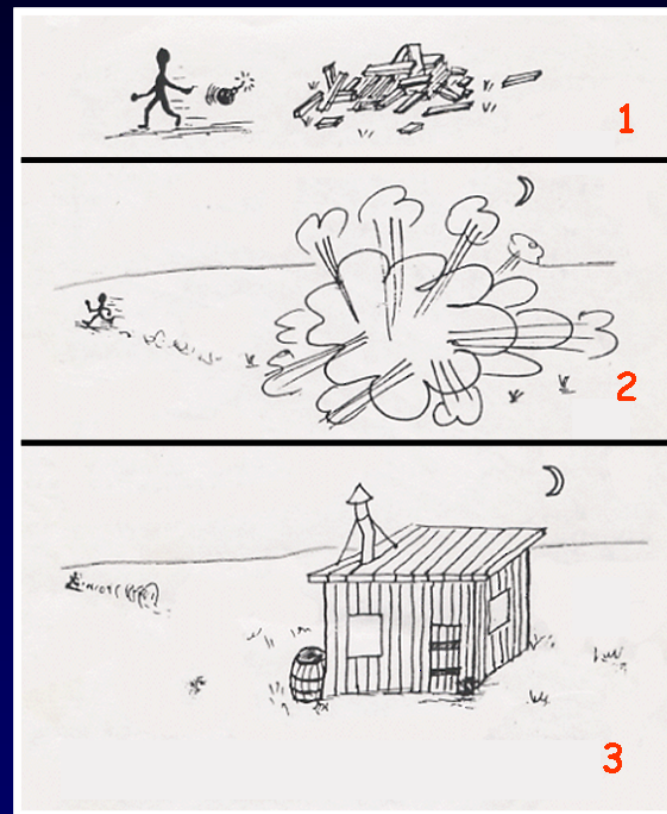
Siamo così in grado di giustificare l'origine dell'irreversibilità e quindi il verso naturale degli eventi:

Esso proviene dall'ordine che si trasforma in disordine o, il che è lo stesso, dal passaggio da una condizione poco probabile a una più probabile.



L'entropia cresce
(ha senso)

ordine → disordine

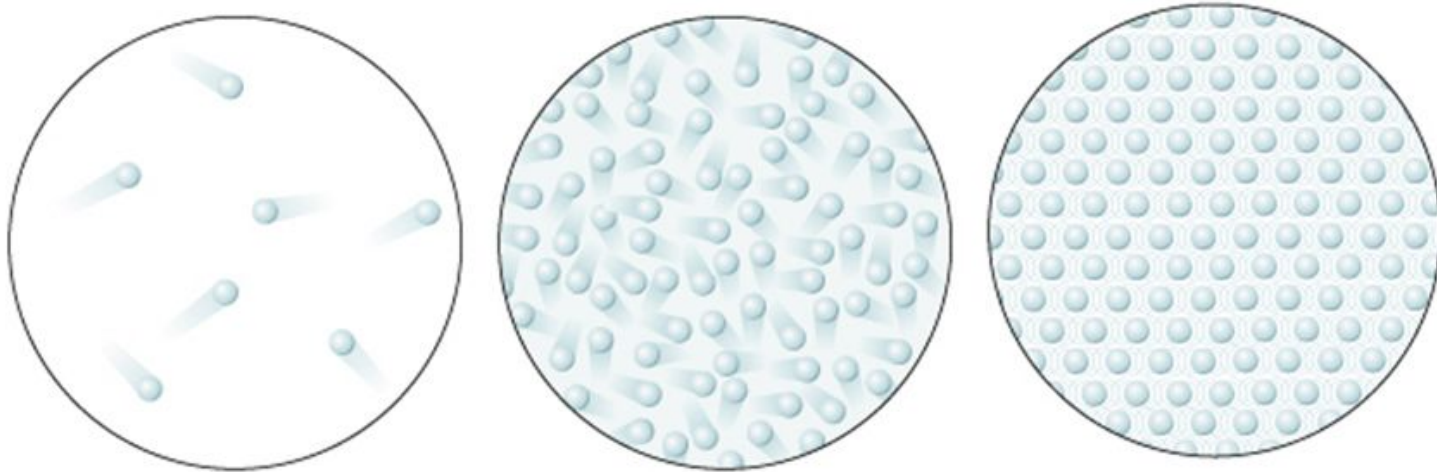


L'entropia decresce
(non ha senso)

disordine → ordine

Entropia e disordine

L'entropia di un gas è in genere molto maggiore di quella di un liquido e questa a sua volta è maggiore di quella di un solido

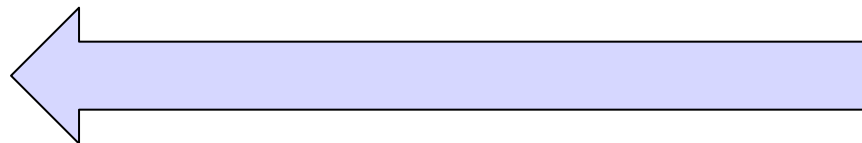


Gas

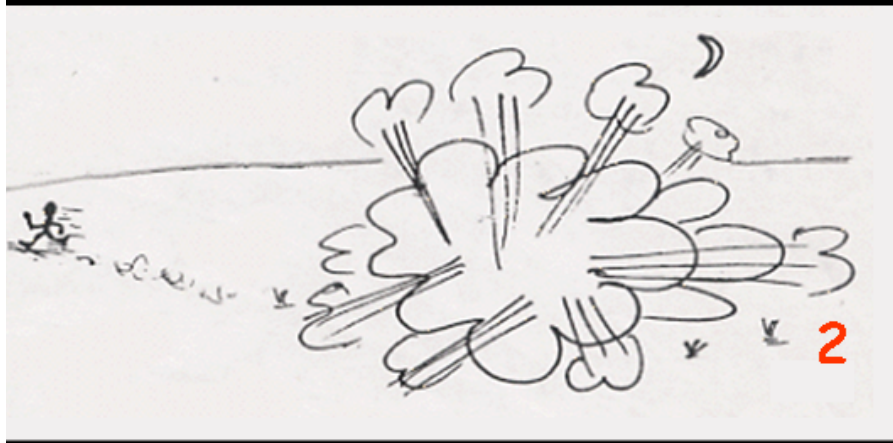
Liquido

Solido

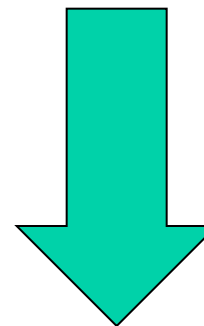
disordine



ordine



ordine
(stato poco probabile)



processo
irreversibile
(processo
spontaneo)

**stato con massima
entropia**

=

disordine
(stato più probabile)

I PRINCIPI FONDAMENTALI DELL'UNIVERSO COSMOLOGICO

Molti studiosi si sono posti il problema di stabilire se i principi della termodinamica siano validi anche per la materia vivente.

Nei limiti delle nostre attuali conoscenze la risposta è affermativa:

Le leggi della termodinamica possono essere estese dalla non vita alla vita.

Che cos'è la vita? Da un punto di vista termodinamico, possiamo definire *materia vivente un sistema caratterizzato dalla possibilità di realizzare diminuzioni locali e temporanee di ordine, e quindi di entropia, per mezzo di particolari processi metabolici.*

Un organismo vivente costruisce cellule, tessuti, apparati, quindi evolve verso stati più ordinati della materia. Questa serie di processi che implica una diminuzione di entropia.

Questi processi sono però localizzati e interessano sistemi soggetti a continue interazioni e scambi con l'ambiente esterno.

L'uomo per esempio, come tutti gli esseri viventi, può sopravvivere solo utilizzando un flusso continuo di energia proveniente dal mondo che lo circonda. *Ogni individuo rappresenta un sistema aperto che scambia con l'ambiente non solo energia, ma anche materia.*

Perciò l'evoluzione biologica non rappresenta un esempio di violazione del secondo principio della termodinamica.

A ogni diminuzione locale di entropia corrisponde sempre, e in misura maggiore, un aumento di entropia in qualche altra parte dell'universo. In definitiva, la diminuzione di entropia che si manifesta negli esseri viventi è trascurabile rispetto al grande aumento di entropia prodotto dai processi energetici necessari per mantenere la vita.

LEGGI FONDAMENTALI DELL'UNIVERSO COSMOLOGICO

L'energia dell'Universo è costante: $\Delta E_{\text{Universo}} = 0$

L'entropia dell'Universo tende sempre ad aumentare: $\Delta S_{\text{Universo}} > 0$

Cosa significa?

Fondamentalmente, queste leggi sostengono che è impossibile creare o distruggere energia

Il 1° principio della termodinamica afferma che non si può creare né distruggere l'energia, ma la si può trasformare da una forma in un'altra.

Il 2° principio della termodinamica afferma che ogni volta che una certa quantità di energia viene convertita da uno stato all'altro si ha una penalizzazione che consiste nella perdita di una parte dell'energia stessa. Ossia, ve ne sarà sempre una parte non più utilizzabile per produrre lavoro. L'Entropia indica questa perdita.

Un aumento di entropia significa diminuzione dell'energia "disponibile": ogni volta che nell'universo una certa quantità di energia si degrada, diventa non più disponibile per un lavoro successivo.

Lo stato di equilibrio che l'universo raggiungerà è lo stato in cui l'entropia raggiunge il massimo livello e non vi è più energia libera disponibile per compiere ulteriore lavoro.

E' lo stato di equilibrio termico per cui, non essendoci differenze di temperatura, tutta la quantità di energia di quel sistema non potrà più essere utilizzata, e il sistema non potrà modificarsi spontaneamente.

Lo stato di entropia massima per l'universo è lo stato a cui corrisponde la probabilità maggiore di essere occupato.

In definitiva: considerando l'universo cosmologico come un sistema isolato, quando esso avrà raggiunto la massima entropia, dovrà trovarsi in equilibrio assoluto, cioè in quello stato che portò Clausius ad affermare:

l'entropia dell'Universo è destinata sempre ad aumentare, fino al raggiungimento di un valore massimo coincidente con uno “stato di morte immodificabile” dell'Universo, la cosiddetta “morte termica”, uno stato in cui vi è la totale assenza di ogni processo fisico, chimico e biologico.

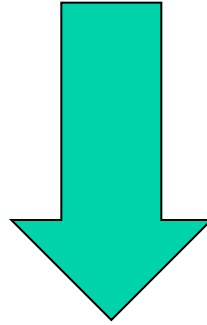
Un'ipotesi: la morte termica dell'Universo.

- Dato che l'evoluzione spontanea dell'universo segue la direzione corrispondente al massimo aumento dell'entropia, nell'universo il calore continuerà a passare da zone più calde (stelle) a zone più fredde (pianeti) finchè tutti i corpi raggiungeranno la stessa temperatura.
- Senza differenze di temperatura non si potrà eseguire lavoro e nell'universo non avverrà più nessuna trasformazione

*"Lo scopo finale di tutte le forme di vita
è la morte".*

Sigmund Freud

studente che non studia



studente bocciato
(stato più probabile)

**Enunciato di
Pappalardo**

"Lo stato finale di tutti gli studenti che non studiano è la bocciatura".