

## Lezione 28: L'entropia

### 28.1. Ancora sul secondo principio

Abbiamo visto diversi enunciati del secondo principio della termodinamica. Il primo è quello di Kelvin: è impossibile un'integrale trasformazione in lavoro del calore proveniente da un'unica sorgente. Il secondo è quello di Clausius: è impossibile il passaggio integrale di calore da una sorgente fredda ad una calda, senza che ci siano apporti di lavoro dall'esterno. Entrambi gli enunciati mostrano chiaramente la particolare natura del secondo principio: esso afferma l'impossibilità che qualcosa avvenga.

In questa lezione vedremo che c'è un modo ancora diverso di enunciare la stessa legge:

*c'è una grandezza il cui valore, in ogni trasformazione possibile, può soltanto aumentare, o tutt'al più rimanere costante.*

A questa grandezza, introdotta da Clausius nel 1865, diamo il nome di entropia. Vedremo come l'entropia è legata all'irreversibilità dei fenomeni che avvengono in natura. Se un fenomeno è reversibile, esso non produce alcun aumento di entropia. Maggiore è il grado di irreversibilità di un fenomeno, maggiore sarà l'aumento di entropia prodotto dal suo verificarsi.

La conversione integrale di energia meccanica in energia termica è un fenomeno che avviene spontaneamente. La conversione che va in senso opposto è vietata dal secondo principio, perché comporterebbe una diminuzione di entropia. Il passaggio di calore da un corpo caldo a un corpo freddo è un fenomeno che avviene spontaneamente. Il processo inverso, di nuovo, è vietato dal secondo principio, perché comporterebbe una diminuzione di entropia.

### 28.2. Che cosa significa "reversibile"?

Un fenomeno è detto reversibile se il fenomeno può verificarsi a ritroso nel tempo. Consideriamo un fenomeno di tipo meccanico: un pallone cade dal secondo piano, acquista velocità durante la caduta, viene in contatto col selciato del cortile mentre ha una velocità diretta verso il basso, comincia a comprimersi. E' un fenomeno reversibile, oppure no? Per rispondere possiamo provare a descrivere lo stesso fenomeno, procedendo però a ritroso nel tempo, come se proiettassimo un film al contrario. Vediamo quello che si ottiene: "un pallone a contatto col selciato del cortile è compresso, quindi comincia ad espandersi fino a riacquistare la forma sferica, si stacca dal selciato avendo una velocità diretta verso l'alto, perde velocità durante la salita, raggiunge il livello del secondo piano". E' un fenomeno che accade? Certamente

sì, se il pallone di cui stiamo parlando ha un comportamento perfettamente elastico: per l'esattezza è il fenomeno che accade subito dopo il contatto col selciato e la conseguente deformazione. Se il pallone fosse perfettamente elastico, e se non ci fosse l'attrito dell'aria, potremmo filmare il pallone per un tempo lungo, riottenendo sempre la ripetizione della stessa sequenza di immagini. Se poi proiettassimo questo filmato a ritroso, esso sarebbe perfettamente indistinguibile dal filmato originario: non ci sarebbe modo di capire quale dei due è proiettato al contrario.

### 28.3. Esistono fenomeni reversibili?

Nel paragrafo precedente abbiamo descritto un fenomeno reversibile. E' facile, tuttavia, rendersi conto che si tratta di un fenomeno idealizzato, quindi tutt'altro che reale. Le cose, nel mondo in cui viviamo, vanno in modo un po' diverso. Nel filmato vero il pallone rimbalzerà ogni volta un po' più in basso: poco alla volta, quindi, si perderà energia meccanica e verrà prodotta energia di tipo termico. Aria, pallone e selciato si riscaldano impercettibilmente, a mano a mano che il pallone perderà energia meccanica. Nel filmato proiettato al contrario il pallone rimbalzerà ogni volta un po' più in alto: poco alla volta, quindi, guadagnerà energia meccanica e ciò, evidentemente, dovrebbe avvenire a spese di energia termica prelevata dal selciato e dall'aria. Ma sappiamo che ciò è impossibile! Il fenomeno descritto è quindi, in realtà, irreversibile. Se invertiamo la direzione del tempo otteniamo un fenomeno impossibile perché richiederebbe la conversione spontanea di energia termica in energia meccanica, conversione vietata dal secondo principio.

Ogni fenomeno del mondo reale, a ben guardare, è irreversibile. I fenomeni meccanici, tuttavia, presentano un certo grado di reversibilità, tanto maggiore quanto più si ha cura di ridurre gli attriti. La reversibilità, dunque, è solo un ideale verso il quale tendere. Il mondo reale è fatto di fenomeni irreversibili, che tutti comportano un aumento di entropia.

### 28.4. Cerchiamo di quantificare

Nei paragrafi precedenti abbiamo usato spesso la parola entropia, però non abbiamo ancora definito la grandezza cui diamo questo nome. E' arrivato il momento di farlo: per ora diamo una definizione parziale, perché limitata ad una classe particolare di fenomeni.

*In un fenomeno in cui la quantità di calore  $Q$  viene scambiata a temperatura costante  $T$ , la variazione di entropia è definita come  $Q/T$ . Come sempre,  $Q$  è positivo se si tratta di calore assorbito, negativo se è calore ceduto.*

Avvengono per davvero fenomeni come quello descritto nella definizione appena data? Certamente sì. Pensiamo ai passaggi di stato: sono fenomeni che avvengono ad una temperatura costante  $T$ , durante i quali si registra uno scambio di calore  $Q$ . Facciamo un esempio concreto: abbiamo un sistema composto di acqua e ghiaccio in equilibrio alla temperatura di 273 K, posto in contatto con un ambiente esterno alla temperatura di 300 K. Sappiamo bene quel che accade: c'è un flusso di calore dall'ambiente verso il sistema acqua - ghiaccio. Tale flusso, se il ghiaccio è poco e l'ambiente grande, non comporta alcuna variazione di temperatura: l'ambiente resta a 300 K, la miscela acqua - ghiaccio resta a 273 K. Tutto quel che accade è che una certa quantità di ghiaccio fonde. Supponiamo che l'ambiente ceda una quantità di calore  $Q = 1 \text{ MJ} = 10^6 \text{ J}$ . Sappiamo che il calore latente di fusione del ghiaccio è  $\lambda_{\text{fus}} = 3.3 \cdot 10^5 \text{ J/kg}$ : ciò significa che occorre fornire una quantità di calore  $Q = 3.3 \cdot 10^5 \text{ J}$  per provocare la fusione di 1 kg di ghiaccio alla temperatura di 273 K.

La quantità di ghiaccio che fonde sarà perciò:

$$m = Q/\lambda_{\text{fus}} = (10^6 \text{ J})/(3.3 \cdot 10^5 \text{ J/kg}) = 3.0 \text{ kg}$$

E le variazioni di entropia sono:

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{acqua}} &= +10^6 \text{ J}/273 \text{ K} = +3.7 \text{ kJ/K} \\ \Delta S_{\text{ambiente}} &= -10^6 \text{ J}/300 \text{ K} = -3.3 \text{ kJ/K}\end{aligned}$$

L'intero universo subisce una variazione di entropia:

$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{acqua}} + \Delta S_{\text{ambiente}} = +0.4 \text{ kJ/K}$$

### 28.5. Entropia e secondo principio

A questo punto ne sappiamo abbastanza da poter interpretare il secondo principio in termini di entropia. Consideriamo la prossima figura (► fig.28.1)

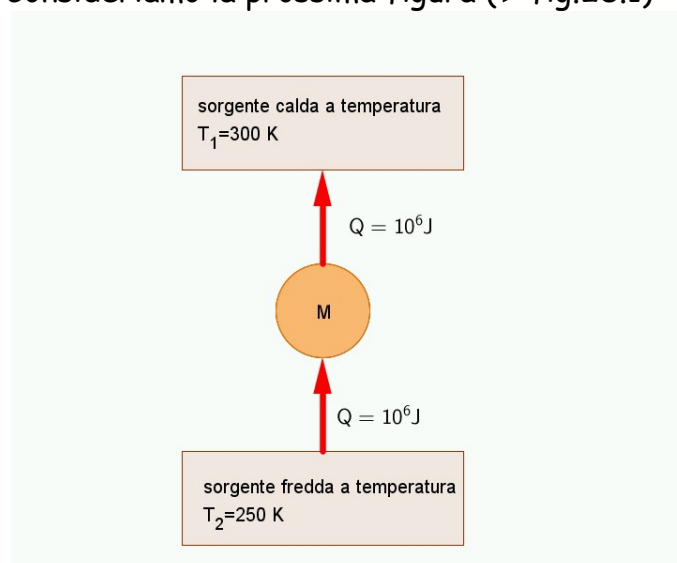


Fig.28.1 Perché questa macchina è impossibile?

La macchina descritta è impossibile perché, se calcoliamo le variazioni di entropia, troviamo:

$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = Q/T_1 - Q/T_2 = 10^6 \text{ J}/300 \text{ K} - 10^6 \text{ J}/250 \text{ K} = 3.3 \text{ kJ/K} - 4.0 \text{ kJ/K} = -0.7 \text{ kJ/K}$$

Ma l'entropia dell'universo, come ormai sappiamo, non può diminuire. Sappiamo anche come correggere lo schema della macchina, in modo che essa sia compatibile con il secondo principio: dobbiamo aggiungere un apporto di lavoro dall'esterno (► fig.28.2).

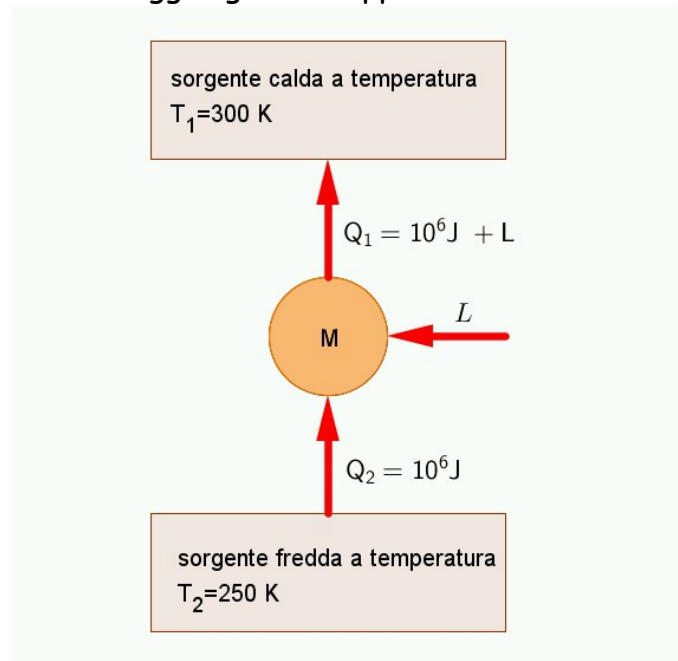


Fig.28.2 Qual è il minimo valore di L perché la macchina funzioni?

Questa macchina termica è semplicemente un frigorifero, che nelle condizioni descritte deve sottrarre calore dal comparto freezer regolato alla temperatura di  $-23 \text{ }^\circ\text{C}$  e pompare il calore nell'ambiente esterno che si trova a  $27 \text{ }^\circ\text{C}$ . Il problema che ci poniamo è quindi il seguente: qual è il minimo valore che deve avere L perché il frigorifero, nelle condizioni descritte, possa sottrarre 1 MJ di calore dal comparto freezer? Sappiamo come procedere: la variazione di entropia dell'universo sarà sempre positiva, o tutt'al più nulla.

$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = Q_1/T_1 - Q_2/T_2 \geq 0$$

Ci basta quindi risolvere la disequazione rispetto a  $Q_1$ :

$$Q_1 \geq Q_2 T_1 / T_2 = 1 \text{ MJ} \cdot 300 \text{ K} / 250 \text{ K} = 1.2 \text{ MJ}$$

Sappiamo quindi che il lavoro L dovrà essere di almeno 200 kJ.

## 28.6. Il massimo rendimento di una macchina termica

Consideriamo ora una macchina termica un po' particolare (► fig.28.3). Vediamone le caratteristiche essenziali:

- preleva calore da una sola sorgente calda a temperatura  $T_1$ ;
- cede calore a una sola sorgente fredda a temperatura  $T_2$ ;
- opera in modo reversibile.

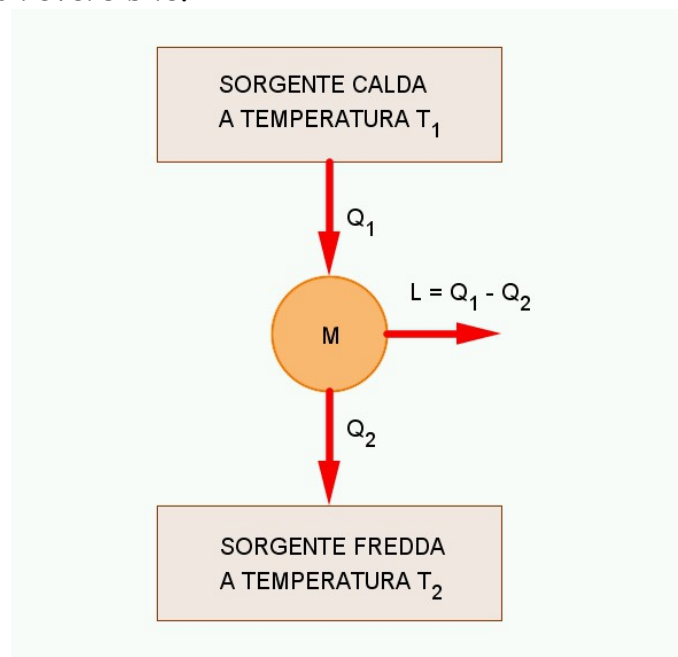


Fig.28.3 Qual è il rendimento di questa macchina?

Già sappiamo come è definito il rendimento:

$$\eta = \frac{L}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

La variazione di entropia dell'universo non può essere mai negativa, ed è zero se la macchina opera in modo reversibile:

$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \frac{Q_2}{T_2} - \frac{Q_1}{T_1} \geq 0$$

Quindi, se la macchina opera in modo reversibile:

$$\Delta S_{\text{universo}} = 0 \Rightarrow \frac{Q_2}{T_2} - \frac{Q_1}{T_1} = 0 \Rightarrow \frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}$$

Il rendimento è perciò:

$$\eta = \frac{L}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

Una macchina a vapore, ad esempio, possiamo schematizzarla come una macchina termica che preleva calore da vapore che si trova ad una temperatura di circa 400 K, e si raffredda cedendo calore ad un ambiente esterno la cui temperatura è di circa 300 K. Se la macchina operasse in modo reversibile, non potrebbe comunque avere un rendimento superiore a  $1 - 300/400 = 0.25 = 25\%$ . Inutile aggiungere che le vere macchine a vapore avevano un rendimento molto più basso!

### 28.7. Entropia e disordine

C'è ancora un ultimo aspetto dell'entropia che vogliamo mettere in risalto. Ci riferiamo alla figura con cui abbiamo aperto la discussione sulle macchine termiche nella lezione 26 (► fig.26.1). Ogni trasformazione di energia meccanica in energia termica comporta di necessità il passaggio dall'ordine al disordine. Una sfera di gas in moto nello spazio possiede energia in forme diverse. Una è l'energia del moto di agitazione termica delle molecole: le velocità hanno direzioni del tutto casuali, quindi si tratta di energia disordinata. L'altra è energia legata al moto della sfera nel suo complesso: ogni molecola ha un sovrappiù di velocità la cui direzione non è affatto casuale, perché coincide con la direzione in cui si muove la sfera. Si tratta dunque di energia ordinata, cui diamo il nome di energia cinetica. La spontanea conversione di energia meccanica in energia termica corrisponde perciò ad uno spontaneo aumento del grado di disordine del sistema. Ogni aumento di entropia, in conclusione, altro non è che un aumento del grado di disordine del sistema che stiamo considerando.

Tutto ciò, naturalmente, non ci dice nulla sul modo di calcolare il grado di disordine di un sistema. Vedremo in una prossima lezione che tale calcolo si può fare, per lo meno nel caso di un sistema assai semplice qual è un gas ideale.