

ginare un processo reversibile in cui il corpo considerato raggiunge la temperatura finale ricevendo quantità di calore infinitamente piccole ( $\delta q_R = mc dT$ ) da un numero infinito di sorgenti a temperatura via via più elevata, con le quali il corpo si trova in ogni istante in equilibrio termico. L'incremento di entropia è quindi

$$[H] \quad \Delta S = \int_{T_i}^{T_f} \frac{mc dT}{T} = mc \ln \frac{T_f}{T_i}$$

positivo in caso di riscaldamento, negativo in caso di raffreddamento.

### 13.3 Entropia e secondo principio

1. Sia il teorema di Carnot che i postulati di Clausius e Kelvin-Planck possono essere ricollegati a un principio più generale che rappresenta a sua volta una possibile espressione del secondo principio della termodinamica: il **principio di aumento dell'entropia**. A norma di tale principio, *in una trasformazione tra stati termodinamici di equilibrio l'entropia di un sistema termicamente isolato, che per definizione resterebbe uguale nel caso ideale di trasformazione reversibile, aumenta invece sempre nel caso reale di trasformazione irreversibile*<sup>[3]</sup>. Ciò naturalmente non esclude che l'entropia di una parte del sistema possa risultare diminuita: è l'entropia complessiva del sistema che non può diminuire<sup>[4]</sup>.

2. Alcuni Autori ritengono opportuno enunciare il principio di aumento dell'entropia in una forma meno restrittiva (forma *debole* del principio), secondo la quale nelle trasformazioni adiabatiche irreversibili non risulterebbe necessariamente  $\Delta S > 0$ , ma più in generale  $\Delta S \geq 0$ . Si osservi peraltro che il fondamento del principio di aumento dell'entropia è l'evidenza sperimentale, e che nessun esempio di trasformazione adiabatica irreversibile senza aumento complessivo del sistema evolvente è stato a tutt'oggi mai osservato o anche solo immaginato<sup>[5]</sup>.

3. La validità del principio di aumento dell'entropia è immediatamente verificabile in alcuni casi concreti (il che ovviamente non basta a dimostrarne la validità generale). Primo esempio: conversione (irreversibile) di energia cinetica macroscopica in energia termica (energia cinetica del moto di agitazione termica). Quando un'automobile frena e si arresta, la sua energia cinetica va a zero mentre i freni prima si riscaldano, poi recuperano la temperatura e lo stato termodinamico iniziale cedendo calore (una quantità di calore  $q$  equivalente a quella che originariamente

<sup>3</sup> Con questa formulazione si fa espressamente riferimento a trasformazioni di tipo termodinamico. L'estensione del concetto di entropia e delle relative proprietà ai processi biologici è ancora lontana da una soddisfacente sistemazione teorica.

<sup>4</sup> Il principio può essere applicato anche ai processi che procedono a partire da stati termodinamici di non equilibrio (ai quali il concetto di entropia può essere esteso in base alla correlazione matematica tra entropia e probabilità termodinamica, cfr. punto 2 di pag. 161): in tal modo vale anche per sistemi *del tutto* isolati (nessuna interazione, né termica né di altra natura, con l'ambiente esterno) i quali, proprio perché non soggetti ad alcun tipo di influsso, non potrebbero evidentemente evolvere a partire da stati di equilibrio. Il sistema isolato per eccellenza è l'intero universo fisico.

<sup>5</sup> Della formulazione più restrittiva sono state anche proposte dimostrazioni teoriche (vedi ad es. Zemanski, *Calore e termodinamica*, Zanichelli).

era l'energia cinetica della macchina) all'atmosfera, dove l'energia cinetica del moto di agitazione termica subisce un incremento  $q$ . L'entropia della macchina resta in definitiva invariata, quella invece dell'atmosfera (che equipariamo a una sorgente termica a temperatura  $T$ ) aumenta di  $q/T$ . La trasformazione inversa consisterebbe nella scomparsa di una quantità  $q$  di energia termica nell'atmosfera, e nella comparsa di una equivalente quantità di energia cinetica macroscopica (macchina in movimento), con una diminuzione dell'entropia dell'universo pari a  $q/T$  (lo stato termodinamico della macchina non è cambiato). Tale trasformazione, *permessa dal primo principio* della termodinamica in quanto conserva la quantità complessiva di energia, è invece vietata dal principio di aumento dell'entropia: in effetti, nulla di simile è stato mai osservato.

4. Secondo esempio: spostamento (irreversibile) per conduzione di una quantità di calore  $q$  da una sorgente calda a temperatura  $T_C$  a una sorgente fredda a temperatura  $T_F$ . L'entropia della sorgente fredda aumenta di  $q/T_F$ , l'entropia della sorgente calda diminuisce di  $q/T_C$ . Essendo  $T_C > T_F$ , complessivamente l'entropia delle sorgenti aumenta. Lo spostamento di calore in senso inverso, che comporterebbe una diminuzione dell'entropia, non si verifica mai.

5. Terzo esempio: spostamento (irreversibile) per conduzione di una quantità di calore  $q$  da un corpo caldo  $C$  a un corpo freddo  $F$  (entrambi di capacità termica finita). Siano  $T_C$  e  $T_F$  (fig.4) le rispettive temperature iniziali, siano  $T'_C$  e  $T'_F$  le temperature finali (sarà chiaramente  $T'_C \geq T'_F$ , a seconda della durata dell'operazione). Una valutazione della variazione dell'entropia complessiva dei due corpi si può fare sostituendo alla trasformazione reale, irreversibile, la trasformazione reversibile che consiste nel passaggio di quantità infinitesime  $\delta q$  di calore da ciascun corpo a una

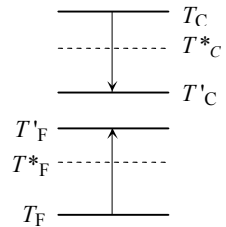


Fig.4

sorgente che si trova alla stessa temperatura del corpo, fino al raggiungimento della temperatura finale. Se il corpo caldo cedesse tutto il calore alla temperatura iniziale  $T_C$ , la sua entropia diminuirebbe di  $q/T_C$ ; se lo cedesse tutto alla temperatura finale  $T'_C$ , la sua entropia diminuirebbe di  $q/T'_C$ . In realtà il calore  $q$  viene ceduto dal corpo caldo a temperature che variano tra il valore iniziale e il valore finale, quindi la diminuzione di entropia avrà sicuramente un valore intermedio tra i due considerati, valore che potremo scrivere come  $q/T^*_C$ , dove  $T^*_C$  è una temperatura che con i dati del problema resta indeterminata, ma è certamente compresa tra  $T_C$  e  $T'_C$ . Analogamente, l'aumento di entropia del corpo freddo può essere espresso come  $q/T^*_F$ , dove  $T^*_F$  è una temperatura il cui valore è compreso tra quello iniziale  $T_F$  e quello finale  $T'_F$ , ed è quindi certamente inferiore a quello della temperatura  $T'_C$ . Dunque,  $q/T^*_F > q/T^*_C$ , il che significa che l'aumento di entropia del corpo freddo è più grande della diminuzione di entropia del corpo caldo: l'entropia complessiva è aumentata.

Se, posti a contatto due corpi a diversa temperatura, termicamente isolati da ogni

altro corpo, si verificasse uno spostamento di calore da quello freddo a quello caldo, l'entropia del sistema dei due corpi diminuirebbe: ma ciò non accade mai.

6. Come gli esempi sopra considerati mostrano, *il secondo principio assegna una ben precisa «direzione» ai processi termodinamici reali*, escludendo la possibilità che si svolgano nella direzione opposta: più precisamente, si può dimostrare che, a norma del secondo principio, i processi termodinamici portano sempre verso stati complessivamente caratterizzati da *maggior disordine, maggiore probabilità, minore informazione*. Questa «evoluzione unidirezionale» corrisponde a ciò che si verificherebbe nel caso una scatola contenente palline bianche e nere, ordinatamente disposte a strati alterni (uno strato di palline bianche, poi uno strato di palline nere, e così via), venisse sottoposta a una serie di scosse capaci di modificare la distribuzione delle palline spostandole da uno strato a un altro: dallo stato ordinato originario la situazione evolverebbe verso stati caratterizzati da sempre maggior disordine, mentre il grado di informazione sul colore che può avere una pallina presa a caso in un determinato strato diminuirebbe sempre più (la probabilità di trovare in quello strato una pallina bianca tenderebbe ad essere uguale alla probabilità di trovarvi una pallina nera). Che, al susseguirsi delle scosse, il sistema possa a un certo punto recuperare per puro caso l'assetto originario non è, strettamente parlando, impossibile, ma è palesemente da escludere in termini di probabilità.

7. Si vede subito che il teorema di Carnot è una particolare conseguenza del principio di aumento dell'entropia: cosicché, se il primo dovesse dimostrarsi errato, anche il secondo risulterebbe invalidato. In un ciclo di Carnot, in effetti, l'aumento di entropia del sistema evolvente è zero (trasformazione ciclica), quello delle sorgenti

è  $\frac{q_u}{T_u} - \frac{q_e}{T_e}$ . Dovendo la variazione complessiva essere zero per cicli reversibili, e

maggiore o uguale a zero (forma debole del principio di aumento dell'entropia) per cicli irreversibili, si ricava  $q_u/q_e = T_u/T_e$  per qualsiasi ciclo di Carnot, e  $q_u/q_e \geq T_u/T_e$  per un ciclo irreversibile. Il rendimento  $1 - q_u/q_e$  è quindi uguale a  $1 - T_u/T_e$  per tutti i cicli di Carnot, ed è minore o tutt'al più uguale per i cicli irreversibili. Chiaramente, nella forma forte il principio di aumento dell'entropia impone invece che il rendimento di un ciclo irreversibile a due sorgenti sia *sempre inferiore* a quello di un ciclo di Carnot tra le stesse temperature.

8. Dal principio di aumento dell'entropia possono dedursi anche il postulato di Clausius e il postulato di Kelvin-Planck: cosicché, se tali postulati dovessero dimostrarsi errati anche il principio di aumento dell'entropia resterebbe invalidato. Supponiamo che in un ciclo frigorifero la quantità di calore  $q$  fornita al sistema dalla sorgente fredda (a temperatura  $T_F$ ) possa essere identica alla quantità di calore ceduta dal sistema alla sorgente calda (a temperatura  $T_C$ ): l'entropia del sistema evolvente rimarrebbe invariata, quella complessiva delle sorgenti risulterebbe diminuita

(l'aumento sarebbe  $\frac{q}{T_C} - \frac{q}{T_F}$ , negativo), e in definitiva risulterebbe diminuita

l'entropia dell'universo: perciò, tale processo non è possibile (postulato di Clausius). Se poi un sistema termodinamico potesse subire una trasformazione ciclica assorbendo calore a una data temperatura e trasformandolo integralmente in lavoro, oppure potesse trasformare in lavoro una parte del calore assorbito e restituirne la parte residua alla *stessa* temperatura (alla stessa sorgente o ad un'altra), ad ogni ciclo l'entropia del sistema evolvente resterebbe invariata e quella della sorgente (delle sorgenti) diminuirebbe. Dato che l'entropia dell'universo risulterebbe diminuita, tale processo non è possibile (postulato di Kelvin-Planck).

### 13.4 Entropia e probabilità

1. Si definisce **microstato dinamico** (nel seguito semplicemente «microstato») l'insieme delle coordinate di posizione e di velocità delle particelle costitutive del sistema: tre coordinate di posizione,  $x, y, z$ , e tre di velocità,  $v_x, v_y, v_z$ , per ogni particella. Ad ogni microstato di un sistema corrisponde chiaramente un ben preciso stato termodinamico del sistema stesso, viceversa uno stesso stato termodinamico può derivare da un grande numero di microstati diversi: il fatto, ad esempio, che, in un sistema di molecole uguali, sia la molecola  $A$  piuttosto che la molecola  $B$  a trovarsi in una certa posizione con una certa velocità, determina un diverso microstato ma non un diverso stato termodinamico. Si chiama **probabilità termodinamica** di uno stato termodinamico il numero di diversi microstati che possono dar luogo a tale stato.

2. Si dimostra che l'entropia di uno stato termodinamico di equilibrio (ma il discorso può essere esteso agli stati di non equilibrio) è espressa dalla relazione

$$[A] \quad S = k \ln P + C$$

dove  $k = R/N_0 = 1,38 \times 10^{-23}$  J/K (costante di Boltzmann, rapporto tra la costante dei gas e il numero di Avogadro),  $C$  è una costante arbitraria, e  $P$  è la probabilità termodinamica dello stato considerato. Un aumento di entropia corrisponde quindi sempre al passaggio a uno stato termodinamico che, potendo essere determinato da un maggior numero di combinazioni di posizione e/o velocità delle particelle, ha maggiori probabilità di verificarsi. Con ciò diminuisce la probabilità che le coordinate di posizione e/o velocità di una particolare particella assumano valori compresi entro un certo intervallo prefissato: aumenta, in altre parole, l'incertezza (e diminuisce l'informazione) sui valori delle coordinate di posizione e/o velocità. Si considerino al riguardo i seguenti esempi.

a) Espansione adiabatica libera di un gas perfetto. Dato che la temperatura resta invariata sarà  $S_2 - S_1 = nR \ln(V_2/V_1)$ , maggiore di zero perché  $V_2 > V_1$ . Se, ad esempio, supponiamo che il volume risulti triplicato,  $S_2 - S_1 = nR \ln(3V/V) = nR \ln 3$ . Il fatto che l'entropia del gas sia aumentata sta ad indicare che la probabilità termodinamica dello stato di equilibrio finale è maggiore di quella dello stato iniziale. In effetti, nulla è cambiato per quanto riguarda il numero delle possibili distribuzioni di velocità tra le molecole: la probabilità che la velocità di una particella abbia valori compresi tra un certo minimo e un certo massimo resta la stessa. È invece au-

mentato il numero dei possibili microstati di posizione (e quindi l'incertezza sulla posizione di una data molecola). Per valutare in modo quantitativo tale circostanza, fissiamo dapprima la nostra attenzione su una singola molecola, che chiamiamo molecola  $A$ , e supponiamo di poter ritenere nota la sua posizione quando è nota la posizione di un cubetto di volume  $V_0$  convenientemente piccolo che la contiene. Prima dell'espansione del gas le posizioni possibili per il cubetto, e quindi per la molecola in esso contenuta, sono  $V/V_0$ <sup>6</sup>, dopo l'espansione del gas sono  $3V/V_0$ : l'informazione sulla posizione della molecola è tre volte più piccola perché è tre volte più piccola la probabilità che le coordinate di posizione abbiano valori compresi tra un dato minimo e un dato massimo (la differenza tra massimo e minimo corrisponde al lato del cubetto). Consideriamo poi, assieme alla molecola  $A$ , la molecola  $B$ . Inizialmente le possibili posizioni per il sistema delle due molecole sono  $(V/V_0)^2$ , dato che ad ognuna delle  $V/V_0$  possibili posizioni di  $A$  ne corrispondono altrettante per  $B$ ; dopo l'espansione le possibili posizioni sono  $(3V/V_0)^2$ , il numero dei possibili microstati è quindi aumentato per un fattore  $3^2$ . Per un sistema di  $N$  molecole il numero delle possibili combinazioni di posizione è inizialmente  $(V/V_0)^N$ , dato che a ognuna delle  $V/V_0$  possibili posizioni della molecola  $A$  ne corrispondono altrettante per ognuna delle altre molecole: con la triplicazione del volume il numero delle possibili combinazioni diventa  $(3V/V_0)^N$ , cresce quindi per un fattore  $3^N$ . Ciò corrisponde a quanto stabilisce la relazione [A] per il caso qui considerato: è infatti  $\Delta S = k \ln(P_2/P_1)$ , dove  $k = R/N_0$  e  $P_2/P_1 = 3^N$  (con  $N = nN_0$ ). Risulta quindi

$$\Delta S = nN_0(R/N_0) \ln 3, \text{ in pieno accordo col risultato ottenuto in precedenza}^{[7]}.$$

b) Riscaldamento di un gas monoatomico a volume costante. Se supponiamo che la temperatura assoluta raddoppi, sarà  $S_2 - S_1 = nC_V \ln(T_2/T_1) = (3nR/2) \ln 2$ . Ma è anche  $\Delta S = k \ln(P_2/P_1) = R/N_0 \ln(P_2/P_1)$ . Risulta quindi  $P_2/P_1 = 2^{3N/2}$ .

c) Spostamento di una quantità di calore  $q = 10$  J da una sorgente termica a temperatura 300 K a una sorgente a temperatura 290 K. Risulta  $S_2 - S_1 = [(10/290) - (10/300)] \text{ J/K} = 8,45 \times 10^{-2} \text{ J/K}$ . Essendo anche  $\Delta S = k \ln(P_2/P_1)$  si deduce che è  $\ln P_2/P_1 = (8,45 \times 10^{-2}) / (1,38 \times 10^{-23}) = 6,12 \times 10^{21}$ , e quindi  $P_2/P_1 = e^{6,12 \times 10^{21}}$ .

d) Liquefazione di 1 g di ghiaccio sotto pressione costante. Essendo il calore di fusione del ghiaccio 344 J/g, risulta  $\Delta S = 344 \text{ J} / 273 \text{ K} = 1,22 \text{ J/K}$ , e al tempo stes-

<sup>6</sup> Non occorre tener conto della presenza di tutte le altre molecole: ci stiamo riferendo a un gas perfetto, le molecole hanno volume zero.

<sup>7</sup> Per un gas reale occorrerebbe tener conto del volume delle molecole. Nel modello di Van der Waals, ciò si può fare riducendo lo spazio accessibile alle molecole di una quantità  $nB$  ( $B$  è il covolume, cioè il volume che una mole di gas occuperebbe sotto una pressione infinitamente grande), e per il resto procedendo come per un gas perfetto. Con la triplicazione del volume il numero delle posizioni possibili per una singola molecola passerebbe allora da  $(V-nB)/V_0$  a  $(3V-nB)/V_0$ , e per  $N$  molecole crescerebbe per un fattore  $[(3V-nB)/(V-nB)]^N$ . In effetti, se il volume viene triplicato e la temperatura viene mantenuta al valore iniziale l'aumento di entropia di un gas di Van der Waals è  $\Delta S = nR \ln[(3V-nB)/(V-nB)]$ , in accordo col risultato appena ottenuto e con la [A].

so  $\Delta S = k \ln(P_2/P_1)$ . Pertanto  $P_2/P_1 = e^{1,22 / (1,38 \times 10^{-23})} = e^{8,84 \times 10^{22}}$ . Come si vede (e come era da aspettarsi), lo stato liquido è estremamente più disordinato dello stato solido: nel caso qui considerato, i microstati possibili per il liquido sono circa  $e^{10^{23}}$  volte più numerosi che per il solido.

### 13.5 Entropia e informazione

1. A un aumento di entropia, e quindi di probabilità termodinamica, può anche essere fatta corrispondere una perdita di ordine, o di organizzazione, o di informazione circa i possibili microstati del sistema considerato. Più grande è la probabilità termodinamica di uno stato macroscopico, più piccola è la probabilità statistica che tale stato risulti da un particolare microstato tra tutti quelli che danno luogo allo stesso stato macroscopico: in tal senso, più piccolo è il grado di informazione circa i microstati del sistema. Possiamo misurare il grado di informazione (o, brevemente, l'informazione, simbolo  $I$ ) circa i microstati con la probabilità (la probabilità «statistica») di ognuno di essi. Se la probabilità termodinamica di uno stato fosse  $P = 5$ , sarebbero 5 i microstati possibili, perciò la probabilità statistica di un particolare microstato (il rapporto tra numero dei casi favorevoli e numero dei casi possibili) sarebbe 1 su 5. In generale, a una probabilità termodinamica  $P$  di uno stato macroscopico corrisponde una probabilità statistica  $1/P$  di ognuno dei microstati dinamici corrispondenti, e quindi un'informazione  $I = 1/P$ .

2. Quando un gas si espande a pari temperatura, la sua entropia aumenta mentre diminuisce la probabilità di trovare una determinata molecola in una determinata posizione: diminuisce quindi l'informazione circa la posizione di quella molecola (e di tutte le altre). Se, ad esempio, il volume del gas ( $N$  molecole) raddoppia, il numero dei possibili microstati di posizione delle molecole aumenta, come abbiamo visto sopra, per un fattore  $2^N$ , mentre diminuiscono di  $2^N$  volte la probabilità statistica di un ben determinato microstato di posizione delle molecole e quindi l'informazione sulla posizione delle molecole<sup>[8]</sup>.

Analogamente, l'informazione sulla velocità delle molecole diminuisce se aumenta la temperatura: in un gas ideale, ad esempio, l'appiattimento e l'allargamento della curva di distribuzione di Maxwell significano che è minore la probabilità che la velocità di una molecola differisca per meno di una prefissata quantità percentuale dalla velocità quadratica media (che è nota in funzione delle temperatura del gas e della massa delle molecole).

3. Problema: si perde più informazione raddoppiando il volume di un gas monoatomico a pari temperatura oppure raddoppiando la temperatura assoluta a pari volume? Risposta: nel primo caso è  $S_2 - S_1 = nR \ln(V_2/V_1) = nR \ln 2$ , nel secondo caso

<sup>8</sup> In generale, la probabilità statistica del verificarsi di  $N$  eventi è il prodotto delle probabilità dei singoli eventi. Ad esempio, la probabilità che lanciando un dado esca 3 è  $1/6$ , la probabilità che lanciando due dadi escano un 3 e un 5 è  $1/36$  (la probabilità che escano due numeri uguali è  $1/6$ , che escano due numeri diversi è  $5/6$ ).