ENTROPIA

di Ezio Fornero

Definizione di entropia

L'entropia è una grandezza che, rispetto al secondo principio della Termodinamica, ha lo stesso ruolo e la stessa importanza dell'energia nei confronti del primo. Vi è però una differenza fondamentale; infatti, mentre l'energia totale (somma dell'energia meccanica e di quella termica) dell'Universo si conserva nel tempo, l'entropia non rimane costante, ma tende ad aumentare nel tempo. La *legge dell'aumento dell'entropia* è una rappresentazione astratta della irreversibilità dell'Universo nel suo insieme, nel senso che esprime matematicamente l'impossibilità che l'Universo (inteso proprio come totalità di tutti i corpi) ritorni ad uno stato fisico precedente.

Ci sono diverse teorie e interpretazioni dell'entropia; la più semplice (elaborata dal fisico tedesco Clausius nella seconda metà del secolo scorso) parte dall'analisi dei cicli termodinamici reversibili.

Un ciclo termodinamico reversibile può essere immaginato come una macchina termica a più sorgenti, cioè come un sistema che scambia calore con "n" sorgenti durante altrettante isoterme, intervallate da adiabatiche. Indichiamo con Q_i i calori scambiati durante le isoterme (positivi se sono calori acquistati, negativi se ceduti) e con T_i le temperature delle sorgenti. Se consideriamo la somma dei rapporti tra i calori Q_i e le rispettive temperature T_i , si trova che questa somma vale sempre zero, per qualsiasi ciclo termodinamico reversibile; simbolicamente, si ha l'equazione

$$\left[\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \right]_{REV} = 0$$

Questa equazione si può dimostrare rigorosamente, ed è una generalizzazione del Ciclo di Carnot. Infatti, in questo caso si avrebbe, uguagliando le due formule del rendimento e assegnando segno negativo al calore ceduto Q_2 , l'equazione

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

Per i cicli irreversibili, la stessa somma è invece sempre negativa; ciò si vede facilmente nel caso di una macchina reale a due sorgenti. Infatti, supponiamo di confrontarla con un ciclo di Carnot reversibile: se per ipotesi le due macchine assorbono lo stesso calore Q_1 e se lavorano tra le stesse sorgenti, quella irreversibile (che è la meno efficiente) deve cedere una quantità di calore in valore assoluto maggiore del ciclo reversibile: e dato che nella formula il calore ceduto ha segno negativo, la somma dei rapporti tra calori e temperature diventa negativa. In generale, si ottiene che

$$\left[\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \right]_{IRREV} < 0.$$

Esiste quindi un metodo generale per distinguere i cicli reversibili da quelli irreversibili.

Consideriamo adesso una *trasformazione reversibile aperta*, cioè non ciclica, nella quale lo stato termodinamico finale sia diverso da quello iniziale, e chiamiamo *traccia termodinamica* la somma

$$\left[\sum_A^B \frac{Q_i}{T_i} \right]_{REV}$$

dove “A” e “B” indicano lo stato iniziale e quello finale, rispettivamente. Questa grandezza ha proprietà analoghe a quelle del lavoro compiuto da una forza conservativa, p.es. la forza di gravità. Infatti, il “lavoro ciclico” compiuto da una forza conservativa, cioè il lavoro fatto su un corpo che percorre una traiettoria chiusa ritornando al punto di partenza (qui si tratta di un ciclo “meccanico” e non termico come nel principio di equivalenza), è sempre nullo; per es., se un corpo soggetto alla sola gravità risale alla posizione iniziale, il lavoro della gravità è nullo, dato che non vi è dislivello tra inizio e fine del percorso. Infatti, il lavoro di una forza conservativa non dipende dalla traiettoria percorsa, ma solo dalle posizioni iniziale e finale; per di più, questa indipendenza dalla traiettoria si può esprimere dicendo che il lavoro è calcolabile come differenza tra l’energia potenziale iniziale e quella finale, essendo l’energia potenziale una grandezza che varia con la posizione, nel senso che ad energie potenziali diverse corrispondono posizioni diverse.

Si può quindi scrivere

$$L_{A \rightarrow B} = U_A - U_B$$

Nel caso della traccia termodinamica, invece di un percorso nello spazio, dove cambiano le tre coordinate x y z , abbiamo a che fare con un “percorso termodinamico” nel quale cambiano le “coordinate termodinamiche” P V T . La traccia termodinamica si comporta come il lavoro, dato che su un ciclo termodinamico reversibile è sempre nulla; quindi, in base a questa analogia, si può concludere che essa in generale *non dipende dalla trasformazione termodinamica* effettivamente subita, ma *dipende solo dallo stato termico iniziale e da quello finale*. Ci deve essere quindi una grandezza che corrisponde all’energia potenziale, nel senso che dipende solo dallo stato termodinamico (che corrisponde alla “posizione” rispetto alle “coordinate” P V T), e la traccia è data dalla variazione di questa grandezza, che viene chiamata “*entropia*”. Analogamente all’equazione del lavoro, si può scrivere

$$\left[\sum_A^B \frac{Q_i}{T_i} \right]_{REV} = S_B - S_A$$

dove la lettera “S” indica appunto l’entropia.

Significato fisico dell’entropia

Si tratta ora di definire il significato fisico dell’entropia.

Anzitutto si deve considerare che è una *funzione di stato*, cioè l’entropia di un sistema termodinamico dipende solo dallo stato fisico del sistema, cioè da P V T e da tutto ciò che lo caratterizza in modo univoco. Ciò implica che non ci possono essere due entropie diverse in corrispondenza dello stesso stato fisico: se l’entropia cambia, deve cambiare in corrispondenza lo stato del sistema.

Forse, l’interpretazione più semplice (anche se non perfetta) è che l’entropia di un corpo rappresenta una *misura del suo grado di disordine molecolare*. Per giungere a questo risultato, consideriamo un corpo che assorbendo calore si riscalda. Allora, tutti i calori Q_i sono positivi (T è la temp. assoluta in K ed è sempre positiva) e la traccia è positiva; perciò $S_B - S_A > 0$ e quindi l’entropia finale S_B deve superare quella iniziale S_A . In generale, l’entropia di un corpo che viene riscaldato fornendogli

calore aumenta. Al contrario, se si raffredda il corpo sottraendogli calore, la sua entropia diminuisce. Dato che non è possibile raffreddare un corpo al di sotto dello zero assoluto, si conclude che in questa situazione l'entropia raggiunge il valore minimo. All'entropia dello zero assoluto si può assegnare il valore zero. Un'altra osservazione riguarda i cambiamenti di fase (fusione ecc.). Questi processi sono isotermi, cioè avvengono a T costante; la variazione di entropia (chiamiamola $\Delta S = S_B - S_A$) in questo caso è uguale a

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}$$

e quindi il suo segno dipende solo da ΔQ . In un processo di fusione ΔS è positivo, in quello inverso di solidificazione sarà negativo. Lo stesso per il passaggio dalla fase liquida alla fase aeriforme.

Queste considerazioni fanno supporre che l'entropia aumenta quando la materia passa da uno stato iniziale "ordinato" ad uno stato finale più "disordinato". Infatti, l'entropia è minima allo zero assoluto, che è lo stato di immobilità completa delle molecole e degli atomi. Allo zero assoluto le molecole occupano delle posizioni fisse regolarmente distribuite nello spazio, quindi si ha il massimo di ordine. Aumentando la temperatura e l'entropia, le molecole acquistano energia, e la regolarità della struttura della materia diminuisce. In un processo di fusione, si passa da una fase che si può ancora considerare ordinata, ad una fase più disordinata, nella quale la posizione delle molecole può variare nel tempo. La fase aeriforme è evidentemente ancora più disordinata, e ad essa corrisponde l'entropia maggiore.

Il vero significato dell'entropia emerge essenzialmente in relazione all'irreversibilità dei processi fisici. Per chiarire questo aspetto, dobbiamo considerare che ogni sistema fisico *finito* (cioè, ogni corpo di volume limitato) interagisce con l'*ambiente* circostante. L' "ambiente" potrebbe essere identificato nello spazio immediatamente circostante il corpo, ma i suoi confini sono indefiniti. Generalmente, per semplificare le cose, si ammette che l'ambiente sia un termostato, cioè un sistema fisico indefinito, a temperatura costante. L'ambiente non è mai un oggetto "vuoto", dato che il vuoto assoluto non esiste; infatti, anche uno spazio privo di materia contiene enti fisici come la radiazione elettromagnetica (onde radio, luce, raggi termici, particelle come neutrini, ecc...) e non può essere considerato del tutto "vuoto".

L'interazione tra un corpo e l'ambiente implica flussi di energia, e, in particolare, scambi termici, che sono irreversibili se corpo e ambiente non sono alla stessa temperatura.

Legge dell'aumento dell'entropia

Definiamo "Universo" l'insieme di un corpo finito qualsiasi e dell' "ambiente" circostante. Se l'"ambiente" viene pensato come privo di confine, questo "Universo" può essere identificato proprio nella totalità di tutti i sistemi fisici esistenti. Anche se questa identificazione è una forzatura, può essere utile per chiarire il significato dell'entropia.

Mentre l'entropia del corpo in esame può aumentare o diminuire, si dimostra che *l'entropia dell'Universo non può diminuire, ma può solo aumentare (nei processi irreversibili) o rimanere costante (nei processi reversibili): dato che nell'Universo avvengono in ogni istante processi irreversibili, si conclude che l'entropia dell'Universo tende costantemente ad aumentare*. Per entropia dell'Universo, intendiamo la somma dell'entropia del corpo e dell'ambiente, cioè ammettiamo im-

plicitamente che l'entropia di un insieme di corpi sia la somma delle rispettive entropie. Di conseguenza, la *variazione di entropia dell'Universo* sarà la somma delle variazioni dell'entropia del corpo e del suo ambiente:

$$\Delta S_{\text{UNIVERSO}} = \Delta S_{\text{CORPO}} + \Delta S_{\text{AMBIENTE}}$$

Per giustificare questa affermazione con un esempio astratto, consideriamo un corpo che cede calore all'ambiente. Quindi la temperatura del corpo T_C è maggiore della T ambiente T_A . Durante un piccolissimo intervallo di tempo, T_C rimane praticamente costante, e viene scambiata una quantità piccolissima di calore, δQ . Ciò significa che

$$\Delta S_{\text{CORPO}} = -\frac{\delta Q}{T_C} \quad \text{e} \quad \Delta S_{\text{AMBIENTE}} = \frac{\delta Q}{T_A} . \quad \text{Si ha quindi}$$

$$\Delta S_{\text{UNIVERSO}} = \delta Q \cdot \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_C} \right) \quad \text{che è positivo, perché} \quad T_C > T_A \Rightarrow$$

$$\frac{1}{T_C} < \frac{1}{T_A} .$$

La stessa conclusione vale se il calore passa dall'ambiente al corpo: basta sostituire nell'espressione precedente T_A e T_C e considerare che $T_A > T_C$ per ottenere ancora $\Delta S_{\text{UNIVERSO}} > 0$. Si conclude quindi che qualsiasi scambio termico tra corpi finiti e ambiente produce sempre un aumento dell'entropia, qualunque sia il verso in cui lo scambio avviene.

La *legge dell'aumento dell'entropia* può sembrare astratta e artificiosa, ma ha importantissime conseguenze a livello cosmologico, nel senso che è una legge riferita all'Universo nel suo complesso. Infatti, se consideriamo l'Universo come un unico sistema fisico, dato che a valori diversi dell'entropia devono corrispondere stati fisici diversi, dobbiamo concludere che l'Universo non può ritornare ad uno stato fisico precedente: esso è quindi, nella sua globalità, un sistema *irreversibile*, dato che in esso avvengono fenomeni irreversibili. Perciò deve aver avuto inizio in uno stato fisico diverso da quello attuale e deve evolvere necessariamente verso stati di entropia più elevata. Non è quindi un sistema in equilibrio stazionario, ma dinamico.

Inoltre, la legge dell'aumento dell'entropia stabilisce la direzione secondo la quale evolvono i processi fisico-chimici. Infatti, l'entropia svolge un ruolo importantissimo nella Termodinamica chimica, per esempio per prevedere in quale modo si svilupperà una certa reazione, ecc. Sono infatti permessi solo i processi che implicano un aumento dell'entropia dell'Universo; processi che avverrebbero con una diminuzione dell'entropia non sono possibili. La legge dell'aumento dell'entropia e quella di conservazione dell'energia sono quindi i due criteri fondamentali che permettono in tutti i casi di discutere lo sviluppo di qualsiasi processo fisico-chimico o biologico.