

# Capitolo 1

## Entropia e secondo principio

### 1.1 Il secondo principio della termodinamica

Mentre il primo principio della termodinamica rappresenta una generalizzazione del *teorema di conservazione dell'energia* e non pone limiti alla possibilità di trasformare il lavoro in calore, il secondo principio afferma invece che il processo inverso, cioè la trasformazione del calore in lavoro, è più problematico e *deve sottostare a limitazioni consistenti*.

Di tale principio se ne danno, in genere, tre formulazioni distinte ma sostanzialmente equivalenti dal punto di vista fisico:

- E' impossibile trasformare integralmente in lavoro il calore assorbito da una sola sorgente termica (*Lord Kelvin*)
- E' impossibile realizzare una trasformazione termodinamica il cui unico risultato sia il passaggio di calore da un corpo freddo ad uno più caldo (*Clausius*)
- Il rendimento di una macchina termica è sempre minore del 100 %

Il primo ed il terzo enunciato sono strettamente correlati: poiché occorrono almeno due sorgenti di calore a temperature diverse per realizzare una trasformazione termodinamica, una ad alta temperatura da cui *assorbire calore* e un'altra a temperatura più bassa a cui *cederne una parte*, il rendimento dell'intero processo definito come:

$$\eta = 1 - \frac{Q_{ceduto}}{Q_{assorbito}}$$

risulterà essere sempre inferiore a 1. E questo perché il termine  $\frac{Q_{ceduto}}{Q_{assorbito}}$  non può annullarsi, dovendo essere  $Q_{ceduto} > 0$ .

Ciò pone un consistente limite alla nostra capacità di realizzare macchine termiche altamente efficienti e ci *impedisce di trasformare integralmente in lavoro il calore assorbito da una data sorgente*.

Il secondo enunciato stabilisce, invece, una *direzione spontanea per il fluire del calore*: dai corpi caldi a quelli freddi e non viceversa.

Occorre poi sottolineare quella che è una particolarità di non poco conto del secondo principio della termodinamica: NON ESISTE una dimostrazione teorico-matematica che provi la veridicità di quanto affermato nei tre enunciati sopra riportati. Essi sono il risultato di una lunghissima serie di osservazioni sperimentali protrattesi nell'arco di secoli. Tali enunciati non sono mai stati contraddetti dal funzionamento reale delle macchine termiche; anzi, ogni tentativo di realizzare strumenti che violassero tali principi ha dato luogo storicamente solo a costanti insuccessi.

Siamo di fronte, quindi, non ad un vero e proprio teorema, ma ad un'assioma, a un postulato, la cui correttezza nasce dall'evidenza sperimentale, e che esprime pertanto una verità relativa.

## 1.2 Il calore: una forma di energia “degradata”

Abbiamo già detto come sia possibile trasformare integralmente il lavoro in calore, mentre il processo inverso è realizzabile solo parzialmente. Il principale motivo di questa limitazione è da attribuire alla presenza degli attriti che, inevitabilmente, accompagnano ogni processo meccanico e termodinamico reale. Gli attriti sono forze dissipative che disperdono sotto forma di calore una parte consistente dell'energia iniziale del sistema: per questo motivo la loro presenza facilita la trasformazione di lavoro in calore, ma ostacola il processo inverso.

Gli attriti non sono solo di tipo meccanico, come quelli presenti nello scorrimento o nel rotolamento di una parte meccanica di un corpo sull'altra: gli attriti esistono anche all'interno di masse fluide e gassose, dove prendono la forma di vortici, turbolenze e viscosità che impediscono il libero muoversi di una massa fluida sull'altra. Il calore generato dagli attriti non è più recuperabile (se non parzialmente) per produrre nuovo lavoro e quindi deve considerarsi come una forma di energia *degradata*.

Per chiarire meglio il concetto consideriamo un sistema isolato. Per realizzare una macchina termica che abbia il più alto rendimento possibile dobbiamo lavorare con due sorgenti a temperature molto diverse tra loro:  $T_{calda}$  e  $T_{fredda}$ . Ricor-

diamo, infatti, che nel caso ideale di una trasformazione reversibile il rendimento è stabilito dalla seguente espressione:

$$\eta = 1 - \frac{Q_{ceduto}}{Q_{assorbito}}$$

Se il termine  $T_{bassa}/T_{alta}$  è molto piccolo, il rendimento si avvicina al 100%. In un sistema isolato e in una trasformazione reale (quindi irreversibile) al trascorrere del tempo il calore ceduto alla sorgente a temperatura minore tende inevitabilmente a raffreddare la sorgente calda e a riscaldare quella fredda livellando le due temperature e riducendo l'efficienza della macchina termica.

*Il calore a bassa temperatura disperso nell'ambiente non è più utilizzabile per produrre nuovo lavoro.* Solo il calore assorbito dalla sorgente ad alta temperatura è utilizzato proficuamente dalla macchina termica: quello ceduto all'ambiente a bassa temperatura è una *forma degradata di energia*. Vediamo di formalizzare questo discorso introducendo il concetto di **entropia**.

### 1.3 La definizione di entropia

Torniamo alla definizione di rendimento di una macchina termica (che facciamo lavorare, per semplicità, solo tra due temperature) nel caso di una trasformazione (reale) irreversibile e di una (teorica) reversibile. Carnot riuscì a dimostrare che vale la seguente proprietà:

$$\eta_{reale} \leq \eta_{reversibile}$$

dove

$$\begin{aligned} \eta_{reale} &= 1 - \frac{Q_{ceduto}}{Q_{assorbito}} \\ \eta_{reversibile} &= 1 - \frac{T_{bassa}}{T_{alta}} \end{aligned}$$

Confrontando le espressioni, possiamo allora scrivere:

$$1 - \frac{Q_{ceduto}}{Q_{assorbito}} = 1 - \frac{T_{bassa}}{T_{alta}}$$

Con semplici passaggi algebrici, si perviene immediatamente all'espressione:

$$\frac{Q_{ceduto}}{T_{bassa}} - \frac{Q_{assorbito}}{T_{alta}} \geq 0$$

Arrivati a questo punto, possiamo allora definire *entropia*  $S$  di uno stato termodinamico il rapporto tra il calore  $Q$  (ceduto o assorbito da una certa sorgente al sistema) e la temperatura  $T$  della sorgente considerata

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

Poiché lo stato finale della trasformazione è quello durante il quale il sistema cede calore alla sorgente fredda, mentre lo stato iniziale è quello durante il quale il sistema assorbe calore dalla sorgente calda, l'espressione precedente può essere scritta in questo modo:

$$S_{finale} - S_{iniziale} \geq 0$$

$$\Delta S \geq 0$$

La conclusione a cui siamo giunti è notevole ed è densa di conseguenze dal profondo significato fisico. Possiamo sintetizzarle nelle seguenti due affermazioni:

1. Nel caso di una trasformazione reversibile vale il segno di uguaglianza: l'entropia del sistema rimane costante.
2. Nel caso, invece, di una trasformazione irreversibile (e tutte le trasformazioni spontanee naturali sono irreversibili) il valore dell'entropia del sistema è destinato ad aumentare sempre !!

Siamo così giunti a un nuovo enunciato del secondo principio della termodinamica: *l'entropia di un sistema isolato, al termine di una trasformazione irreversibile, aumenta sempre.*

E' interessante notare, come conclusione di queste considerazioni, che l'universo nel suo insieme può essere considerato il sistema isolato per eccellenza: infatti, non esiste "niente" al di fuori di esso. Con questa nuova formulazione del secondo principio si afferma che l'entropia dell'universo è inevitabilmente destinata ad aumentare nel tempo.

## 1.4 Il significato dell'entropia: una misura dell'energia "degradata"

Consideriamo trasformazioni termodinamiche reali, quindi irreversibili, e sistemi isolati. Esiste allora un legame stretto tra l'entropia del sistema e l'aumentare dell'energia degradata di cui si è discusso in precedenza. La prima, infatti, può essere a ragione considerata una misura della seconda: l'entropia, cioè, rappresenta un indice della perdita di capacità di un sistema di compiere lavoro e, di conseguenza, di produrre energia.

Mentre il primo principio afferma che l'energia totale dell'universo è costante, il secondo principio precisa che la frazione di tale energia che viene degradata sotto forma di calore per la presenza di attriti e che non è più utilizzabile per

svolgere nuovo lavoro aumenta nel tempo. Il secondo principio, quindi, alla luce del concetto di entropia, afferma la spontanea evoluzione dell'universo verso stati di maggior disordine e degrado termico.

La sorte dell'universo è quindi segnata: il progressivo livellarsi delle temperature di sorgenti calde e fredde (le stelle non sono eterne e nemmeno infinite in numero) condurrà l'universo in una situazione in cui ogni trasformazione termodinamica atta a produrre lavoro risulterà impossibile a realizzarsi. Tale situazione futura viene chiamata di *morte termica*.

## 1.5 Il significato dell'entropia: la “freccia” del tempo

I fenomeni naturali spontanei sono irreversibili. Pensate solo a ricomporre un uovo rotto, a far scorrere un fiume verso la montagna, a ringiovanire o a far separare spontaneamente il latte dal tè una volta che si sono mescolati. E' praticamente impossibile fare evolvere questi processi fisici al contrario. Ma non solo: l'intero universo è caratterizzato da una trasformazione unidirezionale, una asimmetria spesso simboleggiata da una immaginaria freccia del tempo che punta dal passato verso il futuro. Qual è il motivo di questa asimmetria? Perché il tempo non può scorrere all'indietro? Perché un oggetto che si è rotto non può assorbire energia dall'ambiente esterno e ricomporsi spontaneamente?

Un consistente indizio per giustificare questa freccia del tempo è implicitamente contenuto nel secondo principio della termodinamica che, in una delle sue formulazioni, afferma che il calore fluisce spontaneamente dai corpi caldi verso quelli freddi. L'affermazione potrebbe sembrare ovvia e banale: chi ha mai visto un pezzo di ghiaccio messo in acqua calda che causa il riscaldamento ulteriore dell'acqua e il suo contemporaneo raffreddamento ?? Poiché il secondo principio impone che in una trasformazione termodinamica l'entropia è destinata ad aumentare sempre, allora l'energia degradata deve per forza aumentare. Per quanto detto nel paragrafo precedente ciò è possibile solo se la differenza di temperatura tra la sorgente calda (l'acqua) e quella fredda (il ghiaccio) tende a diminuire nel tempo e questo si verifica *solo se il calore fluisce dall'acqua calda al ghiaccio freddo e non viceversa*, come mostra l'esperienza e come sancisce il secondo principio.

Il trascorrere del tempo è quindi intimamente legato all'aumentare dell'entropia dell'universo: entrambi procedono in un'unica direzione e non possono tornare indietro. Il tempo viene così ad assumere la funzione di parametro che permette di verificare e misurare l'aumento dell'entropia dell'intero universo. Il verso del tempo non si può invertire e il latte e il tè, una volta mescolati, non si possono separare spontaneamente perché, se ciò avvenisse, si avrebbe una diminuzione dell'entropia del sistema, e tale eventualità è proibita dal secondo principio della termodinamica.

## 1.6 Il significato dell'entropia: disordine e probabilità

La teoria cinetica considera i gas come un insieme enorme di molecole in perenne moto caotico, in collisione continua l'una con l'altra e con le pareti del recipiente. La temperatura del gas è legata al grado di agitazione termica delle molecole e la pressione è attribuita all'incessante bombardamento contro le pareti del recipiente.

Con questo tipo di rappresentazione è molto facile comprendere la ragione fisica del perché il calore fluisca da un corpo caldo ad uno freddo. Immaginiamo che il gas sia più caldo in una regione del recipiente piuttosto che in un'altra. Le molecole che si trovano nella zona più calda, e che quindi si muovono più velocemente, ben presto comunicano una parte dell'energia cinetica che hanno in eccesso ai loro vicini più lenti, tramite ripetute collisioni. Se le molecole si muovono a caso, in breve l'energia in eccesso sarà ridistribuita equamente tra tutte le molecole e dispersa in tutto il recipiente fino a raggiungere un comune grado di agitazione termica (e cioè una temperatura uniforme).

Il motivo per cui riteniamo irreversibile questo livellamento di temperatura si può meglio comprendere considerando, per analogia, il mescolamento di un comune mazzo di carte da gioco. L'effetto delle collisioni molecolari è simile al riordinamento casuale del mazzo. Supponiamo di disporre inizialmente le carte in un ordine particolare (per esempio, in ordine di numero e seme) e di mescolare il mazzo più volte. Girando le carte una alla volta non ci si aspetta certo di vederle ricomparire nell'identico ordinamento iniziale: un mescolamento casuale tende a disporre le carte alla rinfusa, trasforma ordine in caos, e caos in nuovo caos, ma è difficilissimo e poco probabile che trasformi il caos in ordine.

Si può allora concludere, per analogia, che la transizione da una sequenza ordinata di carte da gioco a una sequenza disordinata è simile ad una trasformazione irreversibile e che definisce una freccia del tempo del tipo:

$$ORDINE \Rightarrow DISORDINE.$$

E' chiaro che ciò avviene solo perché vi sono molte più sequenze disordinate di carte di quante non ve ne siano di ordinate secondo uno schema preciso. Ne consegue, quindi, che finché il mescolamento è veramente casuale si produrranno molto più spesso sequenze disordinate, e non delle sequenze ordinate, solo perché esse sono in numero decisamente maggiore.

Un altro punto di vista per affermare lo stesso concetto è di dire che è molto più probabile che una sequenza di carte estratta a caso dal mazzo appaia disordinata piuttosto che ordinata. Così dicendo, abbiamo introdotto un nuovo modo di vedere le cose che è di natura esclusivamente statistica.

La transizione da ORDINE a DISORDINE in un processo fisico non è quindi assolutamente inevitabile, ma solo estremamente probabile. Chiaramente vi è una possibilità *diversa da zero*, anche se estremamente piccola, che dopo aver mescolato casualmente un mazzo di carte queste appaiano tutte ordinate per numero e seme . . . Perché ciò avvenga basterebbe avere molta pazienza e mescolare il mazzo un numero elevatissimo di volte: prima o poi si devono presentare tutte le sequenze, compresa quella che allinea le carte per numero e seme.

I processi considerati in partenza (il ghiaccio che si scalda e l'acqua calda che si raffredda se messi a contatto, oppure il latte e il tè che si mischiano), quindi, non sono realmente irreversibili: basta avere molto tempo a disposizione ed aspettare che, casualmente, si ripresenti la situazione ordinata iniziale.

Questo vuol forse dire che la freccia del tempo è una illusione? In realtà, no. Possiamo certamente dire che, se le carte sono inizialmente disposte in modo ordinato e poi mescolate più volte, vi è una probabilità elevatissima che il mazzo appaia meno ordinato dopo il rimescolamento rispetto alla situazione iniziale. Ma la freccia del tempo non discende dall'azione del mescolare in quanto tale, ma deve piuttosto la sua origine alla natura speciale, molto ordinata, dello stato iniziale.

Lasciamo le carte e torniamo ai gas. Supponiamo che nello stesso recipiente ci siano due quantità uguali dello stesso gas a temperature diverse e che i due gas siano inizialmente tenuti separati. E' una situazione parzialmente ordinata. E' come avere un mazzo di carte dove, all'inizio, si siano separate le carte nere da quelle rosse. Lasciamo i gas liberi di mescolarsi. Questa azione è l'analogo del mescolamento del mazzo: alla fine avremo ottenuto un gas alla stessa temperatura, intermedia tra le due temperature iniziali. L'ordine iniziale è stato rotto: le carte si sono mescolate a caso. Questa trasformazione, che genera disordine dall'ordine iniziale, è possibile solo se del calore è passato dal gas caldo a quello freddo come vuole il secondo principio della termodinamica. Il sistema si è evoluto verso la situazione più probabile e ciò ci induce ad affermare che la trasformazione è "irreversibile". In realtà, alla luce delle ultime considerazioni, il processo inverso per il quale il gas caldo si riscalda e quello freddo si raffredda ulteriormente, *non è da considerarsi impossibile, ma solo altamente improbabile*: è come se, dopo aver mescolato le carte inizialmente divise solo per colore, ci si ritrovasse in una situazione in cui il mazzo appare più ordinato dello stato iniziale, cioè dove le carte risultassero, ad esempio, ordinate oltre che per colore anche per numero e seme. Ora sappiamo che tale situazione finale è altamente improbabile, ma non impossibile.

Concludendo, l'entropia riveste questo profondo significato: è una misura del disordine del sistema e quindi della probabilità che si verifichi uno stato piuttosto che un altro. Dire che in un sistema isolato l'entropia è destinata ad aumentare sempre vuol dire che le trasformazioni termodinamiche spontanee evolvono naturalmente verso stati di disordine maggiore perché sono quelli la cui realizzazione è più probabile.

Il secondo principio della termodinamica assume così un significato probabilistico: l'aggettivo *impossibile* che compare nelle sue quattro formulazioni dovrebbe essere sostituito dalle parole *altamente improbabile*.<sup>1</sup>

## 1.7 Il “diavoletto” di Maxwell

Le “stranezze” del secondo principio lasciarono perplessi molti uomini di scienza fin dal secolo scorso.

Maxwell, il più grande fisico dell'Ottocento, era del parere che il secondo principio della termodinamica non fosse un vero principio, e a tal proposito suggerì il famoso “diavoletto”. Nel suo esperimento ideale si avevano due recipienti pieni di gas inizialmente alla stessa temperatura, ed il diavoletto (un esserino microscopico, con la rara capacità di vedere le molecole del gas una a una. . .) manovrava una finestrella che metteva in comunicazione i due scomparti: la finestra era immaginata priva di massa, in grado di muoversi senza attrito. Quando il diavoletto vedeva una particella della camera A avvicinarsi velocemente alla finestra la apriva, lasciandola passare, e la richiudeva immediatamente dopo. Dopo un po' si aveva un aumento spontaneo di temperatura nella camera B e quindi una diminuzione dell'entropia del sistema, e ciò violava quanto affermato dal secondo principio.

In realtà, anche questo esperimento ideale dimostra la correttezza del secondo principio. Maxwell non considerava il fatto che il suo diavoletto deve compiere delle operazioni che consumano energia: vedere le molecole, riconoscerle in base alla loro velocità, operare delle scelte. Deve cioè, immagazzinare e utilizzare “informazione”, e questo processo richiede una spesa di energia e un aumento di entropia che compensa completamente la diminuzione che si è verificata con i gas all'interno del recipiente. Il secondo principio è così salvo.

L'impossibilità di evitare l'inesorabile aumento di entropia che caratterizza la storia dell'universo, ha spinto uno dei principali fisici inglesi di questo secolo, Sir Arthur Eddington, ad affermare: “Ritengo che il secondo principio della termodinamica occupi la posizione suprema tra le leggi di Natura. Se qualcuno vi fa notare che la teoria dell'universo che ritenete più corretta è in disaccordo con le equazioni di Newton e Maxwell, tanto peggio per queste equazioni. Se si scopre che è contraddetta dalle osservazioni sperimentali potete pensare che gli sperimentatori spesso combinano dei pasticci. Ma se salta fuori che la vostra teoria va contro il secondo principio non vi lascio nessuna speranza: non le può capitare nient'altro se non crollare miseramente.”

---

<sup>1</sup>Paul Davies, *Il cosmo intelligente*, Ed. Mondadori de Agostini



## 1.8 ... ma la Natura va “controcorrente”

Se rappresentiamo, come è lecito, l'entropia come una “freccia del tempo” non possiamo fare a meno di notare che essa punta dalla “parte sbagliata”, cioè nella direzione della degenerazione, del disordine e della morte ...

Ma accanto alla freccia dell'entropia esiste un'altra freccia del tempo, ugualmente fondamentale e dal significato non meno sottile. La sua origine è avvolta nel mistero, ma la sua presenza è innegabile.

Il fatto è che l'universo progredisce nel tempo, attraverso la costante crescita di struttura, verso stati di materia ed energia sempre più complessi, sviluppati ed elaborati. Basti pensare alla trasformazione spontanea che a partire dal “brodo primordiale” di particelle ed energia nato dal Big Bang ha portato alla formazione delle galassie, delle stelle e dei pianeti, delle forme di vita semplici e poi sempre più complesse, fino ad arrivare all'uomo.

Si potrebbe chiamare freccia ottimistica questo avanzamento unidirezionale, in contrasto con la freccia pessimistica del secondo principio. Molti scienziati hanno la tendenza a negare l'esistenza di questa freccia ottimistica. Ci si chiede il perché: forse perché la nostra conoscenza della complessità è ancora rudimentale, mentre il secondo principio è ben consolidato nelle nostre menti; o forse, più probabilmente, perché questa diminuzione locale di entropia, questo progredire della Natura verso la strutturazione di forme di vita complesse ed autocoscienti, può nascondere quello che un numero sempre maggiore di scienziati chiamano *l'intelligent design*, un progetto finale della Natura che sembrerebbe indubitabilmente indirizzato alla formazione dell'Uomo. Prospettiva per molti versi straordinaria, ma d'altro canto inquietante per chi ormai da decenni guarda alla Scienza come il sommo teatro del Caso e della Probabilità.

Tuttavia, la natura progressiva dell'universo è un fatto oggettivo, e deve essere in qualche modo riconciliata con il secondo principio della termodinamica, i cui orizzonti pessimistici appaiono indubitabilmente inevitabili ...

# Indice

<b>1</b>	<b>Entropia e secondo principio</b>	<b>1</b>
1.1	Il secondo principio della termodinamica . . . . .	1
1.2	Il calore: una forma di energia “degradata” . . . . .	2
1.3	La definizione di entropia . . . . .	3
1.4	Il significato dell’entropia: una misura dell’energia “degradata” . . . . .	4
1.5	Il significato dell’entropia: la “freccia” del tempo . . . . .	5
1.6	Il significato dell’entropia: disordine e probabilità . . . . .	6
1.7	Il “diavoletto” di Maxwell . . . . .	8
1.8	... ma la Natura va “controcorrente” . . . . .	9