

Secondo Principio e l'irreversibilità

Typeset in TeX
in date 6 4 2007

Spesso si è parlato della seconda legge della termodinamica e dell'entropia come indici della irreversibilità delle trasformazioni che avvengono in natura e come quindi processi di degrado siano insiti in essa: analizzando la termodinamica ed in particolare l'entropia dal punto di vista "classico" e statistico confronteremo quello che dice il secondo principio con la nostra concezione di irreversibilità.

1. Irreversibilità

Cosa si intende per irreversibilità? in una teoria fisica gli stati di un sistema (rappresentati in un qualche spazio Γ) si evolvono attraverso delle ben precise leggi del moto in quelli che noi chiamiamo processi, rappresentabili tramite

$$P = \{s_t \in \Gamma \mid t_i \leq t \leq t_f\}$$

che altro non sono che curve in Γ . Tutte le possibili curve soddisfacenti all'equazioni del moto di questa data teoria rappresenteranno i processi possibili e nel loro insieme formeranno il mondo possibile di questa teoria:

$$W = \{P \mid \text{Soddisfacenti alle equazioni del moto}\}$$

È possibile ora definire l'inverso temporale di un dato processo come

$$P^* = \{(Rs)_{-t} \mid -t_f \leq t \leq -t_i\}$$

dove R è un operatore di involuzione ($R^2s = s$) che trasforma uno stato nel suo corrispettivo invertito temporalmente dipendente dalla teoria in esame: per quanto riguarda la cinematica le velocità si invertono mentre per i fenomeni elettromagnetici questo succede per il campo magnetico. Quindi si può definire una teoria irreversibile se

$$\exists P \in W, P^* \notin W$$

Dal punto di vista fisico la particolarità di questa irreversibilità consiste nel fatto che solo i fenomeni di tipo nucleare ne sono coinvolti, l'elettrodinamica che descrive i processi elettromagnetici e quindi anche i processi chimici è perfettamente reversibile in questo senso.

Forse più vicina alla nozione "umana" di irreversibilità è quella indicata in inglese tramite il termine *irrecoverability* che in italiano può essere tradotto infelicemente con irrecuperabilità: essa indica l'impossibilità da parte di un qualunque processo fisico di riportare lo stato di un sistema ad una situazione precedente, in seguito ad una data trasformazione: è una condizione più forte della precedente in quanto non solo non è possibile rifare il processo attraverso lo "stesso percorso" invertito, ma neanche usandone altri! Si pensi come esempio allo scoppio di una bomba oppure alla morte di una persona. In realtà questa denominazione è abbastanza ambigua in quanto, escludendo il caso di morte di entità biologiche, qualunque processo parrebbe reversibile (recuperabile) nelle giuste condizioni: spesso si indica come un processo irreversibile la rottura di un bicchiere, ma se si recuperano i frammenti è possibile rifondere il vetro ed ottenere di nuovo il bicchiere precedente!

Vediamo ora cosa ha da dirci la termodinamica al riguardo.

2. Secondo principio

La **Termodinamica** si occupa delle trasformazioni fisiche in cui interviene il **calore** e tratta principalmente dei limiti fisici imposti nella trasformazione del calore in **lavoro**: dagli studi del medico tedesco **J.R. Mayer** si arrivò all'enunciazione del

▷ Primo principio della Termodinamica

La variazione dell'energia interna di un sistema termodinamico, durante una trasformazione, è dato dalla somma del lavoro compiuto sul sistema e dal calore scambiato¹. Matematicamente può essere espressa tramite la seguente formula

$$dU = \delta Q - \delta L$$

Quindi al calore, quel termine così usato nella terminologia di tutti i giorni, viene ad assumere la dignità di energia e quindi parrebbe pensabile poterla convertire per esempio in energia meccanica: basti pensare per esempio ad un motore a vapore; ma esistono dei vincoli di natura fisica nella trasformazione del calore in lavoro? proprio di questo si occupa il secondo principio, enunciato dopo un lavoro durato decenni da **Clausius**, **Kelvin** e **Carnot**. Ma prima di enunciarlo conviene soffermarsi ulteriormente sui presupposti inerenti la trattazione delle trasformazioni termodinamiche.

Principalmente si parte dai due postulati seguenti:

▷ Postulato di Kelvin

È impossibile realizzare una trasformazione il cui unico risultato sia una trasformazione in lavoro di calore tratto da una sorgente a temperatura uniforme.

▷ Postulato di Clausius

Se il calore fluisce per conduzione da un corpo A a un altro B, allora è impossibile realizzare una trasformazione il cui unico risultato sia far passare del calore da B a A.

che risultano confermati dalla pratica quotidiana; dal primo si evince la necessità di due sorgenti di calore quando si costruisce un motore termico, mentre il secondo ci conferma il fatto che il calore fluisce spontaneamente solo dai corpi caldi a quelli freddi e che per poter succedere l'inverso deve cambiare qualcosa nell'ambiente circostante.

A dispetto del nome la Termodinamica tratta solamente trasformazioni riguardanti **stati di equilibrio**, stati cioè che rimangono inalterati se non cambiano le condizioni esterne, ed in particolare a noi interessano trasformazioni che avvengono solamente attraversando stati che differiscono in maniera infinitesima da stati di equilibrio: esse sono dette **trasformazioni reversibili (quasistatiche)**, sono delle trasformazioni che avvengono lentamente senza produrre attrito o dispersione di energia. Per gli studi sulle trasformazioni del calore in lavoro verrà usato nel seguito un **motore di Carnot**, un apparecchio costituito da un gas perfetto fatto lavorare in maniera ciclica, attraverso trasformazioni reversibili, due adiabatiche (cioè senza scambio di calore) e due isoterme a temperature T_1 , T_2 (nella figura 1 è visualizzato un ciclo di Carnot effettuato tra le temperature di $500K$ e $1000K$ utilizzando un gas monoatomico).

¹ Ovviamente bisogna porre le due quantità nelle stesse unità di misura, a questo corre in soccorso la costante di **Boltzmann**.

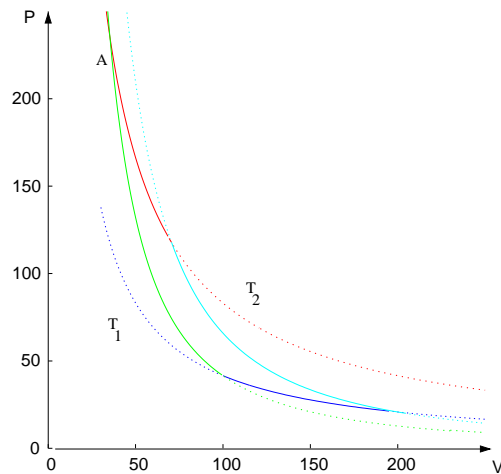


Fig.1

In una trasformazione di questo tipo si ha alla fine del ciclo una variazione dell'energia interna pari a zero e di conseguenza, per il primo principio, si ha il lavoro svolto dalla macchina pari alla quantità di calore scambiato con i termostati

$$\Delta L = Q_2 - Q_1$$

il **rendimento** nel trasformare in energia meccanica il calore assorbito è sintetizzato nel seguente rapporto:

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

dove si nota subito che essendo $L > 0$ si deve avere $Q_2 > Q_1$ e il rendimento è vincolato conseguentemente ad essere minore di 1.

Per proprietà del gas perfetto si arriva alla constatazione che

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

per cui il lavoro estraibile da un motore di questo tipo dipende unicamente dalle temperature a cui si trova a lavorare¹; studi successivi hanno portato alla scoperta che prendendo un sistema che compia una trasformazione ciclica usufruendo di un certo numero di termostati a temperature T_1, \dots, T_n con cui scambia rispettivamente le quantità di calore indicate con Q_1, \dots, Q_n sussiste la seguente relazione

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

dove il segno di uguaglianza vale solo per trasformazioni reversibili. Estendendo questa relazione al limite di un numero infinito di termostati si può trasformare la sommatoria in integrale e definire una funzione detta **entropia**

$$S(A) = \int_O^A \frac{dQ}{T}$$

¹ Comunque questo rapporto ha lo stesso valore per tutti i motori reversibili che lavorano tra le stesse temperature.

lo stato O è preso come configurazione di riferimento per il valore dell'entropia². L'importanza di questa funzione di stato consiste nel fatto che eseguendo una trasformazione irreversibile fra gli stati A e B si ha

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} \leq S(B) - S(A) = \Delta S;$$

facciamo un esempio che ci sarà utile in seguito: prendiamo una scatola in cui sia presente del gas perfetto avente equazione di stato

$$pV = nRT$$

dove oltre pressione (p), volume (V) e temperatura (T) abbiamo il numero di moli (n) del gas usato e la costante di R (R) avente valore $R = 8.31 \text{ J/moli K}$; prendiamo il caso in cui la scatola sia divisa in due porzioni uguali e che il gas all'inizio si trovi solo da una parte, facendo in maniera tale che il gas si espanda liberamente fino ad occupare anche la seconda porzione di scatola avremo effettuato una trasformazione irreversibile, per calcolarne la variazione di entropia tuttavia possiamo usare una trasformazione reversibile che ci porti nello stesso stato finale: prendiamo un pistone che mantiene al volume iniziale tramite un gran numero di pesini il gas e togliamo lentamente quest'ultimi fino ad ottenere il volume dello stato finale dell'espansione libera. Siccome il sistema non cambia temperatura e l'energia interna dipende solo da essa si ha che $dQ = p dV$ e dunque usando l'equazione del gas perfetto

$$\begin{aligned} \Delta S &= \int_V^{2V} \frac{dQ}{T} \\ &= \frac{1}{T} \int_V^{2V} p dV \\ &= nR \int_V^{2V} \frac{dV}{V} \\ &= nR \ln 2 \end{aligned}$$

Riprendendo la formula precedente per un sistema isolato (per il quale $dQ = 0$) si ottiene

$$S(B) \geq S(A)$$

e si arriva così alla formulazione del

▷ Secondo principio

Per ogni trasformazione che avviene in un sistema isolato l'entropia dello stato finale non può mai essere inferiore a quella dello stato iniziale.

Riassumendo si hanno le seguenti affermazioni equivalenti

- 1 - Per far passare calore da un corpo ad una temperatura più bassa ad uno con temperatura maggiore si necessita di lavoro
- 2 - Per costruire un motore termico da cui ottenere lavoro si necessitano due sorgenti termiche
- 3 - Qualunque motore termico deve avere un rendimento minore ad un motore di Carnot.
- 4 - Il rendimento di un motore di Carnot è sempre minore di 1.
- 5 - In un sistema chiuso il valore dell'entropia aumenta sempre durante un processo.

Cosa significa tutto ciò? Dal primo principio sappiamo che il calore è una forma di energia e che nelle trasformazioni termodinamiche si può convertire questa in energia meccanica (lavoro), il secondo principio

² Il teorema di Nernst pone a zero l'entropia di un sistema termodinamico a temperatura zero. Tuttavia è indifferente per la trattazione successiva.

però pone nella presenza di due sorgenti termiche i limiti per l'esistenza di un motore di questo tipo ed in più pone il rendimento nella conversione tra questi tipi di energia sempre minore di 1! Il calore che necessariamente si rilascia alla sorgente più fredda risulterà dopo la trasformazione energia degradata che potrà essere utilizzata solo trovando una sorgente di calore ad una temperatura più bassa³.

L'entropia può essere allora messa in relazione con la descrizione del calore nello stesso modo in cui il momento descrive il moto⁴, nella stessa maniera in cui dopo un urto i costituenti di sistemi si scambiano momento, corpi a contatto si scambiano calore (ed entropia); la differenza consiste nel fatto che l'entropia non si conserva! L'entropia può essere considerata come la misura del mixing di energie interne di un sistema: infatti non tiene solo conto della quantità di calore scambiato ma questo è anche pesato sulla temperatura a cui avviene questo scambio.

▷ Conclusioni

Una volta effettuata una trasformazione termodinamica di un sistema che non ha possibilità di ricevere "aiuto" esterno, il calore che le sue parti si scambiano risulterà alla fine inutilizzabile!

Quindi tornando al discorso sulla irreversibilità, prima di tutto notiamo che manca la nozione di tempo esplicitamente nei processi termodinamici ed in particolare quei processi chiamati reversibili non sono altro che processi portati al limite e quindi il discorso dell'esistenza del processo inverso non avrebbe senso; altro passaggio importante consiste nel fatto che una irreversibilità temporale è già implicita nel postulato di Clausius. Il secondo principio parrebbe riguardare la irrecuperabilità intesa nell'ambito energetico: come già detto una volta che in un sistema chiuso viene scambiata energia di tipo termico, questa va perduta e non è possibile estrarla se non usufruendo di un altro sistema a temperatura differente.

3. Meccanica Statistica

Tuttavia la trattazione precedente tratta i sistemi termodinamici senza interessarsi alla loro costituzione interna, questo dovuto anche al fatto che all'epoca dei suoi padri fondatori non si era ancora sicuri della discretezza della materia, il primo ad interessarsi della visione microscopica dei sistemi termodinamici fu **Boltzmann** che mise in relazione quantità fisiche di sistemi macroscopici con grandezze microscopiche collegate alle singole particelle: quindi esso arrivò alle seguenti relazioni

$$\begin{cases} E = \frac{3}{2}kT & \text{Energia} \\ p = \frac{1}{3}m\bar{v}^2 & \text{pressione} \end{cases}$$

Dalla prima relazione salta subito all'occhio la relazione fra energia cinetica e temperatura collegate tramite la costante di proporzionalità data da $k = 1.38 \cdot 10^{-23} J/K$. Ma l'entropia come può essere descritta tramite grandezze microscopiche? Considerando Ω come il numero di microstati che realizzano la stessa configurazione macroscopica, si ha che l'entropia di questo stato macroscopico è data dalla relazione

$$S = k \ln \Omega$$

che si pone come punto di collegamento tra fisica e teoria dell'informazione⁵

Facciamo un esempio banale: consideriamo una scatola in cui siano contenute 10 particelle di gas perfetto, dividiamo idealmente la scatola in due porzioni uguali e consideriamo come microstati l'appartenenza di tot particelle alla parte destra e sinistra di questa scatola:

³ Ci sono due aspetti del problema: usare basse temperature rendendo inutilizzabile il calore emesso ma avendo più rendimento oppure usare temperature più alte...

⁴ Il calore come la velocità non è una grandezza estensiva del sistema, il momento e l'entropia si e quindi la si può accumulare!

⁵ È da notare tuttavia che l'informazione a livello fisico è da intendersi in maniera diversa rispetto all'informazione intesa alla Shannon: un libro di 1 Kg a temperatura ambiente ha un contenuto di informazione "fisica" di 4 kJ/K, mentre considerando il testo di 500 pagine, 40 linee per pagina, 80 caratteri per linea su 64 disponibili, restituisce una informazione di $4 \cdot 10^{-17} J/K$.

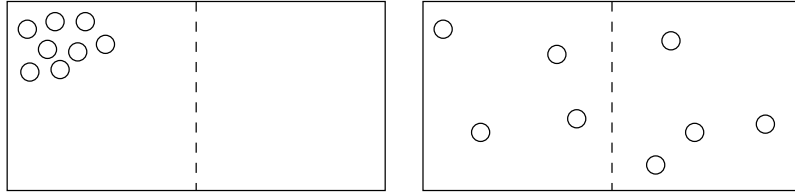
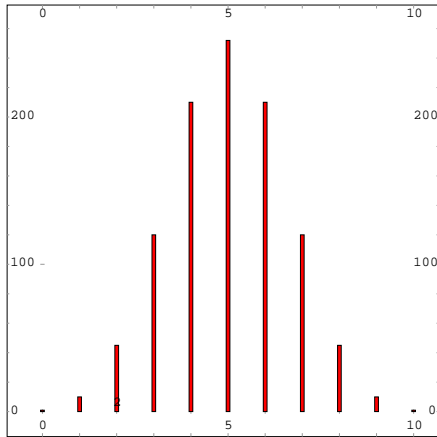


Fig.2

il numero di disposizioni di N particelle in due sottoinsiemi di N_1 e $N - N_1$ particelle si ottiene con il binomiale, per cui

$$\Omega = \binom{N}{N_1} = \frac{N!}{N_1!(N - N_1)!}$$

dal grafico subito qui sotto potete osservare come si abbia il massimo numero di microstati per la equi distribuzione di particelle nel loro contenitore⁶ e che quindi si ha la giustificazione all'equilibrio di questa situazione.



| Configurazione | N_1 | Ω | Entropia(10^{-23} J/K) |
|--------------------------|-------|----------|---------------------------|
| <i>I</i> | 0 | 1 | 0 |
| <i>II</i> | 1 | 10 | 3.17 |
| <i>III</i> | 2 | 45 | 5.25 |
| <i>IV</i> | 3 | 120 | 6.61 |
| <i>V</i> | 4 | 210 | 7.37 |
| <i>VI</i> | 5 | 252 | 7.63 |
| <i>VII</i> | 6 | 210 | 7.37 |
| <i>VIII</i> | 7 | 120 | 6.61 |
| <i>IX</i> | 8 | 45 | 5.25 |
| <i>X</i> | 9 | 10 | 3.17 |
| <i>XI</i> | 10 | 1 | 0 |
| Numero totale microstati | | 1024 | |

Fig. 3

Quindi nei casi reali in cui sono coinvolte un numero di circa 10^{23} particelle si intuisce benissimo come il picco sia molto più marcato e quindi sia molto improbabile trovare il sistema in un'altra qualsiasi configurazione (basti pensare che per 1000 particelle il rapporto fra il numero di microstati nella equi-distribuzione e quello relativo alla configurazione *I* è pari a 10^{300}).

Proviamo a calcolare la variazione di entropia dal punto di vista statistico della situazione dell'espansione libera del gas: prima di espandersi il gas sarà tutto contenuto in una metà del contenitore e quindi avrà un solo microstato possibile, da ciò si ricava una entropia pari a zero (ho tutta l'informazione possibile sul sistema); una volta data la possibilità al gas di espandersi ci troveremo nella situazione di densità uniforme del gas cioè quella in cui $N_1 = N/2$, usando la formula di Stirling

$$\ln N! \sim N \ln N - N$$

⁶ come peraltro già noto dalle proprietà del binomiale.

si può calcolare l'entropia della nuova configurazione macroscopica come

$$\begin{aligned}
 S &= k \ln \frac{N!}{N/2!N/2!} \\
 &= k(\ln N! - 2 \ln(N/2)!) \\
 &\sim k \left((N \ln N - N) - 2 \left(\frac{N}{2} \ln \frac{N}{2} - \frac{N}{2} \right) \right) \\
 &= k \left(N \ln N - N - N \ln \frac{N}{2} + N \right) \\
 &= kN \ln 2 \\
 &= nR \ln 2
 \end{aligned}$$

che è proprio il valore trovato nel calcolo della espansione reversibile nella termodinamica “classica”!

Tuttavia, prendendo come informazione necessaria per conoscere tutto il sistema N bit, vediamo che l'entropia differisce di un fattore dato da $k \ln 2$ rispetto a quella che ci si aspetterebbe da teoria dell'informazione; a venirci in aiuto è il fatto che per trasmettere C bit al secondo la potenza di emissione P deve essere legata alla potenza di rumore N tramite la relazione

$$C = W \log \left(1 + \frac{P}{N} \right),$$

dove W è la larghezza della banda di trasmissione. Siccome sempre dalla teoria del rumore sappiamo che in un ambiente a temperatura T il termine N deve essere dato da

$$N = KTW$$

perciò considerando il limite per $W \rightarrow \infty$ (cioè una ampiezza di banda grande a piacere) si ottiene⁷

$$C = \frac{P}{\ln 2 K T}$$

quindi ribaltando la relazione rispetto a P si ottiene la potenza necessaria per comunicare C bit al secondo in un ambiente a temperatura T

$$P = kTC \ln 2$$

Se allora moltiplichiamo l'entropia (nella sua definizione mutuata dalla meccanica statistica) per kT otteniamo l'energia necessaria per ottenere la conoscenza massima sul sistema, in particolare si nota che assomiglia all'espressione della **energia libera** definita come

$$E = U - TS$$

che indica l'energia ordinaria estraibile dal sistema: da questo si deduce che una macchina a moto perpetuo del secondo tipo che cerchi di trarre energia dal moto caotico termico è impossibile da costruire!

Per quanto riguarda l'irreversibilità pare evidente come essa non può emergere dalle leggi che governano il mondo microscopico in quanto queste sono fondamentalmente invarianti per inversione temporale; pare evidente che il discorso acquisti senso probabilistico. Pare anche in questo caso una irreversibilità dal punto di vista energetico: da un sistema è impossibile estrarne dell'energia ordinaria utilizzando il moto caotico termico dei suoi costituenti.

⁷ Ricordarsi che in teoria dell'informazione si usa il logaritmo in base 2, mentre per l'entropia il logaritmo è quello naturale.

Bibliografia

Termodinamica, E. Fermi, Editore Paolo Boringhieri

Entropy, A. Greeven, G. Keller, G. Wamecke, Princeton University Press

Il 2° principio della scienza del tempo, O. Costa de Beauregard, F. Angeli

Thermodynamics and statistical mechanics, W. Greiner, L. Neise, H. Stöcker, Springer

The motion mountain, C. Schiller, Download from <http://www.motionmountain.org>

La teoria dell'informazione, J. R. Pierce, Edizioni scientifiche e tecniche mondadori