

MISURA DELL'ENTROPIA

Materiale:

- Un fornello a gas o elettrico;
- 250cc di acqua nel bicchiere ;
- un termometro tra 0C° a 100C°;
- un termometro da parete;
- un cilindro graduato;
- un becker;
- una pattina;
- un cronometro.

Premessa teorica:

Ordine e disordine:

Per illustrare il concetto consideriamo allora un mazzo di carte nuovo il quale, come tutti sanno, è ordinato per seme e valore crescente della carta; mescolandolo è praticamente nulla la probabilità che si possa ritornare all'ordine iniziale. Ciò dipende dal fatto che a fronte di un solo stato di ordine vi sono miliardi di miliardi di miliardi... (10^{52}) di stati di disordine possibili. In generale gli stati di disordine sono infinitamente maggiori di quelli, anzi nel nostro caso dell'unico, di ordine. Facciamo un altro esempio.

Supponiamo di avere un recipiente diviso in due parti da una parete che presenta un forellino attraverso il quale possano passare le molecole di gas contenute nel recipiente stesso. Immaginiamo che all'inizio nel contenitore vi sia una sola molecola: ebbene, la probabilità di trovarla in uno dei due scomparti è del 50% cioè una su due. Se le molecole fossero due la probabilità di trovarle entrambe nello stesso scomparto sarebbe del 25% ovvero $(\frac{1}{2})^2$; se le molecole fossero mille la probabilità di trovarle contemporaneamente tutte e mille dalla stessa parte della parete di separazione sarebbe $(\frac{1}{2})^{1000}$ cioè una probabilità irrisoria. Da questo esempio si deduce che quanto più alto è il numero degli oggetti presi in considerazione tanto più bassa è la probabilità, mescolandoli, di trovarli sistemati in ordine.

Possiamo concludere affermando che in natura tutte le trasformazioni spontanee generano disordine, ovvero quella grandezza che i fisici chiamano entropia.

Una trasformazione è spontanea quando vi è la naturale tendenza che essa si verifichi senza dover essere sottoposta ad alcuna azione esterna. Il raffreddamento dell'acqua calda fino a temperatura ambiente è un esempio di trasformazione fisica spontanea; la trasformazione inversa non può avvenire spontaneamente. Per riscaldare l'acqua, come si sa, dobbiamo metterla in una pentola e porla sopra una fiamma. Anche le carte da gioco si dispongono spontaneamente in disordine, rimetterle in ordine è un'operazione che avviene solo con l'intervento dell'uomo.

Il disordine è più normale dell'ordine ma per conoscere la misura dello stato di disordine di un sistema (ossia della porzione di Universo sulla quale si intende sperimentare) dobbiamo calcolare la sua entropia.

(Fonte per gli esempi: http://www.cosediscienza.it/fisica/12_entropia.htm)

Il diavoletto di Maxwell:

Il secondo principio della termodinamica afferma che qualunque sistema lasciato a se stesso passa spontaneamente dall'ordine al disordine, perché quest'ultimo è più probabile, a meno che non venga fornita dell'energia dall'esterno.

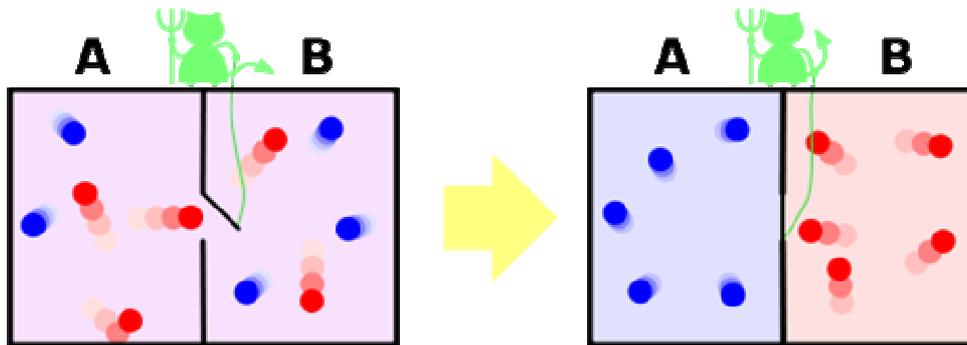
Il fisico scozzese James Clerk Maxwell (1831-1879) propose un "esperimento mentale" che sembrava negare il secondo principio.

Un piccolo *diavoletto* sta a guardia della botola, mantenendola chiusa e osservando le molecole agitarsi nei due diversi contenitori. Quando una molecola più veloce delle altre si dirige verso la botola, il diavoletto la

apre e lascia che la molecola passi dal contenitore A al contenitore B. La velocità media delle molecole in B ne risulta quindi ogni volta aumentata, mentre quella delle molecole in A ne esce diminuita. Come noto, all'aumento della velocità media delle molecole, corrisponde un aumento della temperatura. Pertanto, successivi interventi del diavoletto comportano la diminuzione della temperatura in A, e l'aumento di quella in B: questo è in contraddizione con la seconda legge della termodinamica.

Così, senza consumo di energia dall'esterno, si passerebbe da una situazione di disordine, le molecole sparse nelle due stanze, a una situazione di ordine, le molecole divise a seconda della temperatura nelle due stanze, violando appunto il secondo principio.

Nel ragionamento c'era però un'incongruenza, come notò Léon Brillouin: il diavoletto ha bisogno di luce per vedere le molecole, e questa luce deve provenire da una sorgente esterna.



Il secondo principio della termodinamica:

Il secondo principio della termodinamica è caratterizzato da tre enunciati, quello di Lord Kelvin, di Rudolf Clausius e quello sul rendimento.

L'enunciato di Lord Kelvin dice:

E' altamente improbabile realizzare una trasformazione il cui unico risultato sia quello di assorbire una determinata quantità di calore da un'unica sorgente e trasformarla integralmente in lavoro.

L'enunciato di Clausius dice:

E' altamente improbabile realizzare una trasformazione il cui unico risultato sia quello di far passare calore da un corpo più freddo ad uno più caldo.

Infine l'ultimo enunciato dice:

Il rendimento di una macchina termica è dato dal rapporto tra il lavoro totale L prodotto dalla macchina in un ciclo e la quantità di calore Q_a che, in un ciclo, la macchina preleva alla sorgente calda.

$$\eta = \frac{L}{Q_a}$$

Il secondo principio ha una grande rilevanza per le macchine termiche, che convertono calore in lavoro; nella formulazione che si deve a lord Kelvin si stabilisce che, mentre il lavoro può sempre e integralmente essere convertito in calore, ciò non avviene per il passaggio inverso, ovvero è impossibile realizzare una trasformazione il cui unico risultato sia quello di assorbire calore da una sorgente e trasformarlo integralmente in lavoro. Il secondo principio della termodinamica pone, in sostanza, le limitazioni alle quali è soggetta la trasformazione di calore in lavoro.

Per dimostrare l'uguaglianza tra le due formulazioni (di Clausius e di Kelvin) del secondo principio bisogna

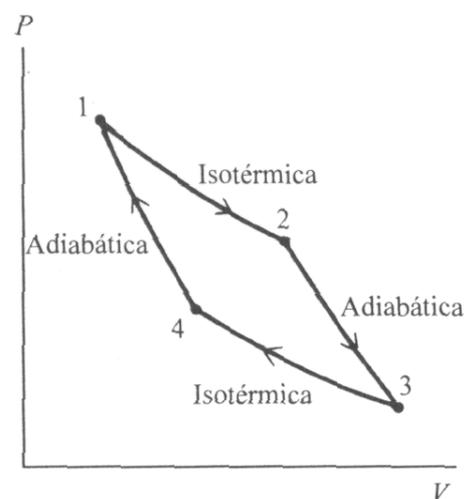
procedere per assurdo, ipotizzando cioè che una delle due sia falsa e dimostrare che risulta falsa anche la seconda. Se, per esempio, si assume che il postulato di Kelvin sia falso, sarebbe possibile, utilizzando il calore fornito da una sorgente, ottenere come unico risultato lavoro. Se, per esempio, la sorgente si trovasse a temperatura T_1 e il lavoro prodotto su un corpo, a temperatura iniziale $T_2 > T_1$, venisse trasformato in calore, questo andrebbe ad aumentare la temperatura del corpo e come risultato si avrebbe il passaggio di calore da un corpo a temperatura minore a uno a temperatura maggiore, in contraddizione con quanto afferma l'enunciato di Clausius del secondo principio.

Viceversa, se si suppone falso l'enunciato di Clausius, si teorizza la possibilità di operare una trasformazione che abbia come risultato il passaggio di calore da un corpo a temperatura minore T_1 a uno a temperatura maggiore T_2 : quindi sarebbe possibile realizzare una macchina termica che utilizzasse il calore della sorgente a temperatura T_2 e ne cedesse una parte alla sorgente a temperatura minore, producendo lavoro: l'unico risultato sarebbe la trasformazione di calore in lavoro, a spese della sorgente a temperatura minore, in contraddizione con l'enunciato di Kelvin.

In definitiva, il secondo principio della termodinamica sostiene che una macchina termica, per operare, richiede almeno due scambi di calore con due sorgenti a diversa temperatura, con cessione di calore alla più fredda e assorbimento di calore dalla più calda. Questo perché, nelle trasformazioni cicliche tipiche delle macchine termiche (che richiedono che le condizioni finali coincidano con quelle iniziali), non tutto il calore preso da un'unica sorgente può essere trasformato completamente in lavoro: una parte del calore che non si trasforma in lavoro (e che non va ad aumentare l'energia interna del sistema) deve venire ceduta a un'altra sorgente - per esempio, all'ambiente circostante - e in definitiva viene persa.

Il ciclo di Carnot:

Il ciclo di Carnot è un particolare tipo di ciclo termodinamico, studiato dal fisico francese Nicolas Léonard Sadi Carnot (1796-1832), che rappresenta il ciclo ideale di trasformazioni termodinamiche seguito da un qualsiasi motore termico (per esempio, il motore di un'automobile o un motore a vapore). Il ciclo di Carnot consente di determinare il rendimento massimo raggiungibile da un motore termico. Si svolge in quattro fasi distinte, rappresentabili sul piano p,V attraverso due curve isoterme e due curve adiabatiche, attraverso cui il sistema torna alla posizione di partenza. Nella prima fase (da 1 a 2) di espansione isoterma (a temperatura costante) il sistema (per esempio, un gas) si espande e assorbe una quantità di calore Q_1 da una sorgente a temperatura infinita (cioè tale che la sua temperatura non vari durante il processo), mentre la temperatura rimane costante. Nella seconda fase, di espansione adiabatica (da 2 a 3), cioè senza scambi di calore con l'esterno, il sistema si espande senza scambiare calore, si raffredda e la sua temperatura passa da T_1 a T_2 , dove $T_2 < T_1$. La terza fase (da 3 a 4) rappresenta una compressione isoterma, nella quale il sistema viene compresso a contatto termico con un pozzo di calore (una sorgente termica in grado di assorbire il calore senza variazioni di temperatura), alla temperatura costante T_2 ; durante questa fase il sistema cede una quantità di calore Q_2 . Nella quarta fase (da 4 a 1) di compressione adiabatica, il sistema viene compresso senza che avvengano scambi di calore con l'ambiente circostante, la sua temperatura aumenta e ritorna al valore iniziale T_1 . Il lavoro compiuto durante il ciclo è pari alla differenza tra il calore assorbito e il calore ceduto, che nel nostro caso è dato da:



$$L = Q_1 - Q_2$$

Il rendimento, definito come il rapporto tra il lavoro erogato e il calore assorbito, può essere espresso dalla formula:

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

dove T_1 è la temperatura della sorgente che fornisce calore e T_2 è la temperatura della sorgente a cui il calore viene ceduto. Il rendimento è tanto più alto quanto maggiore risulta la temperatura T_1 e quanto

minore risulta la temperatura T_2 , e in ogni caso è sempre inferiore all'unità poiché non è possibile ottenere più energia di quanta ne viene immessa nel ciclo. Il rendimento in un ciclo di Carnot dipende però solo dal rapporto tra le due temperature e non dalle caratteristiche del fluido utilizzato: è sufficiente mantenere inalterato tale rapporto, cambiando il sistema (per esempio, scambiando un gas perfetto con un gas reale, o con un fluido qualsiasi), e il rendimento resta inalterato. Quanto è maggiore la differenza di temperatura, tanto più alto è il rendimento.

Nel ciclo di Carnot è possibile invertire il senso di percorrenza del ciclo, assorbendo calore dalla sorgente fredda e cedendolo alla sorgente calda. In questo modo il ciclo assorbe lavoro invece di erogarlo: è ciò che avviene in un frigorifero domestico, nel quale il motore assorbe energia elettrica per sottrarre calore dall'interno del frigorifero e trasferirlo all'ambiente esterno.

L'entropia:

L'entropia (dal greco *entrophein*, rivolgersi) si indica solitamente con S , determina il grado di disordine di un sistema fisico, si esprime con l'equazione:

$$\Delta S = \Delta Q/T$$

Dove ΔQ è la quantità di calore che il sistema in esame ha scambiato con l'esterno nel corso di una sua trasformazione reversibile, e T è la temperatura assoluta alla quale è avvenuto lo scambio della quantità di calore ΔQ . Questa definizione ci è stata data da Rudolf Clausius.

L'entropia è una funzione di stato, ovvero dipende solo dallo stato iniziale e finale del sistema, ed è indipendente dal tipo di trasformazioni subite dal sistema nel passare da uno stato all'altro. In un sistema termodinamico che subisce una trasformazione, la variazione di entropia di un processo reversibile si definisce come il rapporto tra la quantità di calore scambiato dal sistema e la temperatura assoluta a cui avviene lo scambio, ovvero:

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

La variazione di entropia è nulla se il sistema, alla fine di una trasformazione, ritorna nelle stesse condizioni iniziali (**trasformazione ciclica**); l'entropia di un sistema che percorre un ciclo chiuso reversibile rimane perciò costante. In accordo con il secondo principio della termodinamica l'entropia di un sistema isolato non diminuisce mai e aumenta nelle trasformazioni irreversibili, per es. nei processi spontanei in cui il sistema raggiunge uno stato di equilibrio.

L'unità di misura dell'entropia nel Sistema Internazionale è il J/K, joule su grado kelvin. L'entropia dunque è una grandezza misurabile e rappresenta un indice dello stato di disordine del sistema fisico. Il secondo principio della termodinamica assume quindi la forma:

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

dove il segno di uguaglianza vale per i processi reversibili, mentre quello di disuguaglianza per i processi irreversibili.

Se si considera l'intero Universo come un sistema isolato termicamente, nel quale tutti gli scambi di calore con un eventuale ambiente esterno sono nulli e nel quale le trasformazioni spontanee sono irreversibili, il secondo principio della termodinamica si può scrivere:

$$\Delta S > 0$$

che stabilisce che l'entropia dell'Universo è in continuo aumento. Questo implica anche che l'energia totale dell'Universo, pur mantenendosi costante in accordo con il primo principio della termodinamica, vada verso un grado di massima degradazione, ovvero che l'energia utile dell'Universo (quella che può essere trasformata spontaneamente in lavoro) è in continua diminuzione, mentre cresce la frazione di energia termica, o calore, a causa degli attriti.

L'equazione di Boltzmann:

Ludwig Boltzmann dimostrò che l'entropia S del macrostato A è data dalla formula:

$$S = K_B \ln P$$

dove K_B è la costante di Boltzmann ($= 1,38 \times 10^{-23}$ J/K) e P la probabilità termodinamica di uno stato del

sistema, definita come il numero delle possibili configurazioni che danno origine allo stesso stato termodinamico. L'aumento di entropia che si manifesta in un sistema isolato che raggiunge uno stato di equilibrio può essere considerato come l'effetto della tendenza di ogni sistema a evolversi da uno stato meno probabile a uno stato più probabile. In un cristallo perfetto allo zero assoluto ogni suo costituente (atomo o molecola) occupa il livello più basso di energia: esiste quindi una sola configurazione possibile e perciò l'entropia del sistema è nulla (terzo principio della termodinamica).

(Per quanto riguarda il primo principio della termodinamica, il calore e gli strumenti utilizzati, consultare le relazioni precedenti).

Svolgimento:

La prima cosa da fare è quella di segnare su una tabella (v. Dati e loro elaborazione) la temperatura, in kelvin e gradi Celsius, della stanza in cui si sta svolgendo l'esperienza (l'ambiente). In seguito bisogna accendere il fornello elettrico così da far scaldare fino ad 80 °C 250g di acqua, posti dentro ad un becker graduato o un bicchiere in pyrex.

Quando la temperatura dell'acqua sarà ad 80 °C si deve spegnere il fornello e posare il bicchiere sul tavolo. Sempre con il termometro nell'acqua si aspetterà che si raffreddi annotando ogni 60s la temperatura fino a raggiungere l'equilibrio termico con l'ambiente, noi l'abbiamo lasciato raffreddare fino a 42°C per problemi di tempo.

Infine, utilizzando la legge della calorimetria $Q = mc \cdot \Delta t^\circ$, si devono calcolare il calore ceduto all'ambiente in ogni minuto (negativo per l'acqua e positivo per l'ambiente), la variazione di entropia dell'acqua, la variazione di entropia nell'ambiente e la variazione totale di entropia.

Dati e loro elaborazione:

Ecco i dati ottenuti nella nostra esperienza:

Per svolgere i calcoli si deve tenere conto del fatto che i dati raccolti devono essere portati in Kelvin e Kg. La temperatura dell'ambiente è di 21°C, cioè 294 K.

t (sec)	T° (°C)	T (K)	Δt° (K)	$\Delta Q = mc \Delta t^\circ$ (J)	$\Delta S_{acqua} = -\Delta Q/T_{acqua}$ (J/K)	$\Delta S_{amb.} = +\Delta Q/T_s$ (J/K)	ΔS_{totale} (J/K)
0	80	353	0	0	- 0	+ 0	
60	77	350	3	3139,5	- 8,97	+ 10,68	1,71
120	74	347	3	3139,5	- 9,05	+ 10,68	1,63
180	72	345	2	2093	- 6,07	+ 7,12	1,05
240	70	343	2	2093	- 6,10	+ 7,12	1,02
300	68	341	2	2093	- 6,14	+ 7,12	0,98
360	66	339	2	2093	- 6,17	+ 7,12	0,95
420	65	338	1	1046,5	- 3,09	+ 3,56	0,47
480	63	336	2	2093	- 6,23	+ 7,12	0,89
540	62	335	1	1046,5	- 3,12	+ 3,56	0,44
600	61	334	1	1046,5	- 3,13	+ 3,56	0,43
660	59	332	2	2093	- 6,30	+ 7,12	0,82
720	58	331	1	1046,5	- 3,16	+ 3,56	0,40

780	57	330	1	1046,5	- 3,17	+ 3,56	0,39
840	56	329	1	1046,5	- 3,18	+ 3,56	0,38
900	55	328	1	1046,5	- 3,19	+ 3,56	0,37
960	54	327	1	1046,5	- 3,20	+ 3,56	0,36
1020	53	326	1	1046,5	- 3,21	+ 3,56	0,35
1080	52	325	1	1046,5	- 3,22	+ 3,56	0,34
1140	51	324	1	1046,5	- 3,23	+ 3,56	0,33
1200	50	323	1	1046,5	- 3,24	+ 3,56	0,32
1260	50	323	0	0	- 0	+ 0	0
1320	49	322	1	1046,5	- 3,25	+ 3,56	0,31
1380	48	321	1	1046,5	- 3,26	+ 3,56	0,30
1440	48	321	0	0	- 0	+ 0	0
1500	47	320	1	1046,5	- 3,27	+ 3,56	0,29
1560	46	319	1	1046,5	- 3,28	+ 3,56	0,28
1620	46	319	0	0	- 0	+ 0	0
1680	45	318	1	1046,5	- 3,29	+ 3,56	0,27
1740	44	317	1	1046,5	- 3,30	+ 3,56	0,26
1800	44	317	0	0	- 0	+ 0	0
1860	43	316	1	1046,5	- 3,31	+ 3,56	0,25
1920	43	316	0	0	- 0	+ 0	0
1980	42	315	1	1046,5	- 3,32	+ 3,56	0,24

Conclusioni:

Abbiamo visto che il secondo principio della termodinamica afferma che quando nell'Universo si realizza un processo spontaneo si ha sempre un aumento di entropia. Però si deve fare attenzione perché l'aumento di entropia si riferisce in questo caso all'Universo intero e non solo ad un sistema in esame, all'interno del quale l'entropia potrebbe anche diminuire. Il disordine aumenta con l'aumentare della temperatura. Se si raffredda l'acqua liquida diminuisce ulteriormente il disordine perché le molecole diventano sempre più lente fino a che, alla temperatura di zero gradi centigradi, il liquido solidifica e diventa ghiaccio. Il ghiaccio è un solido cristallino in cui le molecole si trovano in uno stato altamente ordinato e l'entropia del sistema è molto bassa tuttavia ogni molecola ha ancora energia cinetica sufficiente per vibrare intorno alla sua posizione di equilibrio. Detto ciò possiamo affermare che durante il raffreddamento l'entropia diminuisce anche se il suo modulo aumenta.

E l'unico momento in cui abbiamo entropia nulla è l'inizio, in quanto non si ha alcuna differenza di temperatura, perciò non c'è alcuno scambio di calore ($Q=0$).

Essa aumenta di più nell'ambiente rispetto a quella nell'acqua perché la stessa quantità di calore viene a contatto con questi due sistemi a temperature differenti, di conseguenza dove la temperatura sarà inferiore (l'ambiente) l'entropia sarà maggiore.

Sapendo che la differenza di entropia totale si calcola tramite la somma algebrica tra l'entropia dell'ambiente (positiva) e quella dell'acqua (negativa), e avendo appurato che l'entropia dell'ambiente è maggiore di quella dell'acqua e facendo riferimento ai nostri calcoli, possiamo affermare che in un fenomeno spontaneo l'entropia corrisponde ad un valore ≥ 0 .

