

Entropia

Correlazione tra macrostato più probabile del sistema e maggiore disponibilità di spazio

Giuseppe D'Angelo *

*Docente di Scienze Naturali presso Liceo Scientifico "Leonardo" di Giarre
(CT); sitdang010762@gmail.com

DOI: 10.53159 /PdM(IV).v6n2.136



Sunto. *L'esistenza di processi fisico-chimici irreversibili e la freccia unidirezionale del tempo vengono giustificati dalla Fisica come inevitabile conseguenza del costante aumento medio dell'entropia nell'universo. È possibile anche osservare che il verificarsi delle trasformazioni termodinamiche, dove entra in gioco l'entropia, sono sempre strettamente dipendenti dallo spazio volumetrico che il sistema ha a disposizione per effettuare la trasformazione. Tale spazio è sempre abbondante ed anche in progressivo aumento, a causa dell'espansione dell'universo. Ciò determinerebbe il costante aumento medio dell'entropia e l'orientamento della freccia del tempo.*

Parole Chiave: *entropia, Entalpia, Energia libera, Spazio*

Abstract. *The existence of irreversible physico-chemical processes and the unidirectional arrow of time are justified by Physics as an inevitable consequence of the constant average increase in Entropy in the universe. It is also possible to observe that the occurrence of thermodynamic transformations, where entropy comes into play, are always strictly dependent on the volumetric space that the system has available to carry out the transformation. This space is always abundant and progressively increasing, due to the expansion of the universe. This*

would determine the constant average increase in entropy and the orientation of the arrow of time.

Keywords: *Entropy, Enthalpy, Free Energy, Space*

1 - Introduzione

In tutto l'universo si osservano processi irreversibili che seguono in modo unidirezionale la freccia del tempo. Gli eventi si susseguono sempre in una successione prevedibile e determinata. Se una bottiglia o un bicchiere di vetro cadono dal tavolo, quando giungono a terra si osserva sempre che si rompono in tanti pezzi. Non accade mai di osservare poi i pezzi di vetro rimettersi insieme, spontaneamente, e la bottiglia o il bicchiere ritornare sul tavolo. Come anche non accade mai di vedere un pezzo di legno bruciare totalmente e poi la cenere ed i fumi ritornare a costituire il pezzo di legno come era prima. Ed ancora, prima si nasce, poi si cresce ed infine si invecchia e si muore. Nessun vecchio è ritornato neonato.

Tuttavia, le leggi fondamentali della fisica non prevedono l'irreversibilità di questi processi. Teorie accreditate come quella di Newton o di Einstein, come pure quella delle stringhe, trattano in maniera perfettamente identica sia il passato che il futuro. Il verso unico della freccia del tempo non trova affatto una facile giustificazione. La risposta a questo mistero risiede nel concetto di entropia. In tutti i processi irreversibili in cui esiste una freccia del tempo si osserva che l'entropia cresce mentre il sistema procede dall'ordine al disordine.

Lo stato di un sistema termodinamico, o macrostato, dipende dalla particolare configurazione microscopica dei suoi costituenti elementari.ⁱ Esso evolve spontaneamente verso la forma più probabileⁱⁱ e tale probabilità è legata all'entropia, cioè al disordine del sistema,¹ secondo la legge descritta dall'equazione di Boltzmann:²

$$1) \quad S = K_B \ln(N) + c$$

con:

K_B = costante di Boltzmann

N = numero di microstati che corrispondono al macrostato considerato

c = costante arbitraria che scompare quando si considerano differenze di entropia

Se i microstati possono aumentare anche l'entropia aumenta. Una trasformazione che porta ad aumentare il numero di microstati che costituiscono il macrostato finale del sistema è, in generale, una trasformazione spontanea.

In questo breve lavoro si vuole volgere l'attenzione ad una particolare correlazione che lega l'entropia, comunemente definita tramite il concetto di disordine particellare presentato

1 L'entropia (dal greco antico ἐν εν, "dentro", e τροπή tropé, "trasformazione") è, in meccanica statistica, una grandezza (in particolare una coordinata generalizzata) che viene interpretata come una misura del disordine presente in un sistema fisico qualsiasi. Viene generalmente rappresentata dalla lettera S. Nel sistema internazionale si misura in Joule diviso Kelvin (J/K).

2 Ludwig Eduard Boltzmann (1844 - 1906) è stato un fisico, matematico e filosofo austriaco.

da un sistema, con la disponibilità di ulteriore spazio³ che un sistema in trasformazione può occupare alla fine della trasformazione medesima

2 - Sistemi ed entropia

Se consideriamo ad esempio un sistema costituito da un contenitore di un certo volume con del gas al suo interno, il suo macrostato più probabile sarà quello in cui le n molecole (per ipotesi tutte uguali per massa e dimensioni) di cui è composto il gas si distribuiscono uniformemente in tutto il volume del contenitore medesimo perché la probabilità che avvenga ciò anziché formare dei nuclei di addensamento è massima. Finché il gas non sarà omogeneamente distribuito il sistema non avrà raggiunto l'equilibrio finale ed evolverà finché non lo trova. Una volta raggiunto tale equilibrio la densità media delle molecole si manterrà costante. Se la scatola adesso dovesse cambiare volume (diventa più grande o più piccola) l'equilibrio precedente subisce un momentaneo cambiamento per raggiungere poi un nuovo macrostato nel quale la densità media delle molecole sarà ancora uniforme ma minore o maggiore rispetto a prima. In entrambi i casi il nuovo equilibrio è dato dal macrostato più probabile, cioè quello che prevede una distribuzione uniforme delle

³ Si vuole sostenere l'esistenza di una relazione generale monotona tra l'entropia statistica di un sistema chiuso ed il volume dell'ensemble microcanonico nello spazio delle sole coordinate. Questa particolare relazione prevede, tuttavia, una estensione del concetto di sistema includendone anche l'aspetto legato all'energia scambiata.

molecole. Il caso in cui il volume del contenitore diminuisce⁴ è possibile osservarlo solo se il sistema in questione è chiuso ma non se si tratta di un sistema totalmente isolato.⁵

Nel primo caso, infatti, ipotizzando di comprimere il contenitore, le molecole del gas, sulla base dell'energia cinetica posseduta, aumentano la frequenza degli urti tra di loro e con le pareti del recipiente facendo aumentare la pressione all'interno del contenitore e la temperatura del gas. La cessione di calore poi attraverso le pareti del contenitore e il raggiungimento dell'equilibrio termico con l'ambiente esterno⁶ determinerà il raggiungimento anche dell'equilibrio cinetico interno del sistema. Il sistema presenterà adesso un nuovo macrostato caratterizzato da un determinato valore della pressione che dipende, ovviamente, dall'equilibrio termico raggiunto con l'ambiente. Le molecole avranno adesso meno energia cinetica, faranno meno urti e ci sarà un numero minore di microstati possibili e quindi una minore entropia.ⁱⁱⁱ

Se il sistema è isolato totalmente il processo di riduzione del volume non può avvenire proprio per definizione di sistema isolato. Il sistema se è già in equilibrio non può auto comprimersi o auto espandersi perché nessun sottoinsieme del sistema può cedere o sottrarre energia alle altre parti componenti.⁷

⁴ Il volume può diminuire o perché il contenitore viene compresso, applicando ad esso una forza, o per raffreddamento a pressione costante.

⁵ Cioè se il sistema non può scambiare con l'ambiente né calore né lavoro.

⁶ Ipotizziamo che l'ambiente esterno sia rappresentato da un sistema isolato in equilibrio termico iniziale con il gas all'interno del contenitore.

⁷Ad esempio, il gas contenuto in un termos perfetto (un semplice contenitore, senza pistone) non può scambiare calore e/o altra forma di energia (es. energia meccanica, come nell'esempio di un cilindro con

Nel caso, invece, di un sistema isolato solo termicamente la diminuzione di volume del contenitore dipende sostanzialmente dalla resistenza offerta dalle sue pareti alla pressione che può assumere il gas al suo interno. Tuttavia, anche in questo caso ed entro i limiti del carico di rottura, le molecole del gas si distribuiranno all'interno del contenitore seguendo il modello del macrostato più probabile che è sempre quello di una distribuzione uniforme in relazione allo spazio disponibile. Nel caso di un sistema chiuso, per una riduzione di volume del contenitore (conseguente ad un raffreddamento) non parliamo, come è giusto che sia, di aumento di entropia ma, piuttosto, di una sua diminuzione.

In un sistema isolato, deduciamo che l'entropia può solo aumentare se non ha già raggiunto il macrostato più probabile in assoluto ed il massimo livello di semplificazione delle sue componenti.

In effetti le molecole del gas sono più vicine e cominciano a disporsi in modo più ordinato facendo diminuire il numero di microstati differenti che compongono il macrostato finale di equilibrio.

La funzione logaritmica di Boltzmann ci dà, in questo caso, un valore inferiore di entropia perché essa è proporzionale al numero di microstati N . In particolare, possiamo osservare un grado di ordine elevato quando il gas, portato al di sotto della sua temperatura critica, passa allo stato liquido (in tal caso il calore ceduto all'ambiente fa aumentare l'entropia

stantuffo termicamente isolato) con l'ambiente esterno e le variazioni di energia cinetica sono nulle.

dell'ambiente più di quanto diminuisca l'entropia del sistema) e successivamente a quello solido.

Eppure, anche in un corpo solido gli atomi e le molecole si dispongono sempre secondo il macrostato più probabile in relazione alle condizioni ambientali vigenti. Ad esempio, il reticolo cristallino dei minerali subisce delle modifiche strutturali (trasformando il minerale da una forma mineralogica ad un'altra, con facies anche molto differente) se cambiano le condizioni di pressione e temperatura dell'ambiente geologico in cui si ritrovano. In questo caso si parla di entropia configurazionale e di fenomeni di ordine - disordine cristallografico.^{iv} L'entropia configurazionale dei cristalli dipende sia dalla temperatura che dalla pressione dell'ambiente di formazione, spesso ipogeo. Il polimorfismo ne è un esempio esplicito. Il diverso abito cristallino che può presentare un minerale è infatti dovuto a questi due parametri ambientali. Un esempio di polimorfismo molto noto è quello del diamante e della grafite. Nel primo il carbonio assume una struttura compatta tetraedrica scarsamente entropica. Tale struttura viene acquisita nel mantello della Terra, dove esistono condizioni di altissima pressione, a profondità comprese tra i 150 e i 225 Km. I diamanti così formati durante un lungo periodo geologico vengono poi portati in superficie da attività vulcaniche, inglobati in rocce contenenti olivina e kimberlite. Nella grafite invece il carbonio forma strutture planari esagonali sovrapposte e tenute insieme da deboli forze di Van der Waals, a causa della notevole distanza tra i piani (0,340 nm). La distanza tra i piani permette addirittura ad atomi di vari elementi (anche molecole gassose) di interporsi con regolarità geometrica tra i piani medesimi.

La grafite rappresenta la forma stabile a temperatura e pressione ordinaria con una evidente e maggiore entropia reticolare. Si trova in rocce di metamorfismo termico regionale derivate dalla trasformazione di preesistente materiale organico.

Per comprendere meglio gli aspetti termodinamici dell'entropia dobbiamo considerare in modo più approfondito gli scambi di energia di un sistema chiuso. Il calore ceduto dal gas che viene compresso, ad esempio, fa aumentare l'entropia generale del sistema più ampio nel quale è contenuto il primo, che potrebbe essere il volume della stanza in cui si trova il contenitore con il gas. Ad esempio, se il nostro contenitore viene sottoposto ad una pressione da parte di un macchinario, allora dobbiamo considerare anche l'energia liberata dal macchinario che comprime il contenitore con il gas al suo interno, oltre al calore ceduto dal gas medesimo.

Tutto il calore ceduto dal nostro sistema si diffonde adesso nello spazio occupato dalla stanza venendo intercettato dalle molecole dell'aria che la riempiono oltreché dagli oggetti presenti in essa. Adesso il sistema chiuso che dobbiamo considerare diventa tutta la stanza con il sistema iniziale al suo interno. Nel complesso osserviamo che l'energia cinetica delle particelle dell'aria contenuta nella stanza aumenta e, quindi, aumenta l'entropia del più ampio sistema che adesso stiamo considerando e cioè tutta l'aria della stanza e gli oggetti che vi si trovano dentro. Le molecole dell'aria della stanza tendono ad occupare un volume cinetico⁸ maggiore

⁸Il termine cinetico associato a volume vuole far riferimento al volume utilizzato dalle molecole di un gas che varia al variare dell'energia cinetica posseduta dalle stesse. Il termine si contrappone a quello di volume

con una conseguente espansione ed un maggiore disordine complessivo. Ci rendiamo conto che la diminuzione di entropia subita dal gas all'interno del contenitore (primo sistema) è strettamente correlata all'aumento dell'entropia del gas all'interno della stanza (secondo sistema). Il calore ceduto dal gas, che prima era energia cinetica e quindi disordine del gas, ora diventa energia cinetica e quindi disordine dell'aria della stanza. Il disordine si trasferisce dalle molecole del gas, tenuto nel contenitore, alle molecole dell'aria della stanza. Puntando l'attenzione sul fenomeno "disordine" sembra che esso non tenga strettamente conto del sistema che stiamo analizzando e del solo spazio in cui esso è confinato. Gli scambi energetici tra sistema ed ambiente esterno⁹ sembrano mediare la diffusione spaziale del "disordine". L'energia scambiata permette così di spostare il "disordine" da un sistema ad un altro, prima considerato ambiente esterno (esempio del gas che viene compresso), e viceversa (è il caso di un gas che si espande, occupando più spazio).¹⁰

A scanso di equivoci si vuole ricordare che esistono processi apparentemente anti - entropici, come quelli che riguardano i sistemi viventi. Tali sistemi operano una concentrazione spaziale di materia ed energia, nelle singole

intrinseco (caso dei gas reali) che deve intendersi invece nel senso di volume molecolare, quello che per l'atomo sarebbe il volume atomico.

⁹ Che per il primo sistema (contenitore con il gas) poteva essere, inizialmente, il volume della stanza e poi tutto lo spazio rimanente se consideriamo anche la stanza come sistema (chiuso o aperto che sia).

¹⁰ Nell'esempio della stanza, se spegniamo il macchinario che aveva compresso il gas riducendolo ad un volume minore si riporta la pressione del gas al valore della pressione dell'aria della stanza. Il gas quindi si espanderà spontaneamente assorbendo calore dall'aria della medesima stanza.

cellule e nei corpi di ciascun vivente. Ma si tratta di una riduzione apparente di entropia di cui ci rendiamo conto se fermiamo, magari, la nostra attenzione al sistema più ampio che contiene il primo. Cioè, l'entropia totale aumenta sempre, anche nei processi di costruzione dei viventi. Un esempio è dato dalla fotosintesi clorofilliana e dal sistema fisico-chimico rappresentato dai complessi di pigmenti e dalle molecole della catena di trasporto degli elettroni fino ad arrivare ai composti che realizzano il ciclo di Calvin - Benson. Di tutta l'energia solare catturata dai fotosistemi solo una modesta percentuale la si ritrova sotto forma di energia chimica di legame nelle molecole di gliceraldeide prodotte alla fine del ciclo di Calvin. Il resto è andato disperso nello spazio sotto forma di calore. L'apparente riduzione di disordine posta in evidenza dal processo costruttivo molecolare viene ampiamente compensata dal maggior disordine energetico conseguito, legato al degrado subito dalla forma energetica in ingresso nel sistema (luce) che ritroviamo poi sotto forma di calore. L'entropia totale è quindi aumentata. Analogo discorso può essere fatto per tutti i processi del metabolismo, sia catabolico che anabolico.

3 - Entropia e spazio

Ricapitolando, possiamo osservare che, sebbene si rispetti sempre il principio che i macrostati più probabili sono quelli più ricchi di microstati, e quindi più disordinati, dove l'entropia assume il valore massimo possibile secondo l'equazione di Boltzmann è pur vero che la spontaneità è dettata dalle condizioni ambientali e che, se vogliamo parlare

di vero disordine di un sistema è evidente che esso aumenta solo nel caso il sistema si ritrova ad avere spazio in più rispetto a quello che aveva prima della trasformazione.¹¹ In questi casi le componenti del sistema si ritrovano più distanti tra loro e quindi con un minor grado di ordine. Nell'esempio del gas che viene compresso abbiamo osservato che l'energia termica ceduta dalle sue molecole si trova ora dispersa nello spazio circostante rappresentato dal volume della stanza,¹² pertanto la compressione ha determinato un aumento del disordine dell'energia del sistema che prima era confinata in esso sotto forma di energia cinetica delle sue molecole, mentre dopo si disperde nello spazio sotto forma di calore (quindi in forma elettromagnetica). Il maggior ordine acquisito dalle molecole del gas dentro al contenitore è stato compensato dal maggior disordine della sua energia ceduta, che viene poi assorbita dalle molecole dell'aria della stanza che di conseguenza presentano una maggiore energia cinetica, cioè un maggiore disordine entropico. Quindi possiamo parlare di correlazione tra disordine di un sistema e la sua entropia,

¹¹Anche adesso bisogna ricordare che l'aumento del numero di compressioni corrispondenti ad un macrostato si può realizzare per un aumento del volume dello spazio dei momenti senza bisogno che ci debba essere, necessariamente, un aumento di volume in quello delle coordinate spaziali. Tuttavia, la disponibilità di ulteriore volume delle coordinate spaziali porta le componenti del sistema ad occupare quest'ultimo tipo di volume più che sfruttare più intensamente lo spazio dei momenti. Lo spazio dei momenti è infatti correlato a quello delle coordinate e se quest'ultimo è disponibile per essere occupato verrà occupato necessariamente.

¹² Che possiamo considerare, ipoteticamente, come un altro sistema chiuso in grado di scambiare solo energia. In tal caso il calore liberato dal gas si potrà propagare, in teoria, anche oltre la stanza, per tutto l'universo se sussistono le condizioni fisiche per poterlo fare.

generalmente parlando, quando il sistema può distribuire la sua materia e/o la sua energia in un volume di spazio maggiore. In tal modo nel novero dei microstati che vanno a comporre il macrostato di equilibrio andiamo a considerare anche quelli dell'energia termica scambiata.¹³ Anche un sistema isolato termicamente può assumere ulteriori macrostati più probabili e stabili e quindi raggiungere un livello di entropia maggiore se si trova ad avere a disposizione ulteriore spazio. Considerando infatti uno scambio di lavoro tra il sistema e l'ambiente esterno in grado di causare in esso l'aumento della temperatura (compressione), in quanto l'energia cinetica delle molecole si trasforma in radiazione termica, nel momento in cui la forza comprimente cessa, il volume ritorna come prima ed in ogni caso lo spazio complessivo delle fasi rimane costante in questo processo di trasformazione.¹⁴ Ma se il contenitore del nostro sistema diventasse improvvisamente più grande¹⁵ allora lo spazio delle velocità rimarrebbe costante (perché non è variata l'energia cinetica) ma quello delle coordinate aumenterebbe e quindi aumenterebbe il disordine complessivo, cioè l'entropia del sistema. Poiché i sistemi sono quasi sempre chiusi (o aperti) l'energia scambiata durante una trasformazione non ha mai un confinamento spaziale e ciò rende possibile la trasformazione proprio perché il disordine complessivo

¹³ Questo concetto sarà meglio esplicitato più avanti, nei prossimi paragrafi.

¹⁴ Se diminuisce lo spazio delle coordinate aumenta quello dei momenti e viceversa nella trasformazione inversa.

¹⁵ Collegando, per esempio, ad esso un altro contenitore vuoto (senza alcun gas) attraverso un tubo collettore ed aprendo il rubinetto di collegamento.

aumenta comunque, anche quando dovesse riguardare solamente l'energia termica. Ritornando al sistema isolato termicamente, quando il gas si espande, a seguito della compressione subita, il calore liberato in fase di compressione viene riassorbito. L'entropia del sistema è anche ora funzione dello spazio e della temperatura come lo era prima della trasformazione. Essa verrà sempre misurata dividendo il calore scambiato Q per la temperatura del sistema T (Q/T). La variazione complessiva di entropia ΔS (durante l'intero processo di compressione ed espansione) è quindi pari a 0 (trasformazione isoentropica), come appunto nelle trasformazioni adiabatiche nei sistemi conservativi, proprio perché il calore non è stato ceduto dal sistema in quanto isolato. Quindi è chiaro che per far variare l'entropia è necessario uno scambio energetico con l'ambiente.^v Inoltre, va precisato che sono le condizioni ambientali a dettare legge nell'individuare il macrostato più probabile. L'uniforme densità di un gas compresso e liquefatto all'interno del suo contenitore (es. una bombola) rappresenta il macrostato più probabile del gas a quelle condizioni pressorie, ma anche l'uniforme densità di un gas non liquefatto all'interno di un altro contenitore a minore pressione ne rappresenta il macrostato più probabile. In entrambi i casi, infatti, le molecole dei due gas si distribuiscono uniformemente in tutto il volume disponibile senza la presenza di nuclei di accumulo preferenziali all'interno di esso. Tuttavia, se i due contenitori venissero collegati osserveremmo un flusso di gas dal contenitore a maggiore pressione a quello a minore pressione fino al raggiungimento dell'equilibrio pressorio. Ciò che ha indotto questa espansione spontanea è stato il maggior

volume disponibile che poteva essere occupato dal gas contenuto nella bombola ad alta pressione.

3.1 - Tre importanti funzioni di stato

Un concetto molto importante in termodinamica è quello di funzione di stato. È un concetto indispensabile che permette di definire scientificamente i fenomeni (trasformazioni) termodinamici medesimi e quantificarne le entità energetiche. È quindi necessario puntualizzare questo concetto e definire tre importanti funzioni di stato come entropia, entalpia ed energia interna che stanno alla base delle leggi della termodinamica.

In analisi matematica, si definisce funzione di stato una funzione la cui variazione tra due punti, detti stati del sistema, dipende solo dal valore delle coordinate di questi ultimi. Le funzioni di stato in termodinamica rappresentano grandezze fisiche la cui variazione nel passare da uno stato iniziale a uno stato finale dipende solamente dalle condizioni assunte da un sistema all'inizio e alla fine di una trasformazione termodinamica, cioè dallo stato iniziale e finale, e non dal particolare percorso seguito durante la trasformazione. In termodinamica, inoltre, le funzioni di stato dipendono dal volume, dalla pressione e dalla temperatura, cioè da quei parametri che caratterizzano le proprietà macroscopiche di un sistema, indipendentemente dalla sua struttura locale. Non ci si sofferma sulla definizione dei tre principi della termodinamica, cosa che ci porterebbe un po' lontani dallo scopo della riflessione qui presentata, ma si vuole comunque definire queste tre importanti grandezze.

L'energia interna (E) di un sistema termodinamico è data dalla somma di tutte le energie, cinetica e potenziale delle particelle del sistema medesimo. Quando si parla di energia cinetica si fa certamente riferimento a tutte e tre le sue componenti (traslazionale, rotazionale e vibrazionale).

L'entropia viene calcolata sommando le quantità di calore scambiate dal sistema in una qualsiasi trasformazione reversibile che vada da A a B, divise rispettivamente per le temperature assolute delle sorgenti con cui si scambia calore e si misura in joule per grado Kelvin. In tutti i processi fisici irreversibili di un sistema isolato, l'entropia, come già osservato, aumenta sempre e tende ad un valore massimo. Quindi è una funzione crescente della probabilità che un sistema si trovi in un determinato stato macroscopico (come descrive l'equazione di Boltzmann). L'entropia motiva il secondo principio della termodinamica in quanto indice di non totale utilizzabilità del calore nelle conversioni energetiche.

L'Entalpia è definita come la somma dell'energia interna e del prodotto pressione per volume ($H = E + P*V$). Procediamo adesso con l'osservare che tra le funzioni di stato prese in considerazione dalla termodinamica (energia interna, entalpia, entropia, energia libera di Gibbs) l'entalpia manifesta in modo specifico l'aspetto entropico dell'energia. Ricordando infatti che:

$$2) \quad \Delta E = Q - L = Q - P*(V_2-V_1) \quad 16$$

¹⁶ Il segno meno risponde ad una convenzione fatta per tener conto del calore assorbito dal sistema (che assume segno positivo) e di quello ceduto (che assume segno negativo). Ma è chiaro che la variazione di energia interna del sistema la ritroviamo sempre sotto forma di somma tra calore e lavoro: $\Delta E = Q + |L|$.

ricaviamo:

$$3) \quad Q = (E_2 + P_2 \cdot V_2) - (E_1 + P_1 \cdot V_1)$$

Ponendo:

$$4) \quad H = E + P \cdot V$$

ed ipotizzando un processo isobarico in cui

$$5) \quad Q = \Delta E + p \cdot \Delta V.$$

Sappiamo che:

$$6) \quad Q = H_2 - H_1 = \Delta H$$

Dalla 6) possiamo anche considerare l'entalpia come il contenuto termico di un sistema di cui possiamo però misurarne solo le variazioni (ΔH).

3.2 - Entropia ed energia libera

In un sistema chiuso, a pressione costante, che subisce una diminuzione di volume per raffreddamento avremo un ΔH (variazione di entalpia) < 0 , cioè una cessione di calore all'ambiente, e un $\Delta S < 0$ in quanto si raggiunge una disposizione più ordinata delle componenti particellari con una riduzione dello spazio delle fasi. In questo caso sappiamo che la trasformazione può essere spontanea alla temperatura T , in cui si trova il sistema, solo se: $\Delta H - T\Delta S < 0$ (secondo la nota relazione dell'*energia libera* G di Gibbs - Helmholtz). In buona sostanza, in questo caso, affinché la trasformazione sia spontanea il sistema deve cedere complessivamente energia all'ambiente. In questo modo il sistema evolve verso il macrostato più probabile. Poiché il calore di un sistema, chiuso o aperto che sia, può essere scambiato solo se attorno al sistema c'è dell'altro spazio oltre a quello occupato dal sistema stesso e dove l'energia può propagarsi, possiamo affermare che una trasformazione è favorita, e quindi anche spontanea^{vi}

se vi è altro spazio che può essere occupato dall'energia e dalla materia del sistema in trasformazione.^{vii} Se in una reazione chimica esoergonica l'energia liberata non avesse spazio dove propagarsi (ipotizziamo il nostro sistema chimico perfettamente isolato nel suo volume intrinseco, cioè nel volume proprio dei suoi reagenti chimici) la reazione non potrebbe avvenire perché il calore resterebbe all'interno degli atomi/molecole delle differenti sostanze reagenti. Nell'esempio del gas liquefatto che si espande notiamo poi che il sistema assorbe calore dall'ambiente nel processo di espansione e così facendo aumenta il proprio disordine interno. In tal caso avremo un $\Delta H > 0$ e un $\Delta S > 0$. A parte osservare che l'espansione di un gas non può avvenire senza avere a disposizione altro spazio da occupare è importante notare anche che l'energia termica assorbita dal gas (ceduta dall'ambiente) si ritrova adesso sotto forma di energia cinetica delle particelle del gas medesimo e distribuita, sotto questa forma, nel maggior volume occupato adesso dal gas. Una riduzione di disordine a carico dell'energia (ceduta dall'ambiente) ha permesso un aumento di disordine a carico del gas (il sistema). Anche in questo caso vale il principio dell'energia libera di Gibbs. La reazione diventa spontanea solo se $\Delta G < 0$. Cioè, solo nel caso in cui l'energia si distribuisca in un volume di spazio maggiore (il maggior volume occupato dal gas a seguito dell'espansione). Il calore assorbito adesso si ritrova sotto forma di maggior energia cinetica posseduta dalle molecole del gas che in tal modo si distribuiscono in un volume maggiore. In senso generale l'ambiente riceve sempre complessivamente (tra entalpia ed entropia) energia. In questo caso, come già osservato, si tratta

di energia cinetica in quanto aumenta l'entropia del sistema. Come è possibile notare si parla di entalpia e di entropia che sono due grandezze termodinamiche che hanno entrambe a che fare con l'energia (termica e cinetica) come infatti dimostrano le loro unità di misura in cui compare sempre il Joule ($\Delta H = \text{KJ/mol}$; $\Delta S = \text{J/}^\circ\text{Kmol}$).

L'energia termica e cinetica sono due forme di energia¹⁷ che richiedono spazio per manifestarsi.^{viii} Dagli esempi che sono stati fatti deduciamo che, se si vuole parlare in maniera completa di disordine di un sistema che subisce una trasformazione è bene che in tale concetto si faccia rientrare anche quello di entalpia¹⁸ e non solo quello di entropia. Le due grandezze termodinamiche entrano in gioco sempre insieme.^{ix} Anche l'energia come la materia subisce un aumento di disordine nelle trasformazioni fisico - chimiche. L'energia termica ceduta da un sistema si disperde infatti nello spazio occupandolo uniformemente. Se dunque si può parlare di disordine, sia in riferimento alla cinetica delle particelle di un sistema fisico sia all'energia da esso posseduta e scambiata, il concetto di entropia travalica il significato classico attribuitogli, inglobando quello di energia libera di Gibbs - Helmholtz. È, infatti, questa funzione termodinamica

¹⁷ Sebbene energia termica ed energia cinetica siano sostanzialmente dei sinonimi, tuttavia, ci si riferisce alla energia termica quando si vuole indicare l'aspetto elettromagnetico della stessa, mentre si parla di energia cinetica in riferimento agli effetti di movimento che essa ha sulle particelle del sistema.

¹⁸ Parliamo soltanto di entalpia se facciamo riferimento a trasformazioni che avvengono a pressione costante. In altre situazioni (come nell'esempio del gas che viene compresso) il calore scambiato deve tenere conto anche del lavoro fatto sul sistema, così come vuole il primo principio della termodinamica: $Q = \Delta E + L$.

che riesce a considerare contemporaneamente sia il disordine energetico del sistema (più direttamente rappresentato dalle variazioni di entalpia) sia quello particellare tipicamente entropico, con manifestazione più prettamente cinetica. È dunque l'energia libera di Gibbs che esprime in modo completo il concetto di entropia totale di un sistema. L'entropia così intesa appare sempre più strettamente correlata, nelle sue variazioni, alla disponibilità di spazio fisico. Un ipotetico sistema privo di spazio, ad eccezione di quello intrinseco occupato fisicamente dal sistema medesimo,¹⁹ non può infatti evolvere non potendo subire trasformazioni termodinamiche di alcun tipo.

4 - Energia ed entropia

Sappiamo che l'energia può subire delle trasformazioni a tutti note. Ad esempio, l'energia potenziale gravitazionale si può facilmente trasformare in energia cinetica, come accade quando un corpo cade. Anche l'energia potenziale chimica (energia interna, energia di legame) può trasformarsi in altre forme di energia come calore e luce. Anche l'energia di un campo elettrico oscillante può trasformarsi in energia elettromagnetica sotto forma di onde radio (radiocomunicazioni). In tutti questi casi si tratta di trasformazioni energetiche nelle quali l'energia passa da uno stato iniziale ad uno stato finale (ad esempio dallo stato di

¹⁹ Si immagini un oggetto con una massa che occupa solo il volume intrinseco dai suoi atomi senza ulteriori spazi reticolari che rappresenta, di per sé, tutto ciò che esiste, una sorta di universo. Questo oggetto non potrà subire trasformazioni.

energia potenziale chimica a quello di energia termica). La quantità di energia trasformata sembra dipendere soltanto dallo stato iniziale e da quello finale della forma potenziale. Ad esempio, se si lascia cadere un oggetto più volte sempre dalla medesima altezza h , riferita ad un piano di riferimento, ma facendolo arrivare, di volta in volta, su piani diversi posti ad altezze minori di h ed infine sul piano di riferimento posto proprio all'altezza h , si osserveranno effetti meccanici differenti sui vari piani d'impatto. Questo perché l'energia cinetica sviluppata è differente e maggiore man mano che i vari dislivelli diventano sempre più vicini ad h . Analogamente l'energia termica scambiata da un medesimo elemento chimico quando si combina con elementi differenti non è la stessa nei vari casi perché dipende dalla differenza tra l'energia potenziale chimica posseduta prima e dopo la formazione del legame che dipende, a sua volta, dall'elemento con il quale avviene il legame. Sembra quindi che l'energia assuma il tipico comportamento di una funzione di stato. Cioè, essa dipende esclusivamente dallo stato iniziale e da quello finale dopo la trasformazione. In effetti è noto che l'energia interna di un sistema fisico-chimico è proprio una funzione di stato. Ma dobbiamo considerare solo l'energia potenziale una funzione di stato oppure in questo concetto possiamo far rientrare anche altre forme di energia? In tutti i casi presi sopra in considerazione l'energia subisce un aumento di disordine evidenziato dal suo distribuirsi in uno spazio molto maggiore: l'energia potenziale chimica si converte, in parte, in energia termica o luminosa e si propaga nello spazio in tutte le direzioni, mentre l'energia potenziale gravitazionale, trasformandosi in energia cinetica, fa sì che il

corpo percorra uno spazio e quindi si manifesta lungo un percorso nel quale è come se si distribuisse. Come abbiamo visto l'energia potenziale gravitazionale, prima che il corpo cada, è confinata nel corpo stesso in relazione alla posizione altimetrica che esso occupa; l'energia potenziale chimica è invece localizzata nei singoli legami chimici, quindi in volumi dello spazio molto ristretti. Dopo la trasformazione l'energia occupa invece tutto lo spazio a disposizione. È evidente che si è verificato un aumento del disordine dell'energia, cioè della sua entropia. A questo punto pare possibile espandere il concetto di entropia anche all'energia oltretutto al sistema vero e proprio. Adattare il concetto di entropia a qualcosa come l'energia, che non possiamo definire sistema fisico in senso classico, può essere teoricamente giustificabile a condizione che si consideri un modello interpretativo che tenga conto della doppia natura ondulatoria e corpuscolare dell'energia elettromagnetica che, quindi, consideri la stessa anche come "particella".²⁰

La relazione 5) ci informa che il calore scambiato corrisponde alla variazione di entalpia, cioè all'energia liberata in seguito al degrado di una forma di energia più complessa (energia potenziale chimica, ad esempio); energia liberata che adesso si trova in uno stato di disordine, cioè in uno stato di maggiore entropia.

Proviamo a chiarire ulteriormente proponendo il seguente modello descrittivo. Consideriamo un sistema (A) che scambia (ad esempio cedendo) una certa quantità di calore ($Q = \Delta H$)

²⁰ L'energia cinetica non ha bisogno di ulteriori giustificazioni teoriche in quanto essa è associata alle particelle costituenti un sistema e del suo "disordine" si occupa già l'entropia classicamente intesa.

con l'ambiente circostante. Consideriamo una frazione di questo calore liberato attraverso una superficie unitaria di una sfera virtuale (Sf.₁) che delimita il sistema. Immaginiamo pure una seconda sfera virtuale (Sf.₂), più grande della prima, ad essa circoscritta. Lo spazio vuoto delimitato dalle due sfere, nell'intercapedine creatasi tra esse, rappresenti per noi un secondo sistema (B).²¹ La frazione di calore (Q_1) ceduto attraverso la superficie unitaria della prima sfera virtuale raggiunge in parte, propagandosi, una porzione di uguale superficie della seconda sfera virtuale, attraversandola. Sia Q_2 tale quantità di calore tale che $Q_1 > Q_2$ a causa della rarefazione subita dall'energia termica all'aumentare della distanza dalla superficie sorgente. La differenza tra il calore ceduto dal sistema A e quello ceduto dal sistema B ($Q_1 - Q_2$) rappresenta il calore virtualmente assorbito dal sistema B e questo ci suggerisce l'ipotesi di estendere il teorema di Clausius al caso in questione, teorizzando una forma di lavoro virtuale svolto dal sistema B. Teorema che, nel caso di 2 sfere

²¹ Lo spazio vuoto compreso tra la sfera di raggio minore e quella di raggio maggiore delimita un volume che vogliamo considerare perfettamente vuoto, privo cioè di componenti materiali come, ad esempio, molecole di gas. Questo spazio sebbene vuoto per quanto riguarda la materia risulta permeato dall'energia termica che lo attraversa, rilasciata dalla superficie della sfera più piccola. Essendo comunque l'energia l'alter ego della materia, possiamo dire che questo volume di spazio proprio vuoto non lo è. Da questo punto di vista acquista le caratteristiche di sistema, energetico e non materiale, ma pur sempre di sistema fisico; tenuto conto, proprio appunto, della sua doppia natura corpuscolare - ondulatoria.

concentriche,²² come in quello considerato, può essere espresso da:

$$\sum_{k=1}^2 \frac{Q_k}{T_k} = 0$$

Se invece consideriamo il calore che viene scambiato tra infinite sfere concentriche integrando su un ciclo completo avremo:

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0$$

Ma l'integrale tra le due sfere concentriche del calore scambiato lo possiamo paragonare all'integrale tra due stati termodinamici (C e D) di una trasformazione reversibile che viene considerato per definizione come variazione di entropia:

$$\int_C^D \frac{dQ}{T} = S_D - S_C = \Delta S$$

Quindi la variazione di entropia appare non soltanto come calore scambiato dal sistema ma anche come una forma di entropia dell'energia; energia che costituisce una sorta di sistema materialmente vuoto.

L'energia di legame sarebbe quindi una forma di energia molto concentrata e ordinata perché incapsulata nel minimo volume molecolare. Analogamente l'energia associata ad un campo gravitazionale o elettrico. Nel primo caso risulta concentrata in una precisa distanza dal centro gravitazionale, nel secondo è invece concentrata nello specifico quantitativo di carica accumulata in un punto dello spazio.

²² Le due sfere concentriche (dalle quali si irradia il calore) rappresentano due stati (C e D) in cui si trova il sistema energia considerato, prima e dopo la trasformazione.

5 - Conclusioni

L'energia libera di Gibbs - Helmholtz assume quindi non soltanto il consueto significato di energia utile, cioè in grado di essere utilizzata per svolgere un lavoro utile, ma anche quello di un indicatore del complessivo aumento del disordine dell'energia - materia del sistema. Cioè, bisogna considerare l'energia libera di Gibbs come la variazione dell'entropia totale che si verifica durante la trasformazione. Cioè, ancora, l'insieme del disordine cinetico molecolare e del disordine energetico generato dal calore scambiato (entropia dell'energia). Calore che pertanto non rimane nella forma di contenuto termico incorporato al sistema (entalpia H) ma che si trasforma in entalpia liberata²³ cioè, in forma elettromagnetica (e che può essere misurata come ΔH). Il calore liberato (o assorbito) si configura come una condizione di maggiore (o minore) disordine in cui si viene a trovare l'energia, prima legata alle particelle che compongono il sistema. Quindi l'entropia totale del sistema si avvale di entrambi questi contributi ed è per questo che la grandezza termodinamica più idonea a descriverla è appunto l'energia di Gibbs. Diversamente, il concetto che il macrostato più probabile sia quello con un numero maggiore di microstati e quindi quello con un maggior disordine particellare (entropia in senso stretto) non può essere sempre verificato. In alcuni casi si cadrebbe in contraddizione quando si considerano eventi che determinano una riduzione di entropia ma che comunque raggiungono il macrostato più probabile.^x In altre

²³ Nei processi endotermici il calore viene assorbito dal sistema, venendone da esso incorporato.

parole, se il macrostato più probabile deve essere quello con un numero maggiore di microstati allora un gas che subisce un raffreddamento a pressione costante non potrebbe avere un volume minore, dove il numero di microstati dello spazio delle fasi è minore, perché questo non potrebbe essere il macrostato più probabile. Il concetto di disordine entropico deve quindi, necessariamente, considerare anche il disordine energetico, preso meglio in considerazione dalla grandezza termodinamica entalpia.^{xi} E quando si parla di macrostato più probabile bisogna intenderlo anche in riferimento al calore scambiato.^{xii} Siamo praticamente indotti a considerare un contributo al numero complessivo di microstati che possa essere offerto anche da una sorta di "spazio delle fasi dell'energia".^{xiii} Se l'energia termica viene ceduta dal sistema ($\Delta H < 0$) il numero di microstati dell'energia aumenta. Se l'energia termica viene assorbita ($\Delta H > 0$) il numero di microstati dell'energia diminuisce. Nel primo caso l'entropia particellare (entropia in senso stretto) del sistema diminuisce, mentre nel secondo caso aumenta.

La disponibilità di spazio da occupare sembra quindi essere strettamente necessaria per permettere un reale aumento di entropia del sistema. Dove andrebbe infatti a propagarsi il calore ceduto dal sistema se non esistesse uno spazio letteralmente infinito dove propagarsi?²⁴ Da questo punto di

²⁴ O da dove proverrebbe il calore nelle reazioni endotermiche se non esistesse uno spazio esterno (ambiente) al sistema medesimo?

vista l'entalpia (o meglio, la sua variazione ΔH) si configura come un aspetto complementare del "disordine" complessivo e cioè dell'entropia totale.

La semplificazione (cioè, la tendenza al disordine) dei sistemi dipende dalla possibilità che hanno di disgregarsi che dipende, a sua volta, dalla disponibilità di spazio aggiuntivo dove collocare i frammenti (anche i fotoni). I sistemi complessi (da una molecola ad un macro-corpo qualsiasi) hanno quindi tutti la tendenza a semplificarsi perché lo spazio nell'universo non manca, anzi aumenta molto velocemente (espansione dell'universo). La genesi continua dello Spazio - Tempo è la causa dei processi entropici che determina il verso con il quale scorre il tempo (dal passato al futuro tramite il presente, e non viceversa). L'invecchiamento, l'evoluzione dei viventi, la trasformazione delle rocce in terreno fertile, la nascita, la morte, ecc. sono eventi che non possono essere arrestati nel loro divenire ed invertiti nella loro direzione temporale, proprio a causa dell'entropia. A causa della disponibilità crescente di spazio.

NOTE

ⁱ Il macrostato di un sistema costituito, ad esempio, da un gas è identificabile con i suoi parametri: pressione, temperatura e volume. Il microstato è invece descritto dalla posizione e dalla velocità delle molecole che lo costituiscono. Si dice poi macrostato ogni possibile configurazione di un sistema fisico rilevabile con strumenti macroscopici, e ad ognuno di essi corrisponde un numero (generalmente molto alto) di microstati. Consideriamo per semplificazione un gas costituito da $N = 3$ molecole. Immaginiamo una scatola suddivisa in due scomparti tramite un setto. Dovendo disporre in essa le tre molecole abbiamo differenti possibili combinazioni con cui possiamo collocarle. Se $N = 3$ i modi per poterle disporre sono otto. Infatti:

	A, B, C	C	A, B
B, C	A	A	B, C
A, C	B	B	A, C
A, B	C	A, B, C	

Ogni combinazione delle molecole prende il nome di microstato. Se A, B, C, ecc... sono molecole identiche, allora, una osservazione dall'esterno del sistema non ci permetterà di distinguerle l'una dall'altra. In tal modo, come evidenzia l'esempio visto sopra, tutti e tre i microstati che contengono due molecole a sinistra ed una a destra risultano indistinguibili, e rappresentano perciò lo stesso macrostato. La pressione di un gas, ad esempio, è data dagli urti delle molecole contro le pareti del recipiente e non ha importanza quale particolare molecola abbia urtato la parete. Se in un certo istante si sono verificati due urti di due molecole differenti, che chiamiamo A e B e che hanno la stessa velocità, sulle pareti C e D rispettivamente, cioè A urta C e B urta D, oppure nella combinazione inversa (A urta D e B urta C) non cambia nulla. La pressione esercitata dal gas sulle pareti del contenitore rimane invariata.

ⁱⁱ Cioè, verso la configurazione microscopica più probabile. Consideriamo un altro esempio numerico. Supponiamo di dover collocare sei palline tutte uguali all'interno di una scatola suddivisa in due scomparti. Le combinazioni con cui possiamo disporre le palline sono diverse. Ad esempio, possiamo metterne una nello scompartimento di sinistra e le altre cinque a destra, o viceversa, o anche sei da un lato e nessuna dall'altro, o qualunque altra possibilità ci venga in mente. La tabella che segue considera tutte le combinazioni possibili.

n = 6		
Sinistra (A)	Destra (n-A)	N = C _{n,A}
0	6	1
1	5	6
2	4	15
3	3	20
4	2	15
5	1	6
6	0	1

Si osserva chiaramente che il maggior numero di combinazioni possibili corrisponde al caso in cui le palline sono suddivise esattamente a metà nei due scomparti, tre a sinistra e tre a destra.

Nelle situazioni con più palline notiamo che:

- i macrostati in cui le palline sono divise a metà nei due scomparti sono quelli più probabili;

- la differenza tra il caso in cui le palline sono divise a metà e quello in cui si ha una sola pallina in uno dei due scomparti aumenta all'aumentare del numero delle palline disponibili.

Più alto è il numero di palline e più accentuata è questa tendenza. Nel caso di un gas, con un numero di molecole dell'ordine di grandezza del numero di Avogadro, lo scarto tra il macrostato più probabile e quello in cui si ha una sola molecola a destra o a sinistra è enorme. Quest'ultimo caso diventa così poco probabile che di fatto non si verifica mai.

iii Il numero di microstati non dipende soltanto dal numero di molecole che compongono il gas ma anche dalla loro energia cinetica. Inoltre, il loro numero non dipende solo dallo spazio fisico disponibile per le molecole ma dall'intero spazio delle fasi accessibile al sistema, ossia anche dallo spazio degli impulsi. Tuttavia, le molecole, in generale, potranno occupare un volume maggiore quando aumenta l'energia cinetica che possiedono a condizione che dispongano di altro spazio in grado di essere occupato; quindi, quando il volume fisico (delle coordinate) può aumentare liberamente. In tal caso aumenta anche il numero di possibili posizioni occupate dalle molecole medesime e l'intero spazio delle fasi accessibile. Se invece diminuisce la loro energia cinetica diminuirà di conseguenza anche il numero complessivo delle posizioni occupabili. Se però consideriamo un gas chiuso in un cilindro, dotato di pistone mobile, che funziona da termos (quindi un sistema isolato solo

termicamente), un aumento della pressione sul gas ottenuto spingendo il pistone ne ridurrà il volume ma questo non determinerà una diminuzione di entropia ma al contrario un suo aumento dato che essa dipende dal volume dell'ensemble statistico nello spazio delle fasi (individuato dalle coordinate e dai momenti coniugati) e non soltanto dal volume occupato nello spazio delle coordinate. In altri termini potremmo dire che l'insieme di Gibbs si arricchisce di ulteriori stati verificandosi un aumento della densità di probabilità: $\rho(p, q, t)$, dove (p, q) è un'abbreviazione per $(q_1 \dots q_{n_v} p_1 \dots p_n)$, definita in modo tale che misuri il numero di punti rappresentativi che al tempo t sono contenuti nel volume infinitesimo $(dq_1 \dots dq_{n_v} dp_1 \dots dp_n)$ centrato intorno al punto $(q_1 \dots q_{n_v} p_1 \dots p_n)$. Lo spazio delle coordinate diminuisce ma aumenta però lo spazio degli impulsi perché aumenta la velocità quadratica media delle particelle in quanto l'energia meccanica fornita tramite pistone ha fatto aumentare l'energia cinetica complessiva delle stesse. Nel caso di un sistema chiuso il calore può abbandonare il sistema medesimo riducendo lo spazio delle velocità e conseguentemente quello delle coordinate. Quindi la sua entropia diminuisce. Se il sistema chiuso assorbe calore aumenta l'energia cinetica media delle sue particelle e, quindi, il volume delle coordinate comincerà ad aumentare prima ancora che quello delle velocità. Se però il volume fosse bloccato dall'esterno accadrà il contrario: aumenterà inizialmente lo spazio delle velocità in modo tale da ottenere un aumento temporaneo di entropia del sistema. Ma visto che il sistema è chiuso e non isolato la cessione di calore all'ambiente riporterà l'entropia totale al valore precedente.

^{iv}L'entropia configurazionale deriva dalla presenza nel cristallo di una serie di difetti che ne influenzano, peraltro, le proprietà fisico - chimiche (resistenza meccanica, la plasticità, la conduttività elettrica e la reattività chimica, ecc.). I colori di molte pietre preziose sono dovuti alla presenza di impurezze atomiche nelle strutture cristalline. In un cristallo perfetto tutti gli atomi occuperebbero le corrette posizioni reticolari nella struttura cristallina. Un tale cristallo perfetto potrebbe esistere solo allo zero assoluto (0 K). Al di sopra di tale temperatura tutti i cristalli risultano "imperfetti". Tutti i solidi manifestano una tendenza termodinamica ad acquisire difetti, introducendo elementi di disordine in una struttura altrimenti perfetta e, quindi, ne aumentano l'entropia. Introdurre un difetto nel reticolo cristallino è un evento che ha una certa probabilità di verificarsi e quindi si verifica. L'energia libera di Gibbs di un solido che contiene difetti aumenta per contributi ricevuti dall'entalpia e dall'entropia del campione. Essendo l'entropia una misura del disordine del sistema, e

dato che qualunque solido in cui alcuni degli atomi non occupano i loro siti reticolari possiede entropia superiore a quella di un cristallo perfetto, ne consegue che la presenza dei difetti contribuisce con un termine negativo all'energia libera di Gibbs. La formazione dei difetti è in generale un processo endotermico (nel qual caso H risulta più elevata in presenza dei difetti), ma poiché $T > 0$, l'energia libera di Gibbs avrà un minimo a concentrazione dei difetti diversa da zero e la loro formazione sarà spontanea. Inoltre, al crescere della temperatura, il minimo di G si sposta verso concentrazioni superiori di difetti. Un esempio di difetto di un solido cristallino è dato da un centro cromatico, costituito da un elettrone situato in un vuoto anionico. Il colore si manifesta grazie all'eccitazione dell'elettrone nel contesto localizzato degli ioni che lo circondano, e i suoi livelli energetici quantizzati rassomigliano a quelli di un elettrone racchiuso in una scatola sferica.

^v L'integrale da A a B lungo una qualsiasi trasformazione reversibile viene considerato, per definizione, come variazione di entropia denotata con la lettera S : $\int_A^B \frac{dQ}{T} = S_B - S_A = \Delta S$. Se però la temperatura è costante indipendentemente dallo scambio di calore nel corso della trasformazione possiamo affidarci alla formula semplificata: $\Delta S = \frac{Q}{T}$. La variazione di entropia è quindi sempre associata ad uno scambio di calore del sistema con l'ambiente. Il maggiore o minore disordine acquisito dal sistema ne è una diretta conseguenza. A conferma di ciò si noti come, nell'esempio del sistema isolato che viene compresso per il lavoro esercitato su di esso dall'ambiente, nel momento in cui il sistema torna ad espandersi lo stesso compie lavoro sull'ambiente che (in un gas perfetto) equivale al lavoro subito. In questo caso, non verificandosi scambi di calore con l'ambiente, il bilancio entropico risulta, come già detto, in parità.

^{vi} In una trasformazione adiabatica, nella quale il calore scambiato con l'ambiente esterno è nullo ($Q = 0$) e il sistema non è espandibile o comprimibile, la spontaneità della stessa dipende dalla eterogeneità densimetrica del sistema considerato (vedi nota n.8). Vale a dire dal non raggiunto equilibrio macrostatico del sistema. Cioè, ancora, se il sistema presenta disuniforme distribuzione di materia ed energia da un punto all'altro di esso. In tal caso si possono verificare trasformazioni adiabatiche che complessivamente comportano un bilancio in pareggio del calore scambiato all'interno del sistema ed il raggiungimento di un equilibrio finale per quanto riguarda la densità delle componenti particellari.

vii Nelle trasformazioni endoergoniche si assiste all'assorbimento di energia da parte del sistema che subisce la trasformazione. In questi casi le trasformazioni sono spontanee solo se l'aumento di entropia subito dal sistema, quindi il suo TΔS (della equazione di Gibbs - Helmholtz), è > 0 e $>$ di ΔH . Solo così, infatti, può aversi un $\Delta G < 0$. Diversamente, la trasformazione, alla temperatura T, non avverrà. Si può osservare come la spontaneità della trasformazione (indicata dal suo ΔG) è sempre legata alla maggiore disponibilità di spazio dove le particelle del sistema, adesso dotate di maggiore energia cinetica, possono muoversi.

viii Ad esempio, l'energia cinetica fa muovere un corpo e questi per muoversi ha bisogno di spazio. Ad un corpo che si muove viene infatti associata una energia cinetica. Il calore si propaga da una sorgente in ogni direzione e per far questo ha bisogno di spazio per farlo. Ci riscaldiamo al sole grazie al fatto che il calore ha attraversato lo spazio che separa noi dalla nostra stella. L'energia chimica di legame non ha bisogno di spazio per manifestarsi. Noi sappiamo però che c'è perché si libera sotto forma di calore o luce nel momento delle reazioni chimiche. L'energia potenziale gravitazionale non ha bisogno di spazio per manifestarsi. In ogni momento e posizione assunta all'interno di un campo gravitazionale siamo sottoposti ad una forza che ci tira verso il centro di massa del corpo attrattivo. Solo quando precipitiamo in un campo gravitazionale l'energia gravitazionale si manifesta, ma sotto forma di energia cinetica che appunto ha bisogno di spazio per manifestarsi.

ixFanno eccezione alla regola le trasformazioni adiabatiche. Tuttavia, esse rappresentano situazioni di non equilibrio di un sistema isolato. Un sistema isolato può scambiare solo lavoro con l'ambiente esterno e ciò equivale alla variazione della sua energia interna U, così come vuole il primo principio della termodinamica: $\Delta U = -W$. Quindi il sistema, se è espandibile e/o comprimibile, può svolgere un lavoro sull'ambiente esterno o subirlo. In questi casi si assiste ad una variazione contemporanea di tutte e tre le variabili: P, V e T. Se il sistema non è espandibile o comprimibile, come ad esempio un termos, le variazioni adiabatiche interne possono rappresentare solo fasi di instabilità iniziale del sistema stesso. I sistemi perfettamente isolati sono realtà piuttosto particolari e difficili da realizzare. È infatti richiesto un certo sforzo tecnologico per impedire che, nel tempo, si verifichi anche solo un piccolo scambio di calore.

^x Potrebbe essere questo il caso di un sistema rappresentato da un gas che si raffredda a pressione costante, riducendo il proprio volume. In questo esempio se consideriamo il macrostato finale, in cui si ritrova il sistema strettamente considerato, esso è caratterizzato da un minor disordine complessivo corrispondente ad un numero minore di microstati. Tuttavia, tale macrostato finale è certamente quello più probabile. È evidente che i microstati di equilibrio sono poco numerosi perché non è stata considerata l'entropia dell'energia acquisita con gli scambi termici durante la trasformazione. Prendendo in considerazione tale disordine quello complessivo cresce di molto e tutto rientra nella logica che vede favoriti i processi in cui l'entropia aumenta.

^{xi} L'entalpia associata ad un sistema chimico-fisico rappresenta il contenuto termico del sistema medesimo, cioè una forma di energia "ordinata" intrappolata nel sistema. La variazione di entalpia subita dal sistema (calore scambiato) rappresenta invece una forma di energia "disordinata" che occupa lo spazio circostante il sistema.

^{xii} Così in una reazione esotermica il macrostato più probabile viene raggiunto con una diminuzione del contenuto termico di un sistema (la sua entalpia) ed il calore ceduto occuperà un maggior volume di spazio. In una reazione endotermica il macrostato più probabile verrà raggiunto con un aumento del contenuto termico del sistema, ma ciò farà aumentare la sua entropia che causerà una maggiore distribuzione spaziale delle componenti elementari del sistema medesimo (il calore si converte in energia cinetica e quindi disordine). Analogo discorso si può fare nel caso in cui ad essere emesso o assorbito non sia il calore ma la luce come nelle reazioni fotochimiche (bioluminescenza, fotosintesi, ecc.).

^{xiii} Bisognerebbe, insomma, considerare per l'energia un aumento dello spazio delle coordinate, a scapito di quello delle velocità delle componenti particellari del sistema, quando l'energia termica viene liberata dal sistema ed un processo inverso quando l'energia viene assorbita dal sistema. In quest'ultimo caso essa contribuisce ad aumentare l'energia cinetica del sistema medesimo e quindi la ritroviamo come contributo dello spazio delle velocità delle sue componenti, cosa che ne fa aumentare il numero dei microstati e quindi l'entropia. L'emissione di energia da parte del sistema comporta invece una riduzione dello spazio delle velocità delle sue componenti e una conseguente riduzione dei microstati e quindi dell'entropia.

Bibliografia

Halliday, D et Alii. (2009). *Fondamenti di fisica*. Bologna: Zanichelli.

L. Gratton, Il secondo principio della termodinamica e la cosmologia, *La Fisica nella Scuola*, 14 (1981)

S. Bergia, L'apparente contrasto tra la seconda legge della termodinamica e la generazione d'ordine nell'universo in espansione, *Ulisse* (<http://ulisse.sissa.it>), SISSA – Trieste (1997)

Silvestroni, P. (1980). *Fondamenti di Chimica*. Roma: Veschi

Sitografia

<http://pcfarina.eng.unipr.it/dispense01/notaro130901/notaro130901.htm>

<https://digilander.libero.it/steve.little/Articoli/Bergia-1997.pdf>

<https://it.wikipedia.org/wiki/Diamante#:~:text=I%20diamanti%20hanno%20origine%20nel,i%20150%20e%20i%20225%20km.>

https://elearning.unito.it/dstf/pluginfile.php/74082/mod_resource/content/2/2%20primo%20principio.pdf

<https://www.chimica-online.it/download/grafite.htm>

<https://www.chimica-online.it/fisica/compressione-ed-espansione-adiabatica.htm>

<https://www.youmath.it/lezioni/fisica/termodinamica/3616-entropia-variazione-di-entropia.html>

<https://www.youmath.it/lezioni/fisica/termodinamica/3617-teorema-di-clausius.html>

<https://www.roma1.infn.it/~sciortif/didattica/FISICATEORICA/FISICATEORICA/postulatistatmech.pdf>

