

# Entropia: misura del disordine? ...o della dispersione di energia?!

Fabio Marchetti,\* Claudio Pettinari, Corrado Di Nicola, Riccardo Pettinari

Università degli Studi di Camerino, Dipartimento di Scienze Chimiche, Via S. Agostino n 1, 62032 Camerino (MC)  
fabio.marchetti@unicam.it

**Riassunto:** *l'usuale e diffusa associazione dell'entropia in un processo spontaneo come misura del crescente disordine dovrebbe essere sostituita da una nuova, semplice spiegazione dell'entropia come misura del grado di dispersione dell'energia ad una data temperatura.*

**Abstract:** *the widespread usual association of entropy in a spontaneous process as a measure of increasing disorder should be discarded in favour of a new, simple vision of entropy as a measure of energy dispersal at a given temperature.*

## Entropia e disordine

...il professore entra nella classe, fa l'appello, segna gli assenti, poi esordisce: "Ragazzi! Oggi vi parlerò di una nuova funzione termodinamica, detta ENTROPIA." ...brusio sommesso tra gli studenti, uno parlotta col compagno di banco e bisbiglia "ENTRO...che?". Il professore riprende il discorso "...nell'universo, e quindi anche sulla terra dove noi viviamo, accadono molti fenomeni spontanei, che possono essere studiati dall'uomo attraverso le leggi fondamentali della termodinamica che ci permettono di capire e prevedere la direzione verso cui gli eventi evolvono spontaneamente. La termodinamica, che abbiamo introdotto nelle precedenti lezioni, ci permette infatti di misurare e quantificare gli scambi di calore e lavoro, cioè di energia sotto differenti forme, tra un sistema termodinamico e l'ambiente che lo circonda. Ma non solo! La termodinamica viene in nostro aiuto anche nel prevedere lo stato finale di un processo che avviene in un sistema lasciato a sé dopo uno scambio di calore o lavoro con l'ambiente. In particolare ci permette di comprendere perché, ad esempio, un gas tende sempre ad occupare tutto lo spazio a sua disposizione, e non a concentrarsi in una piccola porzione del volume a sua disposizione, ed anche perché due gas differenti, se possono, tendono sempre a mescolarsi, e non viceversa (avete forse mai visto due gas che si separano spontaneamente?) ... e così anche per molti altri fenomeni spontanei che avvengono in natura. Alcuni eminenti scienziati tra la metà e la fine del 1800 hanno infatti ideato e proposto una funzione di stato termodinamica alla quale hanno assegnato il nome di ENTROPIA, che misura il grado di disordine di un sistema. Un assioma fondamentale, la seconda legge della termodinamica, dice appunto che ogni processo spontaneo avviene nella direzione di un aumento di entropia, e che l'entropia dell'universo è in continuo aumento, cioè l'universo tende ad essere sempre più disordinato". ...gli studenti sono ammutoliti al sentire questa previsione "catastrofica" del futuro... "...considerate ad esempio un mazzo di carte nuovo, aprite il cellophane che lo racchiude e troverete le carte perfettamente ordinate dalla produzione. Ora mescolatele un po' di volte e noterete che il mescolamento ha disordinato le carte che non saranno più in sequenza, cioè si è andati spontaneamente verso un maggior disordine. Potete provare quanto volete, ma mescolando tutto assieme non riuscirete mai a rimetterle perfettamente in ordine, perché in tutti i processi il disordine aumenta sempre!" Il professore continua: "...vi faccio un altro esempio della validità di questa legge: pensate alla vostra cameretta, essa diventerà sempre più disordinata, a meno che voi, o più probabilmente vostra madre, non cercherà di ridare un po' di ordine a tutte le vostre cose, libri, giornali, CD, DVD, vestiti e così via." ...molti studenti si guardano a vicenda, sorridono e muovono il capo in segno di assenso. "in effetti - continua il professore - noi possiamo limitare questa tendenza ineluttabile verso un maggior grado di disordine soltanto al costo di un lavoro ma nel fare ciò, dobbiamo fare un grosso sforzo, che richiede energia, e questa energia la prendiamo dall'ambiente, sotto forma di alimenti. Ma questa è una faccenda molto dispendiosa, che crea a sua volta ulteriore disordine nell'ambiente che ci circonda. Quindi il cerchio si chiude e di nuovo abbiamo aumentato il disordine, cioè l'entropia è aumentata!"

In questo breve paragrafo introduttivo abbiamo cercato di ricreare idealmente (naturalmente in modo molto semplificato, non ce ne vogliano i professori delle scuole superiori...) una tipica lezione introduttiva sul concetto di entropia. E allora? Cosa c'è di strano? C'è forse qualcosa che non va? Sì, in effetti c'è qualcosa, anzi più di una cosa, che "non va"! E in questo articolo cercheremo di spiegarlo (i professori stiano tranquilli, il qualcosa che non va è essenzialmente nelle definizioni riportate nei testi scolastici, la colpa quindi non è loro...ma in fondo la colpa non è neanche degli editori e degli stessi autori dei testi scolastici, come vedremo in seguito).

## Qualcosa non va...nella definizione dell'entropia

Bene, iniziamo col dire subito che la classica definizione di entropia, quale funzione di stato termodinamica che misura il grado di disordine di un sistema, **NON** è corretta!

## Entropia: misura del disordine?...o della dispersione di energia?!

Infatti in questa definizione c'è qualcosa che non va: il “**disordine**”! Ma, voi replicherete, il disordine è un concetto molto usato nella definizione di entropia. Migliaia di testi, italiani e stranieri, per studenti delle scuole e anche per quelli dell'università, riportano (praticamente dagli inizi del 1900...) questa classica associazione: maggiore entropia = maggiore disordine. Ma essa, pur se utilizzata con il lodevole obiettivo di semplificare e visualizzare il concetto di entropia attraverso semplici analogie anche con oggetti macroscopici o situazioni che attengono al mondo macroscopico, può però generare molte perplessità e addirittura misconcezioni. [1]

La termodinamica, ed in particolare l'entropia, sono da sempre argomenti considerati tra i più ostici dagli studenti, sia per l'elevato formalismo matematico, sia per l'uso di termini creati ad hoc (processo adiabatico, esoergonico, endoergonico, sistema isolato, chiuso e aperto, entalpia, energia libera, entropia appunto, ecc.) ma anche di termini di uso corrente con un significato a volte sottilmente differente (processo reversibile, irreversibile, spontaneo, non spontaneo). [2] La scienza progredisce anche nel suo linguaggio e negli approcci didattici che vengono di volta in volta modificati per meglio adattare i concetti scientifici al contesto sociale moderno. Il dibattito epistemologico su tali aspetti è sempre molto vivo, basti considerare come esempio l'evoluzione del concetto di equilibrio chimico nel corso dei ultimi due secoli [3] e l'accesa diatriba sull'uso del Principio di Le Chatelier. [4]

L'entropia è un tipico esempio di concetto per il quale l'approccio didattico preferito è stato spesso basato più sull'apprendimento delle procedure di calcolo del  $\Delta S$  in differenti contesti e processi, che sul suo profondo significato. “Non preoccuparti di capire cos'è l'entropia, piuttosto preoccupati di imparare a calcolarne la variazione” era la tipica risposta del professore allo studente perplesso sul significato dell'entropia. [5]

È però da tempo che eminenti scienziati hanno evidenziato, a suon di pubblicazioni su riviste specializzate, [6] i difetti insiti nel fuorviante uso del concetto di entropia come “misura del disordine”. Tra essi, in particolare il Prof. Harvey S. Leff ed il Prof. Frank L. Lambert stanno da diversi anni conducendo una loro personale battaglia contro l'uso, soprattutto in didattica delle scienze, del concetto di disordine associato ad un incremento dell'entropia e molti loro lavori apparsi su famose riviste di didattica della chimica ne sono una esemplare testimonianza. [7] Lambert ha anche allestito un sito web [8] in cui sono riportati tutti i suoi articoli su questa tematica. Ma tant'è, le abitudini sono dure a morire, e solo nelle ultime edizioni di famosi testi universitari anglosassoni di Chimica Generale e Chimica Fisica le cose stanno finalmente iniziando a cambiare. [9] Qui in Italia il disordine, come spiegazione del significato di entropia e come “driving force” di tutti i processi spontanei appare, ancora praticamente in tutte le edizioni dei testi scolastici ed universitari di chimica, siano essi di autori italiani o traduzioni di autori stranieri (in questo caso perché sono traduzioni di edizioni precedenti, in cui il concetto di disordine era ancora ampiamente utilizzato).

### **Alcuni esempi in cui il concetto di disordine è fuorviante**

Per rafforzare quanto finora detto, riportiamo di seguito alcuni esempi di sistemi che evolvono verso un particolare stato finale, la cui previsione sarebbe errata se venisse applicato l'abituale descrittore “entropia = disordine”.

**(a)** preparate un bicchiere contenente acqua e ghiaccio tritato galleggiante e un altro bicchiere con sola acqua liquida. Mostrate agli allievi i due sistemi e chiedete loro qual è quello più disordinato. [7a,b,d ] Noi abbiamo provato questo semplice esperimento con moltissimi studenti universitari, che quindi dovrebbero essere già “allenati” ai concetti di termodinamica attraverso vari esami di Chimica Fisica del corso di laurea triennale in Chimica. Ebbene molti (un buon 50%) ci hanno risposto che “il sistema più disordinato è quello eterogeneo con acqua e ghiaccio tritato”! Essi hanno cioè applicato la loro concezione di disordine legata ad oggetti macroscopici (...gli altri, applicando una visione microscopica, hanno intravisto un maggior disordine nel liquido omogeneo, piuttosto che nel sistema eterogeneo di liquido e solido). Poi, quando abbiamo chiesto di ricordare l'enunciato della seconda legge della termodinamica, tutti hanno risposto che “l'entropia dell'universo aumenta”. Abbiamo poi chiesto loro di definire cosa è l'entropia e tutti hanno risposto “una misura del disordine” e quindi la seconda legge afferma che “l'entropia dell'universo aumenta in tutti i processi spontanei”. Quando infine si richiede ai ragazzi di prevedere lo stato finale verso cui evolve spontaneamente il predetto sistema eterogeneo di acqua e ghiaccio, se lasciato a se stesso a temperatura ambiente, applicando la loro precedente definizione della seconda legge della termodinamica....sconcerto e confusione!

Il sistema più disordinato evolverà spontaneamente verso uno stato più ordinato (secondo la loro percezione macroscopica di ordine e disordine)? Per molti ragazzi (anche a livello universitario) un sistema eterogeneo di parti macroscopiche con dimensioni irregolari di solido mescolate con un liquido, è una situazione altamente disordinata. Ma naturalmente a temperature superiori a quella di solidificazione del ghiaccio il sistema eterogeneo contenuto nel bicchiere tenderà a poco a poco a trasformarsi spontaneamente in un liquido omogeneo e trasparente (una situazione per molti più ordinata!). Per uno studente al quale è stato insegnato che le trasformazioni spontanee avvengono sempre con un aumento dell'entropia (e quindi del disordine) tutto ciò può creare notevole perplessità.

**(b)** se provate ad aggiungere acqua ad una bottiglia riempita per metà di un olio vegetale, scuotendo la bottiglia con forza in modo da formare inizialmente una emulsione, questo sistema può a buon diritto essere considerato molto disordinato, ma poi, a poco a poco, i due liquidi tenderanno progressivamente a separarsi formando due strati ben visibili, con l'acqua più densa al di sotto dello strato di olio meno denso, quindi una situazione finale chiaramente più ordinata. Di nuovo gli allievi osservano il passaggio spontaneo di un sistema da uno stato disordinato ad uno più ordina-

to! Di nuovo il binomio “entropia = disordine” sembra non riuscire a fornire un valido criterio per prevedere l’evoluzione spontanea di un sistema. [7d,10]

(c) proponete infine la seguente situazione: chiedete agli allievi di immaginare due contenitori uguali contenenti ciascuno una mole di gas elio e una di gas kripto a temperatura ambiente. [7d] Chiedete quindi loro di prevedere quale dei due sistemi abbia una entropia maggiore. Abbiamo potuto constatare che diversi ragazzi prevedono un valore di entropia uguale per entrambi i sistemi. Facendo allora notare che gli atomi di elio, essendo più leggeri, si muovono molto più velocemente rispetto a quelli di kripto, più pesanti, nelle stesse condizioni di temperatura, tutti gli studenti sono d’accordo nell’assegnare una entropia maggiore al sistema del gas elio. Infatti, ragionando in funzione del maggiore disordine nella posizione delle particelle, si può prevedere una maggiore entropia per una mole di elio rispetto ad una mole di kripto, poste alla stessa temperatura. Ma ancora una volta la risposta è errata: l’elio presenta un’entropia molare standard di  $126.15 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ , contro un valore di  $164.08 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  per quella del kripto.[11]

Ora se volete, prima di procedere nella lettura, provate idealmente voi stessi, usando ancora il binomio entropiadisordine, a spiegare all’allievo, disorientato e confuso di fronte a tali evidenze sperimentali, che i processi osservati non contraddicono la seconda legge della termodinamica!

Ma se sono così tante le contraddizioni, [12] come mai si fa sempre riferimento al concetto di entropia correlandolo alla tendenza verso un maggior disordine da parte di un qualsivoglia sistema? Chi ha introdotto per primo questa misconcezione? Chi è il “colpevole” del “peccato originale”?

### Origine storica dell’uso del disordine nella descrizione dell’entropia

Nel lontano 1865 Clausius introdusse il concetto di entropia. I suoi studi erano chiaramente influenzati dai precedenti lavori di Carnot, per il quale era chiaro che la causa di ogni processo e moto era il calore “Everyone knows that heat can be the cause of movement and that it also has a large motive force” (traduzione: “*tutti sappiamo che il calore può essere la causa del movimento e che esso è anche una grande forza propulsiva*”). [5] Clausius sapeva che il calore poteva agire sui corpi sovrastando la coesione tra le parti costitutive dei corpi (“constitutive parts of bodies” cioè tra le molecole, anche se egli non parlò mai di molecole), ed essere quindi la causa della “disgregazione” dei corpi stessi con conseguente trasformazione di fase (fusione o ebollizione).[5] Egli definì l’azione del calore sui corpi come una tendenza ad aumentarne la disgregazione (“the heat tends to increase its disgregation”), e propose che ogni stato di un corpo (oggi diremmo “di un sistema”) poteva essere caratterizzato da un valore di disgregazione (“disgregation value”). Clausius introdusse così una nuova funzione di stato termodinamica, corrispondente ad un quoziente per un processo reversibile di scambio di energia termica (calore) diviso per la temperatura assoluta (in gradi Kelvin):

$$dS = dq_{rev}/T \quad (1)$$

Egli propose per tale quoziente il termine “entropia” derivandolo dal greco *en tropa* (durante la trasformazione) [13] e indicando con  $dS$  il contenuto della trasformazione (“*verwandlungsinhalt*” in tedesco). [14]

A quel tempo ancora non si ragionava correntemente in termini di particelle microscopiche, soprattutto nella cerchia dei fisici. I chimici credevano ormai fermamente nell’esistenza di una materia discontinua, degli atomi e delle molecole, ma per molti, soprattutto i non chimici, queste erano soltanto congetture, senza prove certe e definitive.

Perciò Clausius poteva soltanto focalizzare la sua attenzione sul comportamento macroscopico di sistemi chimici considerati come macro unità, senza alcun riferimento alla loro costituzione microscopica. Ora, naturalmente, dal moderno ed avanzato punto di vista della termodinamica molecolare e statistica, possiamo considerare un qualsivoglia sistema come costituito da un numero incredibilmente grande di particelle (atomi o molecole) in contatto termico tra loro. [15]

Più tardi, Boltzmann si dedicò allo studio delle velocità delle particelle dei gas a temperature differenti e il maggior “disordine” di un gas ad elevata temperatura rispetto alla sua distribuzione di velocità a temperature inferiori fu scelto come “supporto visivo”, come “metafora” per descrivere il maggior contenuto entropico del gas stesso. Subito molti altri scienziati seguirono l’analogia proposta da Boltzmann e già nel 1883 Helmholtz diede all’entropia un secondo nome di battesimo: “disordine” (“*unordnung*” in tedesco). [16] Anche Gibbs raccolse questa descrizione dell’entropia traducendola in “entropy as mixed-up-ness”, come riportato in suoi scritti postumi. [17] Nel 1898 Boltzmann pubblicò il trattato “Lectures on Gas Theory” in cui enfatizzò ancor meglio la variazione di entropia come il passaggio da ordine a disordine.[18] Ma il riferimento al disordine era in effetti più un supporto, una “metafora”, una analogia per meglio visualizzare l’entropia, e non una causa fisica o teorica fondamentale per il maggior valore di entropia del gas a temperature elevate. Infatti il Prof. Sommerfeld, suo successore alla cattedra di fisica teorica a Monaco, si premurò di dichiarare che l’affermazione di Boltzmann non era supportata da alcun tipo di calcolo.[19] Inoltre Boltzmann non avrebbe potuto in alcun modo calcolare questo grado di disordine, neanche se avesse voluto associarlo alla probabilità di un certo macrostato di un sistema macroscopico, corrispondente al numero di microstati possibili  $W$  per quel macrostato, perché la famosa equazione di Boltzmann:

$$S = k_B \ln W/W_0 = k_B \ln W \quad (2)$$

fu in effetti proposta nella forma attuale solo nel 1906 da Planck, il quale calcolò  $k_B$  dal rapporto  $R/N_A$  ( $R$  = costante dei gas,  $N_A$  = costante di Avogadro) dandogli il nome di “costante di Boltzmann”, in onore del grande fisico morto proprio

## Entropia: misura del disordine?...o della dispersione di energia?!

in quell'anno.[20] Inoltre la probabilità  $W$  non aveva nessun valore  $W_0$  di riferimento, che fu infatti proposto con la terza legge della termodinamica soltanto tra il 1906 e il 1912 (per cristalli perfetti allo zero assoluto  $W_0 = 1$ , quindi  $S = 0$ ). [21] Nel corso degli anni successivi questa metafora "entropia = disordine" venne però ripresa da altri ricercatori e si diffuse enormemente attraverso tutti i più popolari testi di chimica, fino a diventare un "must": l'immagine dell'entropia è stata da allora sempre associata al disordine. Possiamo ben dire di trovarci di fronte ad un classico esempio di "ipse dixit" di aristotelica memoria, che si è perpetuato nel tempo!

### Disordine metafora dell'entropia

Quindi il termine "disordine" fu introdotto come **metafora**, o modello semplificato, per meglio visualizzare una variazione di entropia conseguente al riscaldamento di un sistema gassoso a volume costante. Esaminando vari testi scolastici ed anche universitari, il disordine della materia viene spesso invocato per spiegare la tendenza di un gas ad espandersi, se gli è permesso, in un volume maggiore rispetto a quello iniziale, e anche per spiegare la tendenza di due o più gas, inizialmente separati, a mescolarsi. La metafora del disordine sembra in effetti molto utile per visualizzare la naturale tendenza di questi sistemi verso uno stato finale caratterizzato da un maggior disordine delle particelle. Ma se tale metafora funziona bene, perché allora contrastarne l'uso nella ricerca scientifica e soprattutto nella didattica delle scienze? In fondo la scienza progredisce attraverso i modelli, che sono giocoforza immagini più o meno semplificate della realtà (pensate al modello della scala a pioli per la doppia elica del DNA).[22]

Attenzione però, le metafore possono essere importanti ed utili, ma i loro **limiti** debbono essere sempre ben chiari, perché se prese alla lettera le metafore possono confondere piuttosto che chiarire, o addirittura portare a conclusioni non corrette, come abbiamo constatato nei precedenti esempi. Inoltre, l'analogia "entropia = disordine" è considerata alla base del ragionamento dei creazionisti contro la teoria evoluzionista in biologia.[23] Secondo i creazionisti gli organismi superiori ed avanzati come gli esseri umani, in base al binomio disordine-entropia non potrebbero essersi evoluti da organismi primitivi, essendo più ordinati ed organizzati rispetto ad essi, in quanto la seconda legge della termodinamica prevede un aumento del disordine, cioè proibisce l'aumento di ordine, quindi "proibisce l'evoluzione biologica"! Naturalmente l'argomento poggia su due misconcezioni: una riguarda proprio la metafora entropia-disordine, l'altra è che, seppur l'entropia dell'universo è in continuo aumento, nulla vieta che in alcune parti dell'universo essa possa diminuire nel tempo, se tale diminuzione viene più che compensata da un maggior aumento di entropia in altre parti dell'universo.

Ma, a parte il problema delle teorie creazioniste, che fortunatamente nel vecchio continente non hanno attecchito, vi sono anche molti semplici processi in natura, facilmente accessibili e sotto gli occhi di tutti, come quelli prima proposti, per i quali l'applicazione della metafora del disordine è fuorviante e crea misconcezioni nei meno esperti, cioè il "modello esplicativo" non riesce a "spiegare", anzi confonde e disorienta!

Il problema legato all'uso del concetto di disordine, come contrapposto all'iniziale ordine di un sistema, sta nel fatto che ordine e disordine **NON** sono quantità scientificamente ben definite, e l'ordine, inteso come presenza di una struttura organizzata in un sistema, così come la bellezza di un quadro, o il disordine di una scrivania, sono negli occhi di chi osserva, sono cioè concetti altamente soggettivi, non misurabili. Moltissimi autori e scienziati hanno attribuito all'entropia significati differenti (ad esempio, entropia come disordine, molteplicità o calore perso),[1b,6b,7h] ed altri hanno anche impiegato l'entropia come concetto formale nella teoria dell'informazione (entropia come perdita di informazione).[6b,7h,24] L'entropia associata al disordine è stata addirittura adottata nelle arti e nelle scienze sociali come una descrizione metaforica dello stato di una società e come una "causa" del progressivo degrado morale e sociale.[24] Ma queste sono metafore, analogie che non hanno nulla di scientificamente dimostrabile. Qui cercheremo invece di chiarire il suo significato termodinamico in un linguaggio semplice e facilmente comprensibile anche ai neofiti.

### Dispersione e diffusione spontanea di energia

Iniziamo col dire che per tutti i processi fisici e chimici possiamo utilizzare una grandezza che "definisce" la spontaneità e fornisce la "direzione" dei processi, lo stato finale dei processi. Tale grandezza, data dal rapporto tra l'energia scambiata e la temperatura alla quale avviene lo scambio è appunto l'entropia. Voi direte: ma che novità! È dov'è la differenza rispetto a quanto abbiamo sempre detto? Bé, la novità sta nel restituire il significato originale alla grandezza entropia. **L'entropia misura lo scambio di energia ad una data temperatura**, non misura l'incremento di disordine!

In tutti i processi vi è sempre l'energia che viene scambiata. Ad esempio il trasferimento di calore per conduzione (di energia termica) da un corpo più caldo ad uno più freddo avviene per incessanti collisioni tra le particelle del sistema e quelle dell'ambiente circostante e in questo modo l'energia, da concentrata nel solo corpo più caldo prima dello scambio, è alla fine maggiormente dispersa e diffusa anche tra le particelle del corpo inizialmente più freddo. A differenza del disordine però, questo grado di **dispersione e diffusione dell'energia** è una grandezza scientificamente misurabile, cioè un concetto con una valenza oggettiva ben precisa, e ad essa è stato assegnato il nome entropia.

La tendenza naturale verso una maggiore dispersione di energia nei processi spontanei spiega in modo semplice ed immediato l'enunciato della seconda legge della termodinamica proposto da Clausius: "il calore non può passare da un

corpo a bassa temperatura verso uno a temperatura maggiore, senza alcuna trasformazione in qualche altro luogo dell'universo che accompagni questo processo”, cioè l'energia ha la naturale tendenza a migrare da un corpo caldo ad uno freddo, ed il processo inverso non è spontaneo (un processo può essere definito **spontaneo** se avviene senza alcun input aggiuntivo di energia al sistema). È possibile far avvenire il processo inverso, però deve essere compiuto un lavoro per invertire questa tendenza naturale a spese di un impiego superiore di energia, una parte della quale andrà comunque dispersa nell'ambiente (come nei frigoriferi, che raffreddano gli oggetti al loro interno a spese di un lavoro svolto da un agente esterno, sotto forma di energia elettrica fornita da un generatore). Cioè tutti i processi, spontanei e non spontanei, comportano comunque una dispersione e diffusione complessiva di energia nell'universo.

### Misura della dispersione di energia

La seconda legge della termodinamica può allora essere enunciata nel modo seguente: “**l'energia da localizzata e concentrata tende a disperdersi e a diffondere, se gli è permesso**”. Poiché in ogni scambio energetico tra due corpi a temperatura differente, l'energia tende a disperdersi, volendo usare un gradiente di temperatura per produrre lavoro non riusciremmo mai a trasformare totalmente l'energia scambiata in lavoro utile, in quanto una parte di essa si disperderà nell'ambiente circostante sotto forma di energia termica (calore). Nessun processo può raggiungere il 100% di efficienza energetica, perciò tutti i processi nell'universo contribuiscono ad aumentare la dispersione e diffusione dell'energia, in quanto una parte di essa viene sempre dispersa nell'ambiente. È possibile misurare questa tendenza alla dispersione? Sì, è possibile, attraverso la quantità fisica ideata da Clausius, l'entropia. Secondo la nuova definizione proposta da Lambert e Leff:[7]

l'entropia misura il “**grado di dispersione e diffusione dell'energia durante un processo che avviene ad una data temperatura**”.

Dimensionalmente, l'entropia è misurabile in unità di energia su temperatura (energia in Joule e temperatura in gradi Kelvin), secondo la ben nota definizione quantitativa data da Clausius ( $dS = dq_{rev}/T$ ). Parafrasando la precedente definizione “**la variazione di entropia misura il grado di dispersione e diffusione di energia ad una data temperatura**” (attenzione, non esiste alcun strumento che sia in grado di misurare direttamente l'entropia, mentre termometri e calorimetri, usati per controllare la temperatura e gli scambi energetici, fanno parte della dotazione comune di ogni laboratorio). Quindi l'entropia **NON** è né una misura del “disordine”, né la “forza motrice”, né la “causa” di una tendenza inesorabile della natura. L'entropia è soltanto un dispositivo teorico creato dall'intelletto umano, un concetto di tipo relazionale e operativo (un quoziente di due grandezze fisiche misurabili), essenzialmente uno **strumento di misura** di una tendenza naturale nei processi spontanei: la diffusione e dispersione di energia, qualora non vi siano ostacoli a ciò. Mentre la prima legge della termodinamica afferma che l'energia si conserva in ogni processo, la seconda legge dice cosa può avvenire spontaneamente, cioè una dispersione di energia complessiva nell'universo, se non vi sono ostacoli. L'entropia misura questa tendenza in modo quantitativo. Come indicato anche dal Prof. Villani: “il primo principio darà conto della conservazione (dell'energia), il secondo della dissipazione (creazione di entropia)”. [25]

Ma cosa significa l'ultima parte dell'enunciato della seconda legge “...**se non vi sono ostacoli**”? Consideriamo ora un gas in un contenitore chiuso: se gli è permesso fisicamente di espandersi, ad esempio aprendo un foro nel contenitore, il gas fuoriuscirà espandendosi, disperdendo l'energia di movimento delle proprie particelle nel maggior volume a sua disposizione. Altrimenti rimarrà chiuso nel contenitore e l'energia non potrà diffondersi e disperdersi.

Quindi il contenitore di un gas perfettamente chiuso costituisce un esempio di ostacolo. Pensiamo ora ad un fiume di montagna che scende a valle: se si costruisce una diga lungo il percorso, essa costituirà un ostacolo alla naturale tendenza dell'acqua a scendere a valle, cioè della sua energia potenziale a mutare in energia cinetica disperdendosi e diffondendo verso la valle, verso il basso.

### Dispersione e quantizzazione dell'energia

Possiamo naturalmente andare ancora più a fondo, ad un livello **particellare** della materia, cioè dei sistemi termodinamici reali, e definire l'entropia in modo più accurato, in base alla termodinamica statistica (o termodinamica molecolare) che si è sviluppata dalla prima metà del secolo scorso. Un qualsiasi sistema termodinamico è un insieme enorme di particelle in contatto termico tra loro, [15] quindi l'energia che viene scambiata e dispersa è l'energia cinetica delle particelle che, urtando e collidendo tra loro e anche con le particelle dell'ambiente circostante (ad esempio un contenitore), si trasferiscono vicendevolmente energia. Però a livello atomico e molecolare dobbiamo ricordare che l'energia cinetica di particelle microscopiche come gli atomi e le molecole è **quantizzata**, cioè non può essere scambiata in modo continuo, ma solo in pacchetti ben definiti (quanti di energia). Tale energia cinetica può essere associata, dal punto di vista classico, ai tre tipi fondamentali di moto: vibrazionale, rotazionale e traslazionale. La meccanica quantistica ci fornisce le relazioni matematiche per i tre tipi di movimento:

Entropia: misura del disordine?...o della dispersione di energia?!

$$E_T = \frac{n^2 h^2}{8mL^2} \quad \text{energia traslazionale} \quad (3)$$

$$E_R = \frac{h^2}{8\pi^2 mr^2} J(J+1) \quad \text{energia rotazionale} \quad (4)$$

$$E_V = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{D}{m}} \left( \nu + \frac{1}{2} \right) \quad \text{energia vibrazionale} \quad (5)$$

dove  $h$  è la costante di Planck,  $m$  è la massa della particella,  $L$  è l'incertezza nella sua posizione,  $r$  è la distanza dall'asse di rotazione,  $D$  è la costante di forza e  $n$ ,  $J$  e  $\nu$  sono numeri quantici. L'equazione (3) è applicata nel classico esempio, riportato in tutti i testi di chimica generale, della particella in una scatola, dove all'aumentare delle dimensioni del contenitore, aumenta l'incertezza  $L$  nella posizione e la separazione  $E^T$  tra i livelli diminuisce. L'equazione (5) è alla base della moderna spettroscopia infrarosso, e la presenza della massa al denominatore spiega lo spostamento isotopico: ad esempio gli assorbimenti dovuti ai legami X-H vengono spostati a frequenze minori in seguito alla sostituzione di H con il suo isotopo più pesante deuterio.

### Livelli energetici occupati e probabilità

Fatta questa necessaria premessa, secondo la termodinamica statistica l'entropia di un sistema viene definita in funzione del modo di distribuire energia a livello particellare. Cioè l'entropia è la funzione di stato che misura il **grado di distribuzione dell'energia su un gran numero di moti molecolari correlabili a stati quantizzati** (o microstati).

Dal punto di vista quantitativo si può usare l'equazione di Boltzmann  $S = k_B \ln W_{\max}$  dove  $k_B$  è la costante di Boltzmann ( $1.381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ ) e  $W_{\max}$  è il numero di microstati corrispondenti al particolare macrostato del sistema. L'entropia è quindi una **misura del numero di livelli energetici occupati**. Dal punto di vista dimensionale essa è ancora misurata in unità energia/temperatura (anche in base all'equazione di Boltzmann, per la presenza della costante  $k_B$  data in  $\text{J K}^{-1}$ ).

Possiamo quindi anche interpretare l'entropia come una misura della probabilità statistica di un sistema, cioè una **misura della probabilità di un sistema di esistere con una certa energia in un particolare macrostato** (una entropia elevata indica uno stato ad elevata probabilità, per il quale la dispersione di energia è elevata, viceversa per un valore piccolo di entropia).

### Dispersione dell'energia (causa) e cambiamento nella posizione (effetto)

Qui dobbiamo fare una ulteriore puntualizzazione: una variazione di entropia non è riferita ad un cambiamento nella posizione delle particelle di un sistema, ad esempio liquido o gassoso. Questa è una **conseguenza** della variazione di entropia, **NON** la causa. La causa risiede nella tendenza naturale dell'energia a diffondere e a disperdersi nello spazio. [26] Dal punto di vista microscopico l'entropia è riferita ad una ridistribuzione dell'energia sui livelli energetici a disposizione di quel sistema di particelle. Ciò è anche logico, perché un cambiamento nella posizione richiede energia, cioè l'energia è il motore di tutto, e la sua naturale tendenza a disperdersi e diffondere nello spazio è la **causa dei processi spontanei**. Questo è un ulteriore motivo per rimuovere l'uso del disordine nel lessico termodinamico: esso dirige l'attenzione su quella che è la **conseguenza** e **non la causa** dei processi naturali. La causa è la dispersione e diffusione di energia, e l'eventuale caotica disposizione delle particelle ne è la conseguenza (ma sappiamo che anche l'ordine, seppur localizzato, può esserne la conseguenza, pensate alla formazione di ghiaccio o di cristalli di diamante). Focalizzare l'attenzione sul disordine significa attribuire il significato di causa a ciò che invece è una conseguenza di qualcos'altro (la dispersione di energia), come dire che il disordine è causa di se stesso, il che è chiaramente assurdo! In definitiva, **l'entropia è come viene definita dalle equazioni**, niente di più e niente di meno o di diverso. L'entropia, come le altre funzioni termodinamiche, fa riferimento all'energia, **NON** al disordine, concetto vago, non ben definibile e non misurabile quantitativamente. E ora cerchiamo di applicare questa nuova interpretazione dell'entropia e della seconda legge della termodinamica e di verificarne la semplicità.

### Applichiamo la nuova definizione

Nel passaggio di calore (energia termica) dal corpo più caldo a quello più freddo, l'energia viene maggiormente dispersa nell'universo. Allo stesso modo un corpo non diventa spontaneamente più caldo dell'ambiente circostante, poiché ciò richiederebbe la localizzazione di energia termica nell'oggetto. Il trasferimento opposto, la dispersione di

energia dal corpo più caldo al suo intorno più freddo è invece naturale e spontanea. Ma perché nel passaggio di energia da un sistema all'ambiente l'entropia aumenta?

Consideriamo un sistema a temperatura  $T_{\text{mag}}$  maggiore della temperatura  $T_{\text{min}}$  dell'ambiente circostante ( $T_{\text{mag}} > T_{\text{min}}$ ). La seconda legge prevede che il sistema trasferisca una quantità di energia  $q$  sotto forma di calore all'ambiente in modo da disperderla e diffonderla nell'ambiente. L'entropia del sistema diminuirà di  $-q/T_{\text{mag}}$  mentre quella dell'ambiente aumenterà di  $q/T_{\text{min}}$ . Poiché  $T_{\text{mag}} > T_{\text{min}}$  l'incremento di entropia ( $q/T_{\text{min}}$ ) dell'ambiente sarà maggiore in valore assoluto della diminuzione di entropia ( $-q/T_{\text{mag}}$ ) del sistema, e quindi l'entropia complessiva dell'universo (sistema + ambiente) durante il trasferimento aumenterà:

$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{ambiente}} + \Delta S_{\text{sistema}} = q/T_{\text{min}} + (-q/T_{\text{mag}}) > 0 \quad (6)$$

Stesse considerazioni possono essere applicate al caso inverso di un sistema più freddo dell'ambiente circostante, in cui l'ambiente cede una quantità di energia  $q$  al sistema.

Cerchiamo ora di spiegare i suddetti scambi di energia anche dal punto di vista microscopico e particellare della materia. La quantizzazione dell'energia ci permetterà di approfondire e comprendere ulteriormente l'evidenza sperimentale della seconda legge della termodinamica ed il significato profondo dell'entropia. Nel caso del sistema a temperatura più elevata dell'ambiente circostante, una parte dell'energia cinetica delle particelle (l'energia del movimento delle particelle) del sistema verrà trasmessa attraverso gli urti alle particelle dell'ambiente, così il sistema ridurrà la propria temperatura mentre l'ambiente la aumenterà fino ad avere un equilibrio termico (sistema ed ambiente alla stessa temperatura). Viceversa nel caso che la temperatura del sistema sia minore di quella dell'ambiente. Possiamo visualizzare l'immissione di energia dall'ambiente nel sistema come una redistribuzione dell'energia immessa e di quella già presente sui livelli energetici a disposizione del sistema (Figura 1). In altre parole l'energia sarà maggiore e maggiormente dispersa e diffusa su un maggior numero di livelli di quanto non lo fosse all'inizio. Viceversa nel passaggio di energia dal sistema più caldo all'ambiente più freddo.

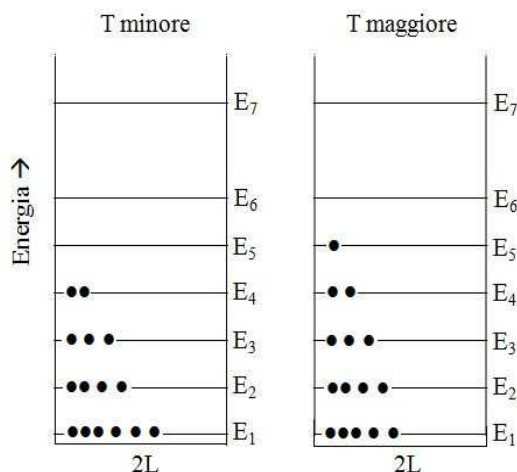


Figura 1

Il concetto di dispersione e diffusione di energia non è limitato al trasferimento di energia termica (calore) tra un sistema e l'ambiente. La dispersione e diffusione di energia si verifica anche attraverso la **ridistribuzione** della stessa quantità di energia in un sistema. Ciò avviene, ad esempio, quando ad un gas viene permesso di espandersi in un contenitore vuoto, termicamente isolato dall'ambiente, con un risultante aumento di volume (il classico esempio di processo al quale viene applicato il binomio "entropia = disordine", nella gran parte dei testi scolastici ed universitari).

Nonostante in tale processo di espansione non vi è alcuno scambio di energia termica ( $dq$  è zero), l'energia totale del sistema, pur rimanendo la stessa, è però maggiormente dispersa e diffusa in un volume più grande, poiché le particelle hanno a disposizione uno spazio maggiore in cui muoversi, quindi l'entropia aumenta. Questa maggiore dispersione e diffusione è facilmente visualizzabile anche dal punto di vista particellare: l'entropia di un sistema dipende dal numero di distinti stati microscopici (microstati) corrispondenti al macrostato del sistema e l'espansione di un gas in uno spazio in cui è stato fatto precedentemente il vuoto comporta un aumento dei microstati accessibili, in quanto la spaziatura (il gap) tra i livelli energetici di un sistema termodinamico diminuisce all'aumentare delle sue dimensioni (del volume del contenitore a disposizione del gas), in altri termini aumenta la densità dei microstati (Figura 2), come si può comprendere dalla precedente equazione (3) che descrive in termini quantistici l'energia traslazionale  $E_T$  delle particelle. All'aumentare del volume a disposizione, l'incertezza nella posizione  $L$  aumenta, il denominatore aumenta e quindi il rapporto diminuisce, cioè diminuisce la differenza tra i livelli energetici traslazionali contigui.

Ed ora estendiamo la spiegazione al mescolamento spontaneo di due o più gas. Consideriamo un apparato a  $70^\circ\text{C}$  con due bulbi separati da un rubinetto chiuso, con vapori rosso-arancio di bromo (bromo molecolare allo stato gassoso, pun-

## Entropia: misura del disordine?...o della dispersione di energia?!

to di ebollizione 58.8°C a 1 atm) in un bulbo e aria (azoto e ossigeno molecolari) nell'altro. Aprendo il rubinetto si osserverà che i due bulbi assumeranno una colorazione omogenea rosso-arancio pallido, ed analizzando la composizione dei bulbi si risconterà la presenza di una stessa quantità di bromo, azoto e ossigeno molecolari in entrambi. Ogni molecola di ciascun gas ha infatti a disposizione un maggior volume rispetto a quello iniziale per muoversi e diffonderà maggiormente l'energia. Ragionando nuovamente in termini di livelli quantizzati, in un volume più grande l'energia potrà distribuirsi su un maggior numero di livelli energetici traslazionali, proprio come nel caso dell'espansione di un gas nel vuoto, quindi il mescolamento sarà più probabile. Stesso ragionamento può essere applicato al mescolamento di due liquidi ideali. Quindi il mescolamento spontaneo di due fluidi è dovuto allo stesso motivo dell'espansione di un fluido nel vuoto, la dispersione e diffusione di energia nel maggior volume a disposizione. L'originale energia di ciascun gas può essere maggiormente dispersa nel maggior volume della soluzione perché la densità dei suoi microstati è aumentata e quindi sarà accessibile un maggior numero di microstati.[27]

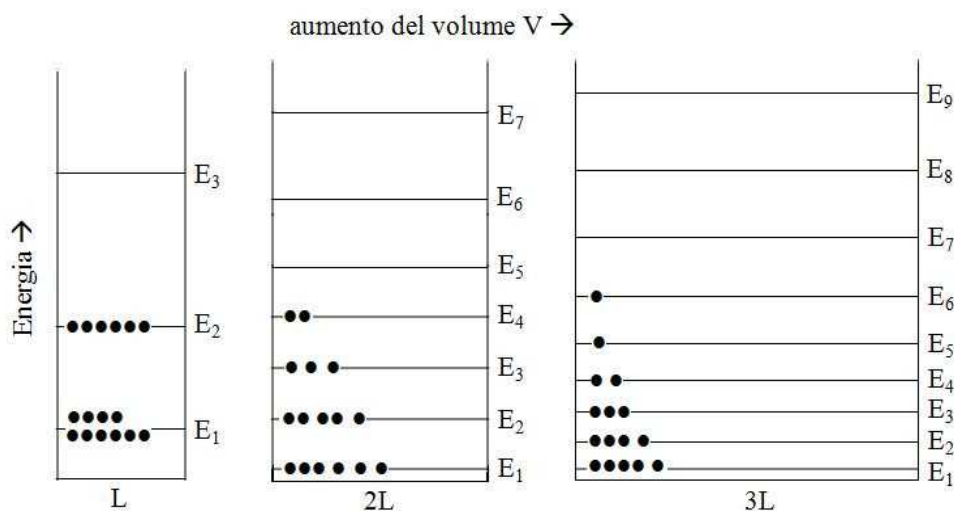


Figura 2

### Ed ora...eliminiamo il disordine

Proviamo ora a spiegare gli esempi macroscopici riportati nel paragrafo “Alcuni esempi in cui il concetto di disordine è fuorviante”, di apparente contraddizione con l'enunciato della seconda legge della termodinamica, applicando però la nuova definizione di entropia (**misura del grado di dispersione e diffusione dell'energia ad una certa temperatura**). Prima di iniziare dobbiamo ricordare che, in base alla seconda legge della termodinamica **l'energia da localizzata tende spontaneamente a disperdersi nell'universo (sistema + ambiente) quando gli è permesso**. Dal punto di vista microscopico, la dispersione di energia avviene tra particelle contigue nei solidi che vibrando si trasmettono energia, o nei fluidi (liquidi e gas) attraverso particelle con moto traslazionale che si scontrano scambiandosi energia; quindi è essenziale che ci sia una interazione tra particelle per far sì che l'energia si propaghi. A questo punto ecco come possiamo interpretare i precedenti esempi alla luce di questa nuova visione della seconda legge della termodinamica e delle variazioni di entropia:

Processo (a): la spiegazione di questo processo è triviale: l'aria dell'ambiente circostante (e anche l'acqua in forma liquida) trasferisce progressivamente energia termica al ghiaccio tritato, quindi l'energia dell'universo viene maggiormente dispersa e alla fine abbiamo un sistema liquido completamente omogeneo.

Processo (b): attraverso lo scuotimento della bottiglia si trasferisce meccanicamente energia al sistema acqua/olio, ed essa permette di superare le forti interazioni intermolecolari tra le molecole di acqua da una parte e quelle di olio dall'altra, favorendo la dispersione dei due componenti, con formazione dell'emulsione; ma poi le molecole dell'acqua da una parte e dell'olio dall'altra tenderanno a riaggregarsi e a formare due fasi liquide distinte perché in questo modo riusciranno a disperdere una maggiore quantità della propria energia, attraverso la formazione di un maggior numero di interazioni con molecole dello stesso tipo e anche attraverso una maggiore libertà di gradi di movimento all'interno di ciascuna fase, poiché in questa situazione di fasi separate il volume a disposizione per ogni molecola è maggiore (i livelli energetici quantizzati sono più ravvicinati, come abbiamo visto nel caso dell'espansione del gas in un volume maggiore). In pratica, nell'emulsione iniziale le goccioline di acqua disperse nell'olio saranno molto piccole e tenderanno a riaggregarsi a causa della forte affinità chimica tra molecole uguali, con un aumento progressivo del volume delle goccioline (anche la gravità agevola l'aggregazione delle bollicine di acqua convogliandole verso il basso, per la maggiore densità dell'acqua stessa). Ciò comporterà un aumento della densità dei livelli energetici in entrambi i sistemi separati, cioè i livelli si avvicineranno, permettendo così una maggiore distribuzione di energia di movimento sui livelli traslazionali disponibili. Questo processo è favorito perché le interazioni tra molecole uguali (ad esempio tra



molecole di acqua) sono molto più forti rispetto a quelle che si erano instaurate inizialmente nell'emulsione tra molecole differenti (di acqua e di olio). Quindi l'ordine e il disordine non sono criteri fondamentali per individuare la forza motrice di questo fenomeno spontaneo. Sono le differenti proprietà chimiche dell'olio e dell'acqua che determinano tale separazione di fasi.

Processo (c): l'entropia molare standard di una sostanza a 298 K è l'energia che quella sostanza è in grado di **immagazzinare** nell'intervallo di temperature da 0 a 298 K sotto forma di energia potenziale e cinetica. Poiché abbiamo a che fare con particelle microscopiche dobbiamo applicare i principi della quantomeccanica a questi sistemi, perché tra le particelle l'energia viene scambiata in pacchetti definiti (quanti di energia). Ci sono tre differenti modi di immagazzinare energia cinetica: traslazionale, rotazionale e vibrazionale, ma nel caso degli atomi di gas nobili è rilevante solo il moto traslazionale, essendo essi gas monoatomici, perciò possiamo applicare l'equazione (3) relativa all'energia quantizzata per i moti traslazionali. All'aumentare della massa dall'elio al kripto,  $E_T$  diminuisce, cioè diminuisce la distanza tra i livelli energetici accessibili consentendo l'occupazione di un maggior numero di livelli.

L'energia verrà maggiormente dispersa e l'entropia molare standard del kripto sarà maggiore di quella dell'elio.[28]

## Seconda legge e sistemi organizzati

Cerchiamo ora di chiarire qualcosa che in realtà è sotto gli occhi di tutti, ma che finora, in base al classico sillogismo "l'entropia misura il disordine, l'entropia dell'universo aumenta, quindi l'universo diventa sempre più disordinato", sembrava davvero un grande dilemma per tutti, gente comune, studenti e diciamo, anche molti docenti.

Se la tendenza naturale è verso un massimo disordine, come è possibile che in natura esistano molte forme di vita, altamente strutturate ed organizzate?

La seconda legge della termodinamica ci dice che l'energia (di tutti i tipi, potenziale, cinetica, luminosa, ecc.) da localizzata e concentrata fluisce spontaneamente per diventare più dispersa e diffusa nello spazio, se gli è permesso.

Pensiamo alla luce delle stelle che si diffonde per irraggiamento anche nel vuoto interstellare. Quindi il flusso spontaneo è unidirezionale, verso la dispersione e diffusione, come l'acqua in una cascata può soltanto cadere in basso, mai ritornare spontaneamente in alto.

Ora, noi chimici sappiamo bene che atomi e molecole si attraggono: tra le molecole l'attrazione è generalmente debole, ma tra molti tipi di atomi l'attrazione è così forte che essi si legano, cioè formano aggregati estremamente compatti e stabili, le molecole appunto, tanto che sono necessarie temperature molto elevate, anche di migliaia di gradi per alcune sostanze, per separare nuovamente gli atomi costituenti. Quindi le molecole hanno meno energia dei rispettivi atomi separati, cioè quando si forma un legame si espelle energia dal nuovo sistema formatosi, l'energia viene dispersa e diffusa sotto forma di energia di movimento o sotto altre forme, anche come radiazione elettromagnetica a volte.

La termodinamica tratta le trasformazioni chimiche attraverso l'equazione di Gibbs per la variazione dell'energia libera di reazione  $\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S$  o meglio, quando sono disponibili i valori di energia libera molare standard di formazione  $\Delta_f G^\ominus$  per i reagenti ed i prodotti, con l'equazione:

$$\Delta_r G^\ominus = \sum_{\text{prodotti}} \nu \Delta_f G^\ominus - \sum_{\text{reagenti}} \nu \Delta_f G^\ominus \quad (7)$$

Quando tre o più atomi si uniscono a formare una molecola essi saranno poi disposti nello spazio in modo ordinato, con una geometria ben precisa e stabile nel tempo, come ad esempio gli atomi di idrogeno e di ossigeno nelle molecole dell'acqua (il valore di  $\Delta_f G^\ominus$  per l'acqua è  $-237.13 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) e gli atomi di idrogeno e carbonio nel metano (il valore di  $\Delta_f G^\ominus$  per il metano è  $-50.72 \text{ kJ mol}^{-1}$ ).[29] Inoltre molte molecole possono collidere in modo violento con altri tipi di molecole e formare molecole completamente nuove. Vi sono milioni di sostanze che hanno meno energia libera degli elementi di cui sono costituite.

Quindi, udite udite: la seconda legge della termodinamica **favorisce energeticamente** la formazione di molecole geometricamente organizzate e complesse, rispetto ai semplici atomi degli elementi. Questo è un fatto, non una nostra opinione! Esso nega la classica interpretazione della seconda legge della termodinamica come "legge del disordine"!

Contrariamente all'opinione diffusa, **la seconda legge permette l'organizzazione**, anzi la favorisce, ma chiede che contemporaneamente alla formazione di strutture ordinate vi sia un complessivo aumento nell'universo della dispersione dell'energia, come infatti si verifica nella formazione di sostanze dai propri elementi (pensate alla formazione fortemente esotermica dell'acqua da idrogeno e ossigeno gassosi). La dissipazione di energia svolge perciò un ruolo fondamentale nella creazione di sistemi strutturati e complessi.

## Seconda legge, sistemi viventi ed energia di attivazione

Consideriamo ora le sostanze di cui sono composti gli esseri viventi: esse sono più stabili, meno energetiche degli elementi che le compongono, ma possono a loro volta trasformarsi in sostanze ancora più stabili attraverso un processo fondamentale di degradazione, l'ossidazione (combinazione dei vari elementi che compongono le sostanze con l'ossigeno) a dare gli ossidi, che sono sostanze tra le più stabili che si conoscono. Stiamo quindi procedendo "giù per la

Entropia: misura del disordine?...o della dispersione di energia?!

collina” dell’energia, come mostrato nella Figura 3.

L’ultimo stadio permesso dalla seconda legge è quindi l’assenza di vita, solo ossidi. Allora a questo punto potremmo pensare: ma come mai invece le sostanze ad energia intermedia hanno una loro esistenza temporale, seppur non indefinita nel tempo? Che cosa ci protegge da una morte immediata per dispersione (esplosione) di energia, come previsto dalla termodinamica?

### L’energia di attivazione!

Ogni trasformazione chimica, seppur favorita termodinamicamente (come la formazione di composti dagli elementi) non avviene se non vi è inizialmente una energia aggiuntiva sufficiente a superare la barriera di attivazione del processo di formazione di nuove sostanze (Figura 4), come tutti i chimici ben sanno dalle lezioni di cinetica chimica. L’energia di attivazione è la **chiave** dell’esistenza delle forme viventi e ordinate. Essa costituisce la **barriera di protezione** contro una immediata ossidazione all’aria dei nostri corpi e la conseguente dispersione dell’energia, come previsto dalla seconda legge.[30]

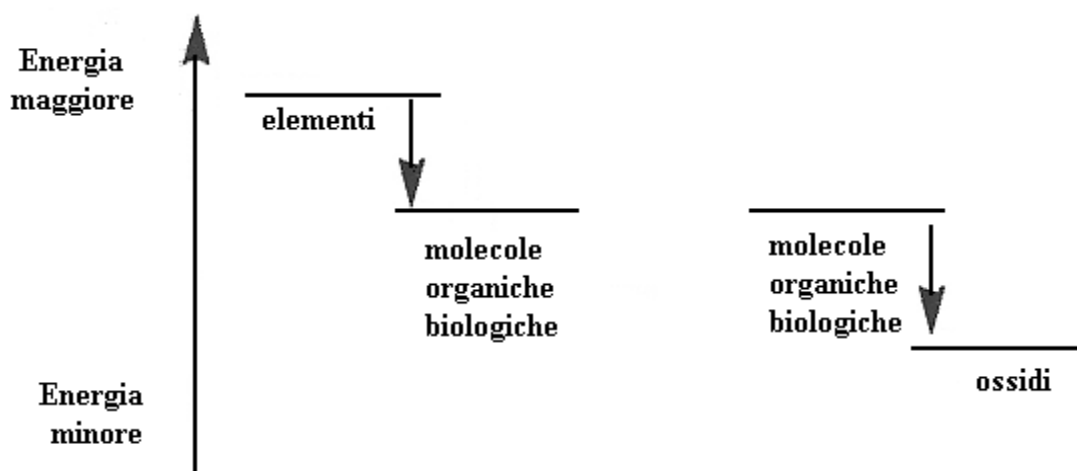


Figura 3

L’energia di attivazione per la gran parte dei processi ossidativi delle molecole biologiche è sufficientemente elevata per consentire a temperatura ambiente la formazione e l’esistenza di strutture complesse e ordinate e quindi la vita. Ecco il significato dell’ultima parte della seconda legge: “...se gli è permesso”.

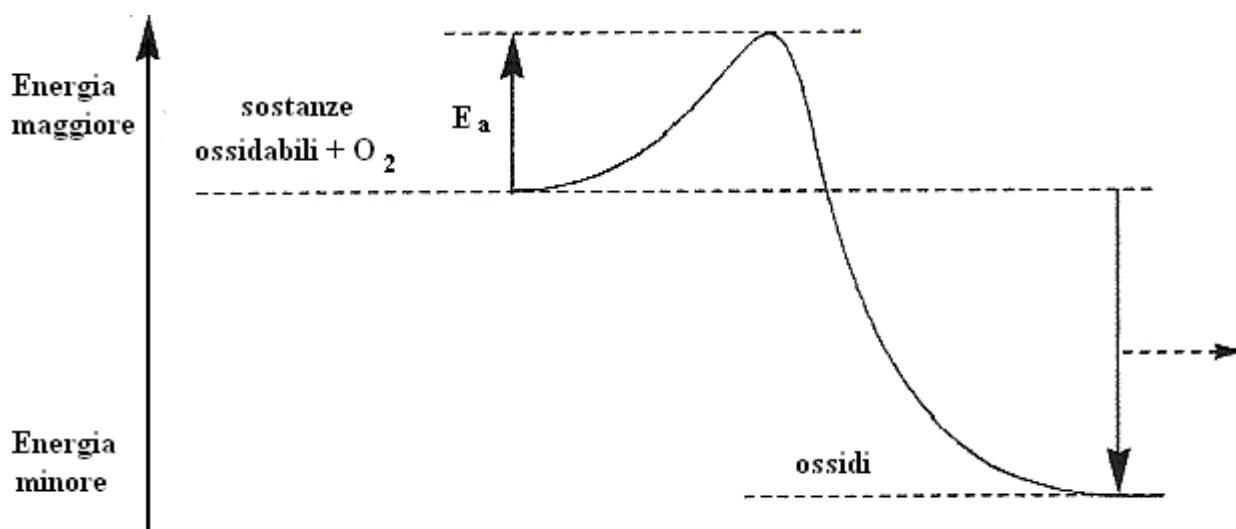


Figura 4

Inoltre, noi ci nutriamo di energia in forma di molecole dei nostri cibi. Le ossidiamo spontaneamente (un processo permesso energeticamente dalla seconda legge) e mentre la loro energia è dispersa e diffusa nel nostro corpo, usiamo una parte di essa per “spingere” in modo non spontaneo alcune nostre molecole “su per la collina” e creare nuove so-

stanze con una energia maggiore, che fungano da riserve di energia, come l'ATP dall'ADP nel processo di fosforilazione ossidativa, e anche altre sostanze biologiche essenziali alla vita (Figura 5). Allo stesso tempo, sempre in accordo alla seconda legge, abbiamo riscaldato il nostro corpo attraverso la dispersione spontanea di parte dell'energia. Le molecole di ATP sono la maggiore riserva e sorgente di energia, che viene usata per moltissimi processi (per pensare, parlare, respirare e muoversi, ed il resto per mantenere costante la temperatura corporea). Mentre pensiamo, parliamo, respiriamo, camminiamo e corriamo, trasformiamo ATP in ADP e rilasciamo energia (un processo permesso dalla seconda legge).

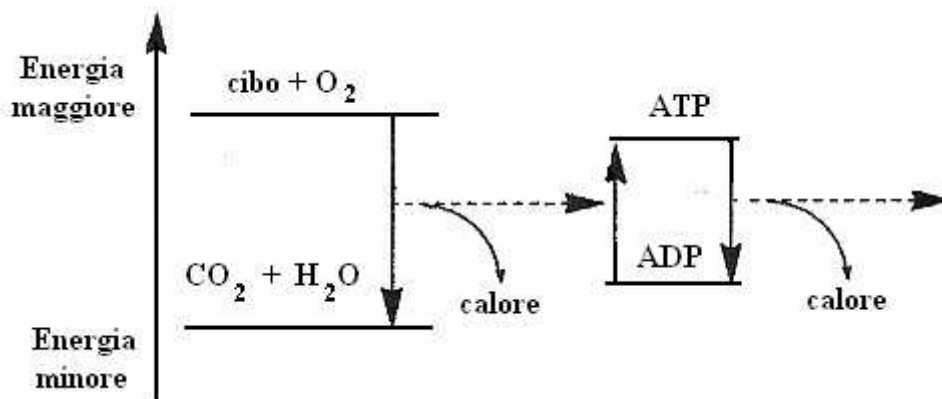


Figura 5

In fondo, la seconda legge non è poi così catastrofica e malvagia, perché la tendenza da essa predetta, la dispersione di energia, può essere volta a nostro vantaggio. Addirittura possiamo usare questa dispersione di energia per “far risalire su per la collina” gli elementi che fanno parte di ossidi, cioè le sostanze a minor contenuto energetico in assoluto. Ad esempio possiamo effettuare la separazione del ferro elementare (elevato contenuto in energia) dall'ossido (minor contenuto in energia) utilizzando carbone, cioè usiamo un processo spontaneo (la formazione di  $\text{CO}_2$ ) per effettuarne un altro non spontaneo (l'estrazione del ferro dal suo ossido). L'importante è che nel processo spontaneo vi sia un rilascio di energia sufficiente a superare la barriera di attivazione nella formazione della sostanza (in questo caso l'elemento ferro) a maggior energia rispetto a quella d'origine (l'ossido di ferro).

La ridefinizione della seconda legge in base al concetto di dispersione dell'energia, piuttosto che ad un aumento del disordine, chiarisce ancor meglio che la seconda legge definisce una **tendenza** ma che è poi la cinetica a prevedere, in base alle energie di attivazione, la **fattibilità** delle trasformazioni chimiche. Tutto deriva, in definitiva, dalla fonte primaria di energia, il nostro sole, che irradia e diffonde la propria energia, una parte è dispersa ma per il resto viene utile al nostro pianeta. I chimici hanno da tempo compreso l'importanza di un maggiore e migliore utilizzo dell'energia del sole, non solo nell'ottica della ricerca di soluzioni tecnologiche ecosostenibili ma anche in quella di una didattica della chimica innovativa,[31] che permetta agli allievi di avere una visione più semplice ed immediata delle trasformazioni della natura. Visione tanto più decisiva per una maggiore consapevolezza nelle scelte che la nostra società deve affrontare riguardo ai grandi problemi dell'umanità, tra cui l'approvvigionamento energetico, al quale è naturalmente connesso il dibattito attuale sulle fonti energetiche rinnovabili e non rinnovabili.

### ...e per finire: entropia in gruppi di oggetti macroscopici

Ritorniamo ora all'analogia della cameretta sempre più disordinata usata dal nostro immaginario docente nell'introduzione di questo articolo. Non possiamo considerare la cameretta come un sistema termodinamico, perché gli oggetti macroscopici di cui è composta non sono tutti in contatto termico tra di loro. L'identificazione di un aumento di entropia in seguito allo spostamento di oggetti macroscopici è un errore molto comune nelle analogie utilizzate per spiegare il significato dell'entropia. Un altro classico esempio è quello del mescolamento di un mazzo di carte appena aperto.[32] Però la variazione di entropia nello spostamento degli oggetti della cameretta dello studente e nel mescolamento del mazzo di carte è precisamente la stessa: **ZERO!** Il numero di microstati energetici accessibili in ciascuno degli oggetti macroscopici è infatti rimasto **invariato**.

Come sottolinea il Prof. Lambert:[7c] “The movement of macro objects from one location to another by an external agent involves no change in the objects' physical (thermodynamic) entropy. The agent of movement undergoes a thermodynamic entropy increase in the process. There is no spontaneous tendency in groups of macro objects to become disorderly or randomly scattered. The tendency in nature toward increased entropy does not reside in the arran-

## Entropia: misura del disordine?...o della dispersione di energia?!

gement of any chemically unchanging objects but rather in the external agent moving them. It is the sole cause of their transport toward more probable locations.” (traduzione: “*Lo spostamento di oggetti macroscopici da una posizione ad un'altra da parte di un agente esterno non comporta alcuna variazione di entropia negli oggetti stessi. NON esiste alcuna tendenza spontanea in gruppi di oggetti macroscopici a diventare disordinati o ad essere spostati in modo disordinato. La tendenza spontanea in natura verso un aumento di entropia non risiede nell'arrangiamento disordinato di oggetti chimicamente invariati quanto piuttosto nell'agente esterno che li muove. Esso è la sola causa del loro trasporto verso posizioni più probabili*”). Di conseguenza, soltanto l'agente del movimento di oggetti macroscopici subisce un aumento di entropia durante il processo![33]

### Conclusioni: il motore e il contachilometri

Conversando recentemente tramite e-mail con il Prof. Lambert, egli ci ha confidato che prima degli ultimi 12 anni aveva sempre pensato all'entropia come ad un concetto misterioso e una misura del disordine, proprio come la gran parte dei chimici e fisici, poi ha avuto tempo di leggere approfonditamente gli scritti di Lord Kelvin, di Clausius e parte di quelli di Boltzmann, ed è giunto ad una nuova comprensione dell'entropia che concettualmente sembra funzionare alla perfezione. A tal proposito, egli ci ha fornito una metafora illuminante, che riportiamo in questo articolo (il Prof. Lambert non si offenderà...):

“...So, do not consider me as one of the "greats" of thermodynamic, rather as a sincere professor who, through some study and much thought, was lucky enough to see the relatively simple relationship between the second law – energy disperses...if it can - and its MEASURE, entropy. That relationship is like a beautiful Italian car that has a powerful engine (if it is allowed to run!) and a measure of its mileage, an odometer. The ENGINE is the second law....the ODOMETER is the measure of how far/how much it runs, entropy. Traditionally, that relationship has been terribly turned around - as though an odometer had something to do with causing the car run: entropy does NOT force or make energy spread out - entropy only measures how much!” (traduzione: “...non considerarmi come un grande della termodinamica, quanto piuttosto come un sincero professore che, attraverso lo studio e la riflessione, è stato abbastanza fortunato nel “vedere” la semplice relazione tra la seconda legge – l'energia si disperde...se gli è permesso – e la sua misura, l'entropia. Questa relazione è come una bella auto italiana con un potente motore - se gli è permesso di correre! – e una misura della strada percorsa, il contachilometri. Il motore è la seconda legge... il contachilometri è la misura di quanta distanza l'auto percorre, l'entropia. Nel tempo questa relazione è stata assurdamente capovolta – come se il contachilometri avesse qualcosa a che fare con la causa per la quale l'auto corre: l'entropia non forza o spinge l'energia a disperdersi e diffondere – l'entropia misura soltanto in quale misura l'energia si disperde!”).

Storicamente una profonda trasformazione nelle concezioni scientifiche richiede del tempo perché fortemente contrastata dalla comunità accademica. I sostenitori del vecchio paradigma non cambiano facilmente idea, neanche di fronte a prove evidenti a favore del nuovo. Per mettere in discussione il vecchio paradigma, l'elenco delle anomalie deve essere lungo.[34] Ma qui NON si vuole stravolgere o mettere in discussione una legge di natura (la seconda legge della termodinamica), che è naturalmente ancora valida, si vuol solo eliminare un uso improprio del termine “disordine” che può condurre ad una errata interpretazione della reale “forza motrice” delle trasformazioni (la naturale tendenza dell'energia a disperdersi e diffondere) e indirizzare l'attenzione sul reale significato di uno strumento concettuale (l'entropia) creato per “misurare” una “grandezza misurabile” (la dispersione e diffusione di energia). Il Prof. Lambert era ben conscio della difficoltà nel riuscire a modificare il consolidato uso del “disordine” come descrittore dell'entropia, invece negli USA la cosa si sta rivelando più agevole di quanto egli potesse inizialmente supporre. Speriamo che anche in Italia possa essere così....

### Riferimenti bibliografici

- [1] a) M. F. Granville, “Student Misconceptions in Thermodynamics”, *J. Chem. Educ.* **1985**, *62*, 847-848. b) R. Baierlein, *Am. J. Phys.* **1994**, *62*, 15-26. c) L. S. Bartell, “Stories to Make Thermodynamics and Related Subjects More Palatable”, *J. Chem. Educ.* **2001**, *78*, 1059-1067. d) M. Sözbilir, J. M. Bennett, “A Study of Turkish Chemistry Undergraduates' Understandings of Entropy”, *J. Chem. Educ.* **2007**, *84*, 1204-1208. e) W. M. Christensen, D. E. Meltzer, C. A. Ogilvie, “Student ideas regarding entropy and the second law of thermodynamics in an introductory physics course”, *Am. J. Phys.* **2009**, *77*, 907-917.
- [2] a) N. C. Craig, E. A. Gislason, “First Law of Thermodynamics; Irreversible and Reversible Processes”, *J. Chem. Educ.* **2002**, *79*, 193-200. b) O. Redlich, “Entropy: a modern discussion”, *J. Chem. Educ.* **1975**, *52*, 374-376. c) J. P. Lowe, “Entropy: Conceptual Disorder”, *J. Chem. Educ.* **1988**, *65*, 403-406. d) H. Beall, “Probing Student Misconceptions in Thermodynamics with In-Class Writing”, *J. Chem. Educ.* **1994**, *71*, 1056-1057. e) R. S. Ochs, “Thermodynamics and Spontaneity”, *J. Chem. Educ.* **1996**, *73*, 952-954. f) J. H. Lechner, “Visualizing Entropy”, *J. Chem. Educ.* **1999**, *76*, 1382-1385. g) J. A. Campbell, “Reversibility and Returnability. Or, when can you return again?” *J. Chem. Educ.* **1980**, *57*, 345.
- [3] F. Marchetti, R. Pettinari, C. Pettinari, A. Cingolani, C. Di Nicola, “Sviluppo Storico del Concetto di Equilibrio Chimico”, *CnS Chimica nella Scuola*, **2009**, *31*, 18-29.
- [4] F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari, C. Di Nicola, A. Cingolani, “L'equilibrio Chimico. Rivisitazione del Principio di Le Chatelier”, *CnS Chimica nella Scuola*, **2010**, *32*, 36-46.
- [5] M. Barón, “With Clausius from Energy to Entropy”, *J. Chem. Educ.* **1989**, *66*, 1001-1004.

[6] a) W. Brostow, “Between Laws of Thermodynamics and Coding of Information: There is nothing wrong with Carnot's cycle, but contemporary thermodynamics may be more useful”, *Science* **1972**, *178*, 123-126. b) D. F. Styer, “Insight into entropy”, *Am. J. Phys.* **2000**, *68*, 1090-1096. c) J.-B. Brissaud, “The meanings of entropy”, *Entropy* **2005**, *7*, 68-96. d) J. M. Burgers, “Entropy and disorder” *Br. J. Philos. Sci.* **1954**, *5*, 70–71. e) K. K. Darrow, “The concept of entropy” *Am. J. Phys.* **1944**, *12*, 183–196. f) P. G. Wright, “Entropy and disorder” *Contemp. Phys.* **1970**, *11*, 581–588.

[7] a) H. S. Leff, “Thermodynamic entropy: The spreading and sharing of energy”, *Am. J. Phys.* **1996**, *64*, 1261-1271. b) H. F. Leff, “Entropy, its language, and interpretation” *Found. Phys.* **2007**, *37*, 1744-1766. c) F. L. Lambert, “Shuffled cards, messy desks, and disorderly dorm rooms – examples of entropy increase? Nonsense!”, *J. Chem. Educ.* **1999**, *76*, 1385-1387. d) F. L. Lambert, “Disorder – a cracked cruch for supporting entropy discussion”, *J. Chem. Educ.* **2002**, *79*, 187-192. e) F. L. Lambert, “Entropy is simple, qualitatively”, *J. Chem. Educ.* **2002**, *79*, 1241-1246. f) F. L. Lambert, H. S. Leff, “The correlation of standard entropy with enthalpy supplied from 0 to 298.25 K”, *J. Chem. Educ.* **2009**, *86*, 94- 98. g) H. S. Leff, F. L. Lambert, “Melding two approaches to entropy”, *J. Chem. Educ.* **2010**, *87*, 143. h) H. S. Leff, “What if entropy were dimensionless?”, *Am. J. Phys.* **1999**, *67*, 1114-1122.

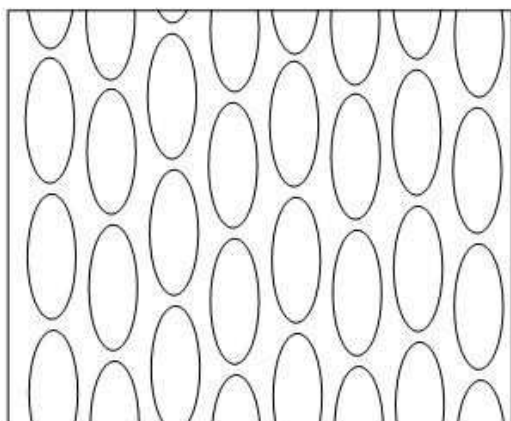
[8] <http://entropysite.oxy.edu/>

[9] Nella sezione “what’s new” del sito del Prof. Lambert è riportato un elenco, continuamente aggiornato, di nuove edizioni di testi universitari anglosassoni di Chimica Generale e Chimica Fisica che hanno completamente o quasi eliminato l’uso del concetto di disordine.

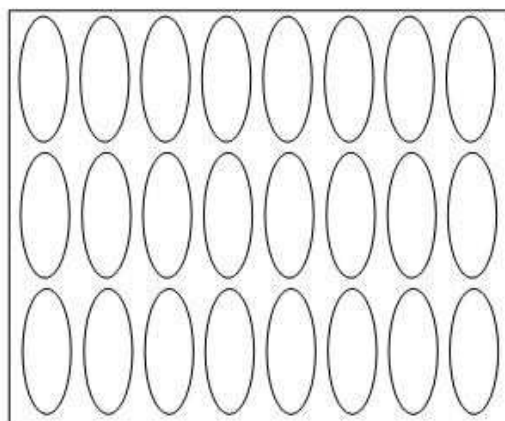
[10] K. G. Denbigh, “Note on Entropy, Disorder and Disorganization”, *Br. J. Philos. Sci.* **1989**, *40*, 323-332.

[11] Dati di entropia molare standard da: P. Altkin, J. De Paula, *Physical Chemistry*, 9 ed., Oxford University Press, Oxford, UK, **2010**, tabella 2.8, Resource Section, pag. 922.

[12] In effetti vi sono molti sistemi per i quali è possibile osservare transizioni ordine-disordine che sembrano contraddire la seconda legge della termodinamica. Un classico esempio è quello di alcune classi di cristalli liquidi. I cristalli liquidi sono sostanze che non passano direttamente dallo stato liquido a quello solido al diminuire della temperatura. In particolari condizioni questi materiali, costituiti da molecole polari con forme generalmente allungate, sono infatti in grado di organizzarsi in fasi intermedie che presentano caratteristiche sia dello stato liquido che di quello solido cristallino. Ad elevate temperature essi sono normali liquidi isotropici, con il tipico disordine della fase liquida, ma abbassando la temperatura essi possono subire transizioni attraverso fasi successive. Si possono riscontrare differenti fasi di parziale ordine, in cui le molecole si aggregano in funzione della loro forma e polarità. Ad es. la *fase nematica*, in cui gli assi lunghi delle molecole sono orientati preferenzialmente nella stessa direzione ma le loro posizioni parziali sono ancora sparpagliate, o la *fase smettica* in cui oltre ad una orientazione degli assi lunghi nella stessa direzione si aggiunge un ordine posizionale mono- o bi-dimensionale, dovuto al fatto che in questa fase le molecole si organizzano in strati (vedi Figura seguente).



fase nematica



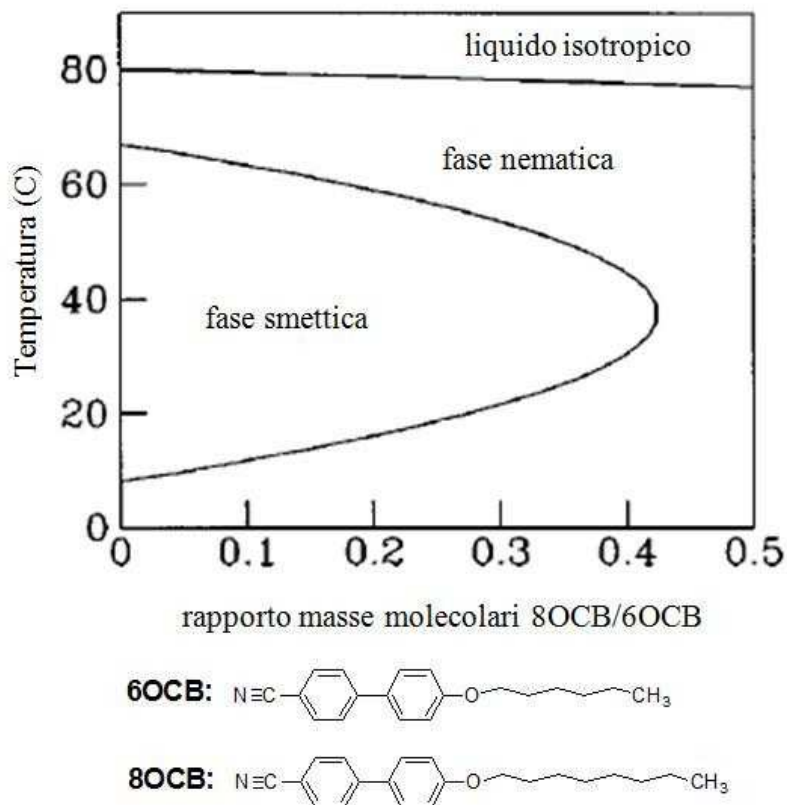
fase smettica

Tra queste due fasi è logico riconoscere il maggior ordine nella seconda, perciò al diminuire della temperatura ci si dovrebbe ragionevolmente attendere la transizione da liquido isotropico (molto disordinato) a fase nematica (abbastanza disordinata) poi a fase smettica (abbastanza ordinata) fino ad ottenere il solido vero e proprio (sistema ordinato). Ebbene vi sono diversi sistemi di ciano derivati contenenti due anelli benzenici, ad esempio la sostanza esilossiciano difenile (6OCB), che al diminuire della temperatura, passano attraverso le seguenti trasformazioni di fase:

liquido | isotropico → fase nematica → fase smettica → fase nematica → solido

Cioè, continuando a raffreddare il sistema, dalla fase smettica, altamente ordinata, si forma di nuovo la fase nematica meno ordinata! Ancora una volta siamo di fronte a situazioni (le cosiddette “re-entrant phases”, fasi rientranti) per le quali la semplice applicazione del binomio entropia-disordine a processi di raffreddamento non fornisce previsioni corrette. Si potrebbe obiettare che le fasi rientranti siano qualcosa di qualitativamente diverso rispetto alle precedenti fasi nematiche, ma esperimenti su miscele come il sistema ottilossiciano difenile/esilossiciano difenile (dove l’ottilossiciano difenile, 8OCB, è un derivato molto simile al precedente che però non presenta alcuna fase smettica al diminuire della temperatura) mostrano invece che non vi è alcuna differenza qualitativa tra la fase nematica e quella rientrante del derivato esilossiciano difenile (vedi Figura seguente).

Entropia: misura del disordine?...o della dispersione di energia?!



Quindi la fase nematica presenta un contenuto entropico che può essere maggiore ma anche minore della fase smettica, nonostante quest'ultima sia qualitativamente sempre la più ordinata (per ulteriori approfondimenti: P. E. Cladis, "Reentrant Phase Transitions in Liquid Crystals" in *Physical Properties of Liquid Crystals*, D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill Eds., Wiley, Weinheim, Germany, **1999**, Ch. 6.4, p. 289. D. Guillon, P. E. Cladis, J. Stamatoff, "X-ray study and microscopic study of the reentrant nematic phase", *Phys. Rev. Lett.* **1978**, *41*, 1598-1601. J. D. Lister, R. J. Birgeneau, "Liquid crystal phases and phase transitions", *Phys. Today* **1982**, *35*, 26-33. S. Singh, "Phase transitions in liquid crystals", *Phys. Rep.* **2000**, *324*, 107-269). Si possono riscontrare nella recente letteratura molti altri esempi di sistemi e processi che possono essere tranquillamente considerati possibili in base alla seconda legge della termodinamica, a patto però di abbandonare la vecchia idea che la maggiore entropia di un sistema sia legata ad uno stato macroscopico maggiormente disordinato. È possibile consultare ad esempio: M. Hansen, K. Anderko, *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill, New York, **1958**; D. A. Young, *Phase Diagrams of the Elements*, University of California Press, Berkeley, **1991**; R. J. Birgeneau, "Novel magnetic phenomena and high-temperature superconductivity in lamellar copper oxides", *Am. J. Phys.* **1990**, *58*, 28-40; C. Lobban, J. L. Finney, W. F. Kuhs, "The structure of a new phase of ice", *Nature* **1998**, *391*, 268-270; I.-M. Chou, J. G. Blank, A. F. Gohcharov, H.-K. Mao, R. J. Hemley, "In situ observations of a high-pressure phase of H<sub>2</sub>O ice", *Science* **1998**, *281*, 809-812; M. Adams, Z. Dogic, S. L. Keller, S. Fraden, "Entropically driven microphase transitions in mixtures of colloidal rods and spheres", *Nature* **1998**, *393*, 349-352.

[13] Clausius scrisse: "I prefer going to the ancient languages for the names of important scientific quantities, so that they mean the same thing in all living tongues. I propose, accordingly, to call *S* the **entropy** of a body, after the Greek word "**transformation**." I have designedly coined the word *entropy* to be similar to **energy**, for these two quantities are so analogous in their physical significance, that an analogy of denominations seems to be helpful." A. Ben-Naim in "A Farewell to Entropy Statistical Thermodynamics Based on Information", World Scientific Publishing, Singapore, **2008**, Preface, p. xvi.

[14] I. K. Howard, "S is for entropy. U is for energy. What was Clausius thinking?", *J. Chem. Educ.* **2001**, *78*, 505-508, e riferimenti ivi riportati.

[15] Un fondamentale concetto da tenere bene a mente è infatti quello di sistema termodinamico. Quando si fa riferimento ad un sistema termodinamico, esso **NON** può essere assimilato alla cameretta di uno studente. Infatti la cameretta è composta da molti oggetti macroscopici, cioè molti sistemi termodinamici, ma, attenzione, gli oggetti non sono tutti in contatto termico tra di loro. Alcuni potrebbero esserlo, ma molti sono distanti gli uni dagli altri, perciò non possono essere considerati come un unico sistema termodinamico. Ricordiamo infatti che un **sistema termodinamico**, per definizione, è **una porzione di materia costituita da un numero enorme di particelle microscopiche in continuo contatto termico tra loro e con l'ambiente** circostante. Un sistema termodinamico è quindi una porzione di materia costituita da particelle che possono scambiare energia tra loro, nei solidi attraverso le vibrazioni delle particelle contigue, mentre nei liquidi e gas, dove il movimento rotazionale e traslazionale è permesso, anche attraverso collisioni. Ne segue perciò che un singolo oggetto macroscopico, essendo costituito da un numero enorme di particelle in contatto termico tra loro, può essere considerato un sistema termodinamico, ma **NON** la cameretta con molti oggetti macroscopici (libri, giornali, CD, DVD, vestiti e così via...) perché essi non possono interagire termicamente gli uni con gli altri, cioè non possono scambiare energia direttamente tra loro.

- [16] H. Helmholtz, "Wissenschaftliche Abhandlungen", J. Balrth Ed., Leipzig, **1883**, vol. 2, pag. 972.
- [17] J. W. Gibbs, "Collected works", Yale University Press, New Haven, CT, **1928**, vol. 1, pag. 418. J. W. Gibbs, "The Scientific Papers of J. Willard Gibbs", Constable, London, 1906, vol. 1, p. 418, reprinted by Dover, New York, **1961**.
- [18] "...one must assume that an enormously complicated mechanical system represents a good picture of the world, and that all or at least most of the parts of it surrounding us are initially in a very ordered—therefore very improbable— state ... whenever two or more small parts of it come into interaction with each other, the system formed by these parts is also initially in an ordered state, and when left to itself it rapidly proceeds to the disordered most probable state." L. Boltzmann, "Lectures of Gas Theory"; S. G. Brush translator, University of California Press, Berkeley, CA, **1964**, pag. 442-443.
- [19] A. Sommerfield, "Thermodynamics and Statistical Mechanics. Lectures in Theoretical Physics", Academic Press, New York, **1956**, vol. 5, pag. 213.
- [20] E. I. Kozliak, F. L. Lambert, "Order-to-disorder' for entropy change? Consider the numbers!", *Chem. Educator* **2005**, *10*, 24-25.
- [21] K. J. Laidler, "The world of physical chemistry", Oxford University Press, Oxford, **1995**, pag. 127-128 e 318-319.
- [22] a) E. Aquilini, "Il filo di Arianna e...i modelli scientifici", *CnS La Chimica nella Scuola* **2003**, *25*, 19-21. b) E. Niccoli, "Le rappresentazioni dei concetti scientifici per una didattica della chimica in età precoce", *CnS La Chimica nella Scuola*, **2003**, *25*, 108-117.
- [23] D. F. Styer, "Entropy and Evolution", *Am. J. Phys.* **2008**, *76*, 1031-1033: in questo articolo l'autore riporta diversi riferimenti di pubblicazioni di "scienziati creazionisti", dimostrando l'inconsistenza delle posizioni creazioniste che vorrebbero basarsi su concetti termodinamici quali l'entropia, come misura del grado di disordine di un sistema.
- [24] Un interessante articolo sui diversi significati dell'entropia in differenti contesti, e sulle implicazioni linguistiche a livello di approccio didattico è il seguente: J. Haglund, F. Jeppsson, H. Strömdahl, "Different Senses of Entropy— Implications for Education", *Entropy* **2010**, *12*, 490-515.
- [25] G. Villani, "Complesso e organizzato", Franco Angeli s.r.l., Milano, 2008, cap. 4, par. 4, pag. 115.
- [26] a) F. L. Lambert, "Configurational Entropy Revisited" *J. Chem. Educ.* **2007**, *84*, 1548-1550. b) F. L. Lambert, E. I. Kozliak, "Residual Entropy, the Third Law and Latent Heat" *Entropy*, **2008**, *10*, 274-284. c) E. I. Kozliak, "Overcoming Misconceptions about Configurational Entropy in Condensed Phases", *J. Chem. Educ.* **2009**, *86*, 1063-1068.
- [27] Come indicato dal Prof. Craig, "The 'entropy of mixing' might better be called the 'entropy of dilution'" (N. C. Craig, "Entropy Analysis", Wiley, New York, **1992**, p. 92) cioè piuttosto che parlare di entropia di mescolamento, come se il mescolamento di due o più fluidi apporti un differente contributo all'aumento di entropia, si dovrebbe invece ragionare in termini di entropia da diluizione. La spontaneità del mescolamento di due o più fluidi non ha assolutamente nulla a che fare col mescolamento in sé; gas e liquidi (ideali) si mescolano spontaneamente perché le originali energie sono più disperse su un maggior numero di microstati più ravvicinati nella nuova situazione di maggior volume (E. F. Meyer, "Thermodynamics of "Mixing" of Ideal Gases. A Persistent Pitfall" *J. Chem. Educ.* **1987**, *64*, 676).
- [28] Per approfondimenti consultare: A. H. Jungermann, "Entropy and the Shelf Model: a Quantum Physical Approach to a Physical Property", *J. Chem. Educ.* **2006**, *83*, 1686-1694.
- [29] Dati di energia libera molare standard da: P. Altkin, J. De Paula, Physical Chemistry, 9 ed., Oxford University Press, Oxford, UK, **2010**, tabelle 2.6, 2.7 e 2.8, Resource Section, pagg. 918-925.
- [30] a) F. L. Lambert, "Why don't things go wrong more often? Activation Energies: Maxwell's Angels, Obstacles to Murphy's Law" *J. Chem. Educ.* **1997**, *74*, 947-948. b) F. L. Lambert, "Chemical Kinetics: as Important as the Second Law of Thermodynamics?" *Chem. Educator* **1998**, *3*, 1-6.
- [31] a) J. S. Cantrell, "Solar Energy Concepts in the Teaching of Chemistry", *J. Chem. Educ.* **1978**, *55*, 41-42. b) G. Condolo, E. Roletto, "L'energia. Dalla storia del concetto alla trasposizione didattica, parte prima", *CnS La Chimica nella Scuola* **1999**, *21*, 53-63. c) G. Condolo, E. Roletto, "L'energia. Dalla storia del concetto alla trasposizione didattica, parte seconda", *CnS La Chimica nella Scuola* **1999**, *21*, 79-88. d) E. Roletto, A. Regis, G. Condolo, "L'energia. Dalla storia del concetto alla trasposizione didattica, parte terza", *CnS La Chimica nella Scuola* **1999**, *21*, 148-157.
- [32] Riguardo al nostro precedente articolo sull'approccio all'equilibrio chimico attraverso l'analogia con il gioco delle carte (R. Pettinari, C. Pettinari, A. Cingolani, C. Di Nicola, F. Marchetti, "Utilizzo di analogie nell'insegnamento del concetto di equilibrio", *CnS La Chimica nella Scuola* **2009**, *31*, 85-96) qualcuno potrebbe contestare che anche noi avremmo dovuto porre maggiore attenzione ad utilizzare la metafora del mazzo di carte per rappresentare un sistema termodinamico in equilibrio, cioè una soluzione di sostanze chimiche interagenti tra loro. In effetti avremmo dovuto dare maggiore enfasi al processo di mescolamento e distribuzione delle carte, che può essere visto in analogia all'interazione termica tra le particelle di un sistema reale. Il costante mescolamento serve ad illustrare il processo di distribuzione dell'energia termica (moti molecolari) tra le particelle delle sostanze chimiche interagenti.
- [33] Agenti esterni come i terremoti, gli uragani, i tornado, sono temporanee ed accidentali accumulazioni di energia, la cui formazione è perfettamente in accordo con la seconda legge della termodinamica.
- [34] a) E. Roletto, "La scienza, la sua natura, i suoi metodi", IRIDIS, Stampa MG, Torino, **2007**, cap. 3, pag. 47-75. b) E. Roletto, A. Regis, M. Ghirardi, "La struttura gerarchica della chimica di base", *CnS La Chimica nella Scuola*, **2006**, *28*, 77-85. c) T. Kuhn, "La struttura delle rivoluzioni scientifiche", Einaudi, Torino, **1979**. d) S. Shapiro, "La rivoluzione scientifica", Torino, Einaudi, **2003**.