

L'entropia è disordine?

Giorgio F. Signorini

17/3/2005*

Introduzione

La scienza ha sempre cercato di descrivere i fenomeni sulla base di pochi principi e grandezze fondamentali. Una di queste è l'energia. La fisica ci insegna, ad esempio, che un corpo in un campo di forze conservative tende a portarsi verso regioni di minore energia potenziale, trasformandone l'eccesso in energia cinetica, in modo tale che l'energia totale si conservi. In pratica la situazione è spesso più complessa. Gli oggetti reali sono composti di un numero altissimo di corpi semplici (le molecole) in continuo movimento, che scambiano energia tra di loro e con quelli degli oggetti vicini sotto forma di calore. Quale legge governa questo scambio di energia?

Sappiamo per esperienza che una palla lasciata cadere trasforma la sua energia potenziale in energia cinetica, ma via via che essa rimbalza la sua energia si disperde verso il pavimento (che si riscalda impercettibilmente), finché la palla si ferma; d'altra parte, non basta scaldare il pavimento per far saltare la palla in alto. Una pentola calda in una cucina si raffredda, cioè l'energia (il calore) si *disperde* dall'oggetto nella stanza. Ma il calore si disperde nel senso opposto (dalla stanza all'oggetto) se consideriamo una ciotola con del ghiaccio. L'aria compressa all'interno della gomma di una bicicletta, se apriamo la valvola, fuoriesce e mentre lo fa si raffredda (quindi perde energia). Se gonfiamo la stessa gomma, l'aria al suo interno si riscalda.

La guida per comprendere questi fenomeni è una grandezza che prende il nome di entropia.

L'entropia di un sistema termodinamico è spesso identificata con il suo "disordine", e la sua tendenza ad aumentare, espressa dal secondo principio della termodinamica, con una tendenza della natura verso il disordine. Questa definizione, che ha il pregio di essere intuitiva e di carattere generale, non è però del tutto corretta se non si chiarisce cosa si intende per "disordine". Ci sono trasformazioni in cui l'entropia aumenta anche se intuitivamente si percepirebbe un aumento dell'ordine: ad esempio, la solidificazione di un liquido (sottoraffreddato). Questo è il motivo per cui molti autori preferiscono associare l'entropia con altri concetti, come il "grado di dispersione dell'energia", piuttosto che con il disordine.

Il significato di questa differenza può essere forse compreso meglio con una serie di esempi che trarremo dal mondo chimico e chimico-fisico.

Cominceremo con l'illustrare un gioco.

Il gioco dell'entropia

Prepariamo una scacchiera di 6 caselle per 6¹. Poi tiriamo due dadi e sistemiamo una pedina sulla casella indicata dal tiro (un dado indica la riga, l'altro la colonna). Continuiamo così a riempire a caso la scacchiera con un certo numero di pedine, diciamo $36 * 3 = 108$, in modo da avere una media di 3 pedine per casella.

*ultimo aggiornamento: 30 ottobre 2009

¹questo esempio è tratto da B. Selinger, *Chemistry in the Marketplace 5th ed.*, Harcourt-Brace 1998

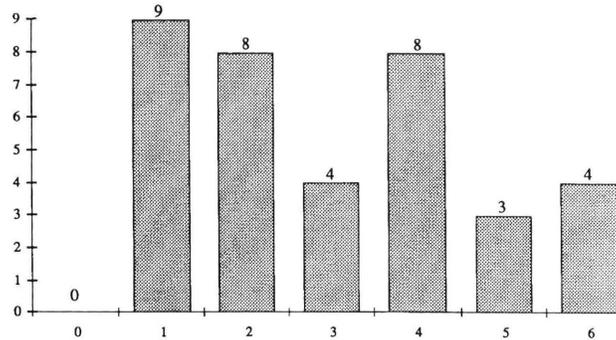
Come ci aspettiamo che siano disposte le pedine nelle varie caselle? Ovviamente, anche se la media è 3 pedine per casella, ci saranno alcune caselle con meno di 3, altre con più di 3. La figura 1 illustra un possibile risultato.

Figura 1: La scacchiera all'inizio del gioco con il numero di pedine in ciascuna casella

2	2	1	3	4	6
1	4	3	4	2	2
1	3	2	4	1	1
3	6	6	2	4	1
5	6	1	4	2	5
2	4	4	1	1	5

Possiamo descrivere questa situazione in modo sintetico, o meglio, statistico. Contiamo le caselle che contengono 1 pedina, quelle che ne contengono 2, etc., e rappresentiamo il risultato in un istogramma (figura 2). Come si vede, non tutte le caselle contengono 3 pedine, anzi ci sono più caselle con 1,2, o 4 pedine.

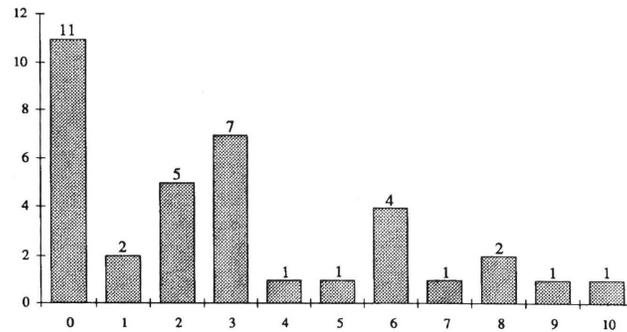
Figura 2: Numero di caselle con 0,1,2, etc. pedine (108 pedine su 36 caselle).



Ora muoviamo a caso le pedine tra le caselle. Per fare questo tiriamo i dadi due volte per ogni mossa: il primo tiro indica la casella da cui levare una pedina (se la casella è vuota, si ritira); il secondo tiro, dove metterla. Ripetiamo la cosa molte volte per simulare un rimescolamento efficiente. Dopo 1000 mosse, ad esempio, la situazione è quella della figura 3. Vediamo che la distribuzione si è modificata (ora ci sono anche molte caselle vuote).

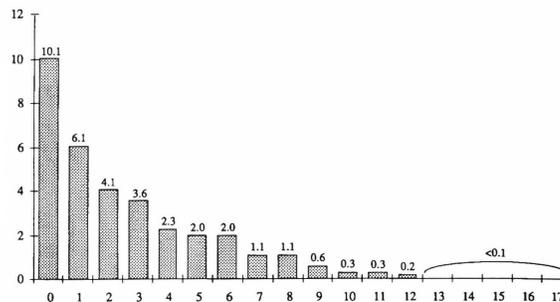
Se andiamo avanti con rimescolamenti di 1000 mosse otterremo istogrammi (distribuzioni) diversi. Se volessimo fare una statistica potremmo fare una media sui vari istogrammi che otteniamo. Come vi aspettate che sia l'istogramma mediato su 500 rimescolamenti?

Figura 3: Distribuzione dopo 1000 mosse.



La risposta è riportata nell'ultima figura (4). Vediamo che in media ci sono molte caselle vuote, un po' meno caselle con 1 pedina, ancora meno con 2, e sempre a scendere fino a medie molto basse per numeri di occupazione alti, tipo 13 o maggiore.

Figura 4: Distribuzione mediata su 500 mescolamenti ciascuno di 1000 mosse.



Questo risultato è confermato da una formulazione matematica di questa statistica. La distribuzione *tende* verso un istogramma che ha un andamento decrescente (in particolare, decresce *esponenzialmente*). Cioè, se io osservo la scacchiera dopo un rimescolamento, è *molto probabile* che veda una distribuzione di quel tipo invece che un'altra: ad esempio, invece di quella in cui ci sono 3 pedine in ogni casella o a quella in cui tutte e 108 le pedine sono in una sola casella.

Riflettiamo sul motivo per cui questo accade. Il motivo è che *ci sono molti più modi* di disporre le pedine con distribuzioni simili a quella nella figura che non con distribuzioni diverse.

La dimostrazione di questo risultato è così generale che lo si può applicare ai campi più diversi. Per esempio, se un certo numero di giocatori entrano in una sala scommesse ciascuno con un certo numero di gettoni, all'uscita è assai probabile che ci siano molti giocatori con nessun gettone, meno con un solo gettone, eccetera.

Un gas è come una scacchiera

Si può trattare allo stesso modo anche un sistema fisico. Un gas, ad esempio, è costituito da molecole che si muovono liberamente in un certo volume. Se dividiamo idealmente il volume in tante celle (l'equivalente delle caselle della scacchiera), la distribuzione (media) delle occupazioni delle caselle segue lo stesso andamento della figura 4.

Possiamo applicare questa conclusione anche alle energie delle molecole. In effetti, l'energia è una quantità che le molecole possono liberamente scambiarsi in piccole quantità, come le pedine o i gettoni. In questo caso la molecola rappresenta la casella e noi osserviamo la distribuzione di quante molecole hanno energia E_1 , quante hanno energia E_2 , etc. Seguendo esattamente il ragionamento del paragrafo precedente, possiamo concludere che è *poco probabile che tutte le molecole di un gas abbiano la stessa energia, mentre è estremamente probabile che la distribuzione delle energie decresca esponenzialmente*.

Oppure possiamo prevedere che *se un gas viene portato in qualche modo nella condizione in cui tutte le molecole hanno la stessa energia, dopo un po' si porterà ad avere la distribuzione più probabile*.

Abbiamo appena enunciato il secondo principio della termodinamica.

L'entropia e il Secondo Principio della termodinamica

Il Secondo Principio della termodinamica può essere formulato così:

In un sistema isolato termicamente sono possibili solo le trasformazioni che portano ad un aumento dell'entropia (o, al massimo, alla sua conservazione).

Se a "entropia" si sostituisce "probabilità" vediamo subito che questo enunciato esprime in sostanza quello che abbiamo appena visto. Ma anche il termine *probabilità* si può prestare a qualche confusione. È bene precisare:

L'entropia di un sistema in un certo stato macroscopico misura il numero di stati microscopici compatibili con esso.

Per intendersi:

- lo stato macroscopico, o *macrostato*, è quello caratterizzato dal valore statistico (globale, medio) del sistema: l'energia totale del gas o il numero totale delle pedine (108 nell'esempio fatto all'inizio)
- lo stato microscopico, o *microstato*, è una particolare configurazione di tutte le parti del sistema: cioè l'elenco delle energie di ciascuna molecola del gas, o di quante pedine stanno in ciascuna casella della scacchiera (la Figura 1 rappresenta un microstato).

In natura noi osserviamo solo macrostati. Ma la fisica ci dice che un macrostato è dovuto a un microstato: anzi, all'effetto medio di tutti i microstati con esso compatibili. Noi osserviamo una statistica.

A questo punto ci è chiaro che l'entropia non è associata tanto al *disordine* di un sistema, quanto al *numero di possibilità* che il sistema ha di disporsi al suo interno. In particolare l'entropia è maggiore se il sistema può *disperdere l'energia* in un numero maggiore di microstati.

Misuriamo l'entropia

Si può dare un valore quantitativo all'entropia, tramite la formula

$$S = k \ln W \quad (1)$$

dove S è l'entropia; k è una costante e W è il numero di microstati. Dato che il logaritmo naturale (\ln) è una funzione sempre crescente, ad un maggior numero di microstati corrisponde una maggiore entropia.

Nella figura 5 e nelle seguenti sono riportate le possibili distribuzioni dell'energia in un sistema di 3, 5, 21 elementi in cui l'energia media per elemento sia sempre uguale a \mathcal{E} . In quest'ultimo caso, l'analogia con il gioco della scacchiera appare evidente.

Figura 5: Possibili stati di un insieme di 3 elementi con energia totale $3\mathcal{E}$.

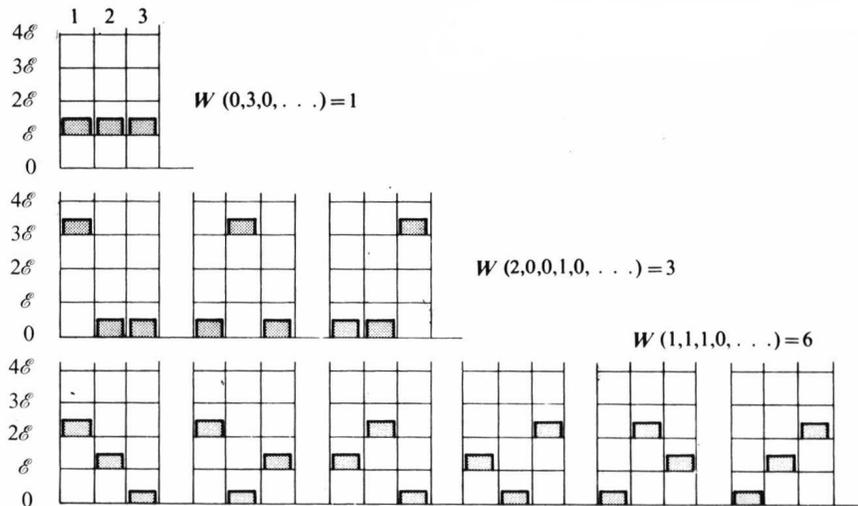


Figura 6: Possibili stati di un insieme di 5 elementi con energia totale $5\mathcal{E}$.

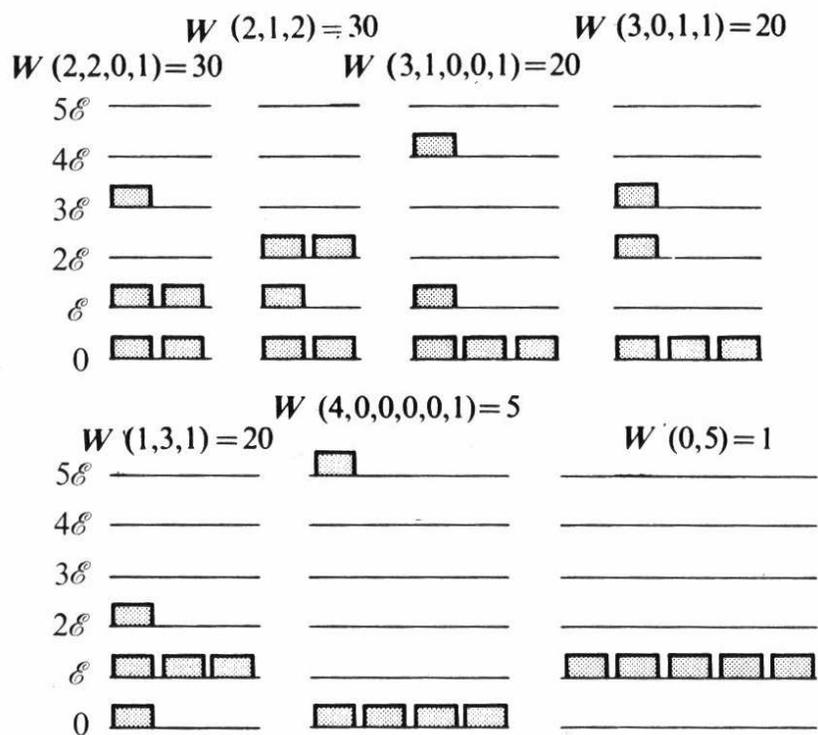
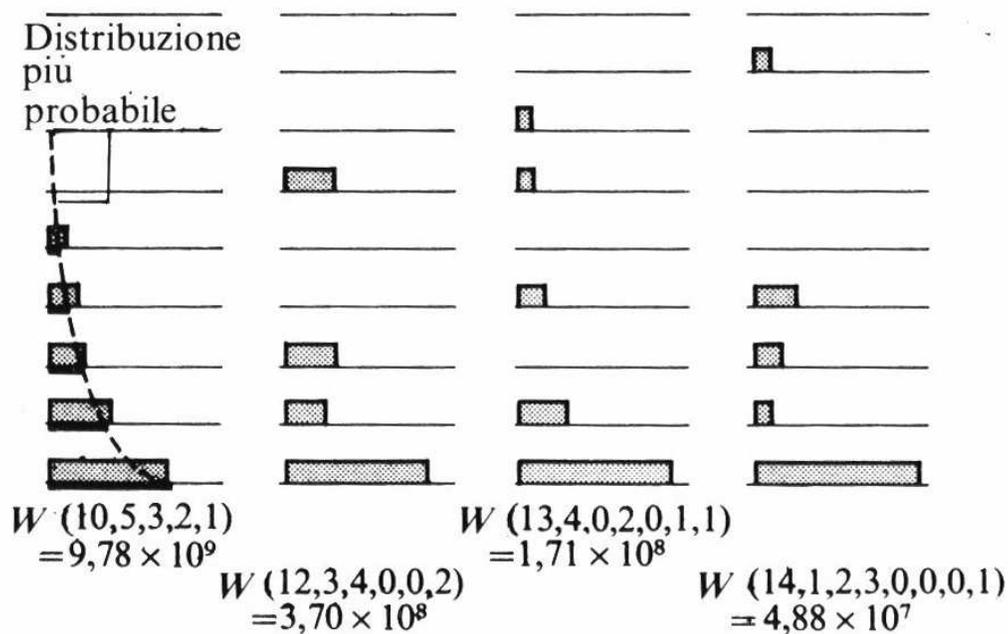


Figura 7: Possibili stati di un insieme di 21 elementi con energia totale $21\mathcal{E}$.



Accanto a ogni configurazione è riportato il numero dei microstati corrispondenti. Si noti anche che la predominanza della distribuzione più probabile cresce con il crescere dell'energia totale.

Il significato fisico è forse più chiaro con un esempio banale. Un gas che occupa un certo volume V può avere diverse configurazioni in cui le molecole sono diversamente distribuite in questo volume. Una configurazione in cui nella metà di destra del contenitore si trovano poche molecole mentre tutte le altre si trovano nella metà di sinistra ha un'entropia molto minore che la configurazione in cui le molecole sono equamente distribuite tra le due metà.

Si può calcolare il numero dei microstati nei due casi. C'è una sola maniera di disporre tutte le molecole in una sola metà del volume del recipiente, mentre ce ne sono molte di disporre metà delle molecole in ciascuna metà del volume (posso scambiare una molecola della metà di destra con una della metà di sinistra: ottengo lo stesso macrostato). Dalla tabella seguente si può vedere come il rapporto tra il numero dei microstati nei due casi sia schiacciante a favore del secondo già con sole 100 molecole:

n. molecole	modi di disporre tutte le molecole nella metà di sinistra	modi di disporre metà molecole in ciascuna metà del volume
4	1	6
10	1	152
12	1	924
20	1	184 756
100	1	10^{29}

Stati quantici

È utile fare ora una precisazione ai fini di quello che diremo tra poco. Sappiamo dalla fisica che le molecole sono governate non dalle leggi della meccanica classica (quelle di Newton, per intenderci), come i corpi macroscopici, ma da quelle della meccanica quantistica. Secondo la meccanica quantistica le proprietà delle singole molecole sono *quantizzate*: non possono assumere tutti i valori in un certo intervallo, ma solo alcuni valori distinti. Per esempio, l'energia di una molecola può stare solo su una serie di *livelli discreti*, in modo analogo a quanto avviene per i livelli degli elettroni in un atomo. Lo stesso vale per la loro disposizione nello spazio (anche qui può forse aiutare l'analogia con gli orbitali degli elettroni).

Si può dire in conclusione che le molecole possono assumere solo alcuni *stati quantici* a cui corrispondono determinate proprietà, come l'energia e la posizione nello spazio. Questo rende l'esempio della scacchiera particolarmente adatto a descrivere la realtà fisica: anche il numero delle pedine in una casella può essere solo un numero intero, non un qualsiasi numero reale.

Come cambia l'entropia di un sistema *non* isolato

Abbiamo visto che un sistema *isolato* in un certo macrostato assume l'entropia massima, cioè la configurazione con il massimo numero di microstati (quantici) compatibili con quel macrostato. Se però il sistema è messo in condizione di scambiare energia con l'esterno, l'entropia cambia. Questo può avvenire in due modi:

- scambiando energia sotto forma di *calore*. Se trasferiamo calore al sistema, la sua energia totale E aumenta, e aumenta di conseguenza il numero di modi in cui E può essere distribuita tra le molecole (il numero dei microstati); e quindi S . Il contrario avviene, se il calore passa dal sistema all'esterno: S in questo caso *diminuisce*! In effetti, c'è una definizione "termodinamica" di entropia in base alla quale la variazione di S è data dal calore fornito al sistema (in particolari condizioni, dette di *reversibilità*), diviso per la temperatura:

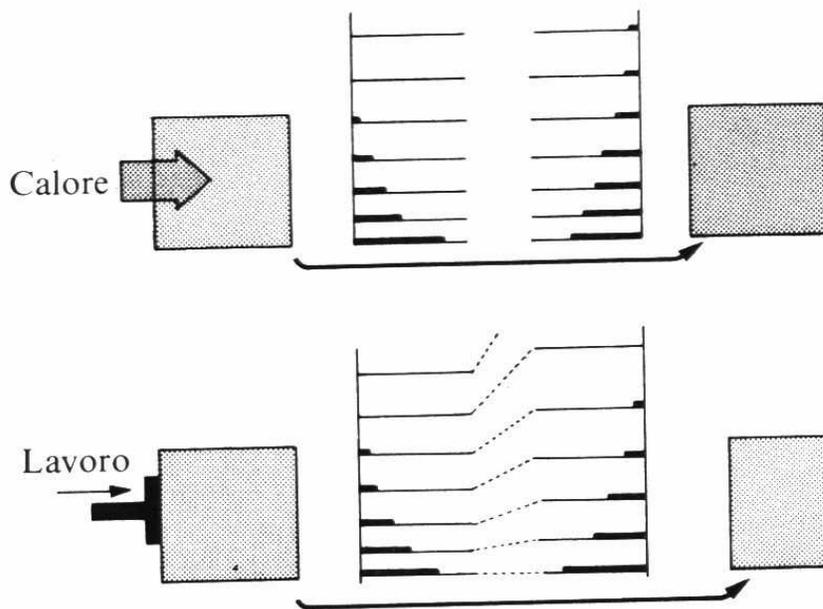
$$dS = \frac{dq^{rev}}{T} \quad (2)$$

- scambiando energia come *lavoro*. È quello che avviene quando, ad esempio, si comprime o si espande un gas in un cilindro con un pistone. In questo modo si modifica la struttura del sistema, cioè gli stati quantici delle molecole, ed in particolare la loro energia. La meccanica quantistica ci dice che i livelli energetici si avvicinano se il volume aumenta (vedi figura 8), e si allontanano se il volume diminuisce. Se le popolazioni dei livelli rimangono le stesse², il sistema *assorbe energia* quando essi si allontanano (bisogna fornire energia per comprimere un gas) e la *libera* quando si avvicinano (un gas che si espande fornisce energia all'esterno).

²questo avviene quando il lavoro viene eseguito in condizioni di isolamento termico e reversibilità

In entrambi questi casi cambia E ; non cambia S , perché il numero di microstati rimane lo stesso. Se però permettiamo al calore di fluire liberamente, per esempio in modo da mantenere costante la temperatura, esso *uscirà* dal sistema nella *compressione* (*l'entropia diminuisce*), e vi *entrerà* nell'*espansione* (*S aumenta*).

Figura 8: La differenza tra calore e lavoro



Variazioni di entropia in sistemi semplici

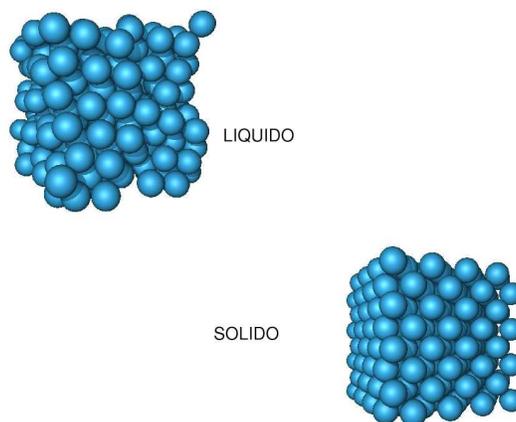
Fusione e cristallizzazione (e bicchieri in un cassetto)

Sappiamo che un cristallo ha una struttura *ordinata* con le molecole disposte a distanze e con orientazioni regolari. Al contrario, la stessa sostanza allo stato fluido (liquido o gassoso) ha le molecole disposte in modo *disordinato*.

È ragionevole quindi pensare che l'entropia di un fluido sia maggiore di quella del cristallo corrispondente. Più precisamente: nel fluido le molecole possono muoversi liberamente, mentre nel cristallo sono confinate in posizioni fisse; il fluido contiene più stati molecolari, quindi più microstati compatibili con un certo macrostato (ad es. una certa temperatura o densità) - e la sua entropia è maggiore di quella del solido. In queste condizioni un cristallo fonde perché l'entropia della sostanza aumenta se essa passa allo stato liquido.

Questo è quello che avviene se la temperatura è abbastanza alta. Però sappiamo che se raffreddiamo il sistema, a un certo punto il liquido cristallizza. Il Secondo Principio ci dice che se ciò avviene, in queste condizioni è l'entropia

Figura 9: cristallo e fluido



del *cristallo* a essere maggiore! Come è possibile che uno stato ordinato abbia entropia più grande di uno stato disordinato³?

La risposta può essere presentata così. Ad alta temperatura, la densità del sistema è bassa: le molecole nel liquido hanno molto spazio per muoversi, molti gradi di libertà e molti microstati, in confronto a quelli del solido. Ma raffreddando il sistema, la densità aumenta: lo spazio a disposizione delle molecole è poco, e *il sistema, pur restando disordinato, ha meno microstati a disposizione*; nel cristallo invece le molecole sono impacchettate meglio, lo spazio libero è maggiore, e il numero dei microstati a disposizione, pur diminuendo, diminuisce meno che nel liquido. Continuando a raffreddare si arriva ad una temperatura (densità) in cui l'entropia del cristallo è maggiore di quella del liquido.

Si può dire che una sostanza, tra il solido e il fluido, si porta nello stato a cui corrisponde una maggiore *dispersione dell'energia* tra i livelli molecolari.

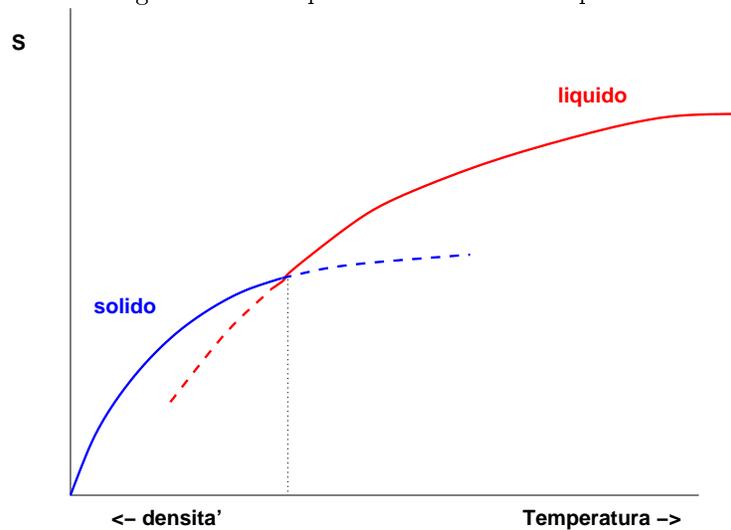
La "cristallizzazione" di un insieme di sferette o dischi di metallo in un piattino è un fenomeno che può essere osservato facilmente in casa.

Se ci si pensa, una cosa simile avviene quando dobbiamo sistemare degli oggetti in uno spazio limitato, ad esempio dei vestiti in una valigia o dei bicchieri in un cassetto. Se il contenitore è abbastanza grande, è più facile disporre gli oggetti a caso che non in modo ordinato. Ma se il cassetto è piccolo e i bicchieri sono tanti, l'esperienza insegna che è meglio cominciare a disporli in modo compatto e ordinato (per esempio, a "nido d'ape") - anche se lo spazio è sufficiente per metterli in modo disordinato: semplicemente, *ci sono più modi di disporli ordinatamente che non disordinatamente*.

In pratica, nella transizione di stato cristallo-liquido c'è anche un assorbimento di calore (necessario per rompere i seppur deboli legami tra le molecole che tengono unito il cristallo). Questo complica un po' la trattazione: in sostanza, il liquido ha un ulteriore eccesso di entropia sul solido, ma ci sarà sempre una temperatura sufficientemente bassa perché il solido diventi favorito entropicamente rispetto al liquido.

³notiamo che le forze di attrazione tra le molecole non sono decisive da questo punto di vista: anche un gas perfetto cristallizza, e lo fa anche un gas di "sfere dure" simulato al computer

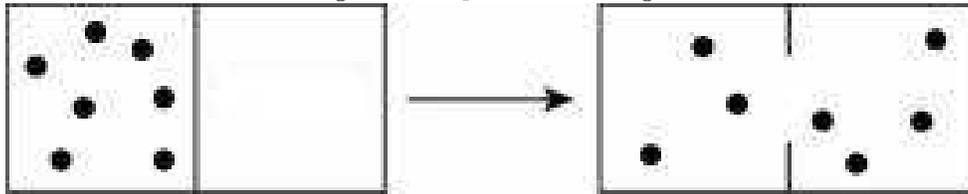
Figura 10: Entropia del cristallo e del liquido.



Espansione di un gas e mescolamento di fluidi (ideali)

Abbiamo già visto che quando un gas si espande a temperatura costante, la sua entropia aumenta. Questo avviene in generale anche in condizioni di isolamento termico⁴; perciò per il Secondo Principio della termodinamica il gas isolato si espande spontaneamente se possibile. Si è visto che questo si spiega con il fatto che nel volume più grande gli stati quantici sono più fitti, e quindi a parità di energia totale ci sono più microstati.

Figura 11: espansione di un gas

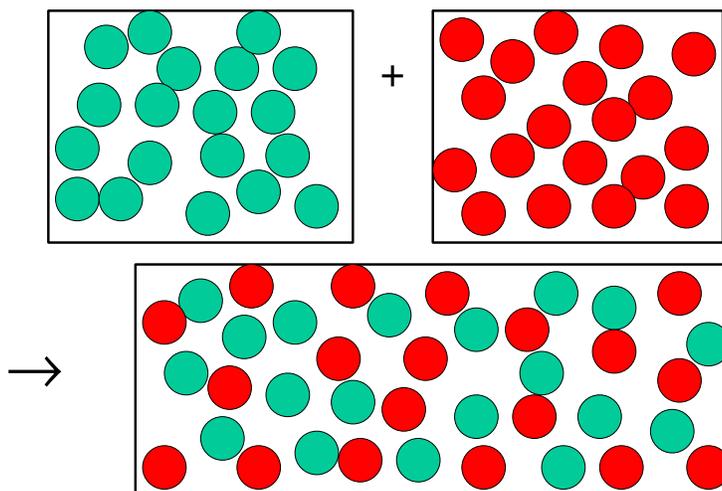


La stessa cosa avviene quando si *mescolano* due gas (ciascuno ha più microstati se occupa l'intero volume che non se sta confinato in una porzione del contenitore), oppure se si diluisce una sostanza in un solvente.

Anche qui abbiamo considerato sostanze con comportamento "ideale", cioè senza interazioni tra le molecole. Nei gas o nelle soluzioni reali vi sono deboli forze che tengono unite le molecole e la trattazione deve tenere conto *anche* di queste.

⁴al limite, l'entropia rimane costante se l'espansione avviene *reversibilmente* in isolamento termico.

Figura 12: mescolamento di due gas



Abbassamento crioscopico e innalzamento ebullioscopico

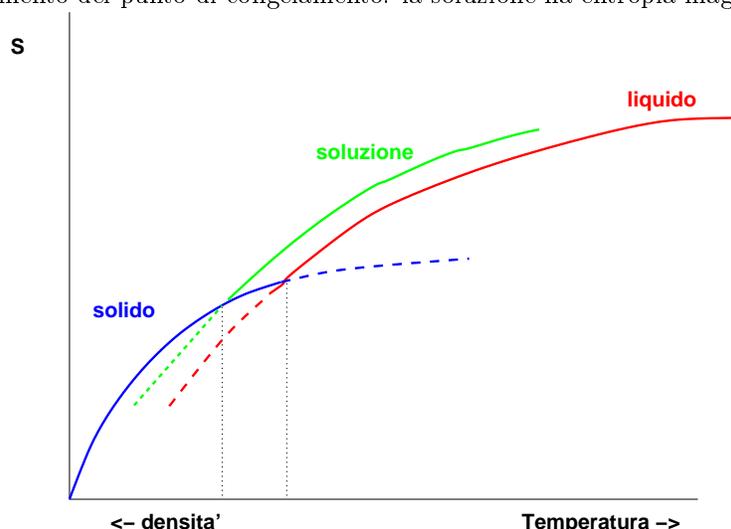
Se nell'acqua sciogliamo del sale, la sua temperatura di congelamento si abbassa sotto gli 0°C . Questo significa che a questa temperatura (a cui, nell'acqua pura, l'entropia del liquido e del cristallo sono uguali) il sale disciolto alza l'entropia della soluzione liquida (vedi Figura13); infatti, dato che il sale non è solubile nel ghiaccio l'entropia del solido rimane uguale. Con l'innalzarsi dell'entropia del liquido il punto di intersezione tra la curva del liquido e quella del solido si sposta a temperature più basse.

Che la soluzione abbia entropia più alta delle due sostanze separate è logico. Abbiamo visto che nel liquido il sale si scioglie perché ha entropia maggiore che non se rimane separato dall'acqua. La stessa cosa avviene per l'acqua. Anche l'acqua ha entropia maggiore se il sale vi si scioglie, perché in questo modo i livelli molecolari dell'acqua si differenziano ed aumenta il numero di microstati.

Analogamente avviene alla temperatura di ebollizione; il sale non passa nel vapore e pertanto l'entropia del gas è quella dell'acqua pura; ma quella della soluzione, che nell'acqua pura arriva ad essere superata da quella del gas a 100°C , qui si mantiene più alta fino a temperature un poco maggiori (innalzamento ebullioscopico).

Possiamo dire che la presenza dell'ospite (il sale) aumenta la possibilità di disperdere l'energia nella fase liquida rispetto alle due fasi solida e gassosa, e pertanto favorisce il liquido rispetto alle altre due fasi in un intervallo più ampio di temperature.

Figura 13: abbassamento del punto di congelamento: la soluzione ha entropia maggiore dell'acqua pura



Variazioni di entropia in sistemi complessi (uno sguardo fuori dal contenitore)

Finora abbiamo considerato trasformazioni in cui l'energia del sistema non cambia, ma viene semplicemente *ridistribuita* (in modo da massimizzare il numero di microstati). In pratica, e specialmente in situazioni di interesse chimico, le trasformazioni comportano una liberazione o un assorbimento di energia. Ad esempio, per mescolare due liquidi si devono distruggere le forze che tengono insieme le molecole nelle due sostanze pure e crearne di nuove tra le molecole dell'una e le molecole dell'altra. Il bilancio può essere positivo o negativo.

Se una trasformazione libera energia, e se questo avviene (come spesso avviene in laboratorio) in condizioni di temperatura costante, l'energia in eccesso viene ceduta all'ambiente circostante sotto forma di calore. Siccome in questo caso il contenitore con le sostanze non è isolato termicamente, il principio che prevede l'aumento dell'entropia non si può applicare al solo contenitore. Però si può sempre individuare una parte di spazio un po' più estesa del contenitore (ad esempio, il laboratorio) sufficientemente grande da potere assumere che attraverso le sue pareti non ci sia flusso di calore. Possiamo cioè considerare come sistema isolato l'insieme *contenitore + ambiente*: è in questo insieme che si deve realizzare l'aumento di entropia. La variazione totale di entropia nel nostro caso sarà dovuta a due contributi:

1. La variazione di entropia del contenitore (è quella che abbiamo considerato finora)
2. La variazione di entropia dell'ambiente, dovuta al flusso di calore da o verso il contenitore. L'entropia dell'ambiente aumenta se il calore fluisce dal contenitore verso l'ambiente

Non è detto che questi due contributi vadano nella stessa direzione. Ci sono reazioni chimiche in cui l'entropia delle sostanze coinvolte aumenta, e allo stesso tempo si libera calore aumentando l'entropia dell'ambiente; ma ce ne sono altre in cui aumenta l'entropia delle sostanze ma la reazione assorbe calore dall'esterno, facendo quindi *diminuire* quella dell'ambiente. Questa competizione tra i due termini è espressa dai chimici con una formula di questo tipo:

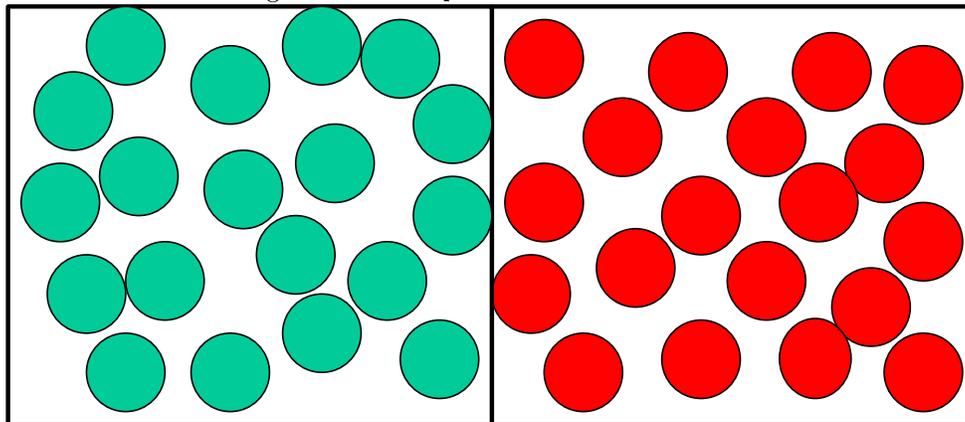
$$\Delta S - \frac{\Delta H}{T} > 0 \quad (3)$$

il primo termine è l'aumento di entropia del contenitore, il secondo quello dell'ambiente (ΔH è il calore entrato nel contenitore a pressione costante, quindi $-\Delta H$ è il calore *uscito* da esso). La formula esprime il contenuto del Secondo Principio, cioè che la variazione totale di entropia deve essere maggiore di zero.

Acqua e olio

In analogia a quanto accade per due gas, quando due liquidi si mescolano, l'entropia totale aumenta, e quindi il mescolamento di due liquidi è in generale un processo spontaneo. Sappiamo però che ci sono liquidi che non si mescolano: ad esempio, acqua e olio in un bicchiere formano due strati separati (vedi Fig. 14).

Figura 14: due liquidi che non si mescolano

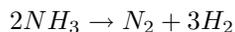


In un certo senso, qui la natura favorisce la configurazione *ordinata* del sistema (i liquidi separati) rispetto a quella *disordinata* (i due mescolati in una soluzione)! La spiegazione è data dal secondo contributo all'entropia. È vero che, con il mescolamento dei liquidi, l'entropia *delle due sostanze* aumenta⁵, ma al contrario quella dell'ambiente diminuisce, e diminuisce di più di quanto sia aumentata quella delle sostanze.

Cos'è che fa diminuire l'entropia dell'ambiente? Per mescolare i due liquidi si devono rompere i legami tra le molecole di acqua e quelli tra le molecole di olio, e sostituirli con con legami acqua-olio, più deboli. Quindi per mescolare i due liquidi si deve assorbire calore dall'esterno. L'ambiente perde calore a favore del contenitore, e questo calore determina una sua diminuzione di entropia, maggiore dell'aumento dell'entropia delle sostanze.

Reazioni chimiche

L'entropia cambia anche quando avviene una reazione chimica. Consideriamo ad esempio una reazione tra gas, la dissociazione dell'ammoniaca in azoto e idrogeno:



Dato che da due molecole se ne formano quattro, ci si aspetta che l'entropia aumenti. Infatti ad alta temperatura questa reazione è spontanea. Dobbiamo però considerare anche l'aumento di entropia dell'ambiente dovuto

⁵per essere precisi, a temperature ordinarie l'immiscibilità di olio e acqua è dovuta al fatto che la miscela ha una *minore entropia* delle sostanze pure, al contrario del caso generale considerato qui. Questo *effetto idrofobico* (dovuto alla particolare struttura dell'acqua pura) diminuisce comunque di importanza a temperature più alte, dove l'assunzione che l'entropia aumenti con il mescolamento ritorna valida; essa è comunque valida per altre coppie di liquidi immiscibili, come ad es. benzene e formammide

all'energia prodotta nella reazione (necessaria per rompere i legami nell'ammoniaca e crearli in azoto e idrogeno). Sappiamo che questa reazione è *endo-termica*, cioè assorbe calore: quindi l'entropia dell'ambiente diminuisce.



Se la reazione avviene o no, dipende dalla temperatura. Mentre l'aumento di entropia delle sostanze è fisso, la diminuzione di entropia dell'ambiente (il secondo termine nella (3)) è uguale al calore di reazione diviso per T : ad alte temperature è trascurabile in confronto al primo termine, ma a temperature più basse (sotto i $180^{\circ}C$) diventa preponderante rispetto ad esso, e la reazione non avviene più.

Conclusione

L'entropia dei sistemi isolati aumenta non per un'(inquietante) tendenza dell'universo verso il disordine, ma per una (lapalissiana) tendenza verso stati più probabili; dove "più probabili" significa "a cui corrisponde un maggior numero di stati microscopici".

La differenza tra questi due modi di interpretare l'entropia risulta chiara se si considerano alcuni fenomeni che avvengono spontaneamente, anche se apparentemente comportano una diminuzione, non un aumento, del disordine: la cristallizzazione di un liquido, la separazione di due liquidi immiscibili. In questi casi una configurazione più ordinata permette al sistema di disperdere la sua energia in un maggior numero di stati microscopici che non quella disordinata.

Ci sono poi alcuni casi in cui effettivamente l'entropia del sistema diminuisce, ma il processo avviene lo stesso perché attraverso lo scambio di calore con l'esterno si aumenta l'entropia di quest'ultimo in misura tale da compensare la diminuzione che avviene nel sistema.

Figura 16: “Bambini, diminuite l’entropia della vostra stanza!”

