

## Entropia ed energia libera



• Per tutti una riflessione sull'estrema varietà dei campi in cui la chimica entra in gioco (alle volte occorre scavare un po', ma sotto sotto la si trova quasi dappertutto) e su alcuni concetti importanti e per nulla intuitivi può contribuire, in un certo senso, a svelare un segreto, a far capire che essa è diversa da come molte volte la concepiamo. •

(Gianni Fochi *Il segreto della chimica*, Longanesi)

L'autore Gianni Fochi è laureato in chimica e ha insegnato presso la Scuola Normale Superiore di Pisa; professore e scienziato, vincitore di numerosi premi tra cui il Pirelli INTERNETional Award 1999, ha scritto numerosi testi di divulgazione. Il linguaggio del libro *Il segreto della chimica* è ironico e anticonformista e rende la lettura scorrevole e piacevole. Il testo è accessibile a tutti anche quando affronta argomenti difficili come l'entropia e l'energia libera. Proprio su questi argomenti riportiamo alcune parti del capitolo 6 "Perché"?

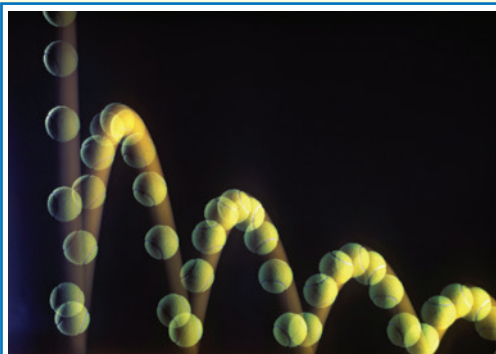
### ■ L'universo scialacquatore

Se è vero che l'universo conserva la sua energia, è vero anche che esso spende di continuo e irreversibilmente un'altra ricchezza. Questa è costituita dalla sua varietà. Dopo che la palla è caduta, l'universo è più uniforme: è venuta a mancare la differenza di quota fra la palla e la superficie terrestre. Se qualcuno vuole risollevarla la palla, deve consumare energia, per esempio ossidando una certa quantità di glucosio fornitagli direttamente o indirettamente dagli alimenti.

Ebbene: ristretti in una molecola di glucosio si trovano sei atomi di carbonio, dodici d'idrogeno e sei d'ossigeno, per un totale di ventiquattro atomi. Per «bruciare» questa molecola, devono essere respirate sei molecole d'ossigeno, ciascuna delle quali è formata da due atomi. Prima della respirazione il sistema è dunque formato da trentasei atomi, raggruppati in una molecola di glucosio e in sei molecole d'ossigeno gassoso (totale: sette molecole). Alla fine dei processi ossidativi che seguono il rigonfiarsi dei polmoni,

quei trentasei atomi si trovano dispersi in sei molecole di biossido di carbonio e sei d'acqua, per un totale di dodici molecole. Nel complesso, l'universo è diventato più uniforme di prima, quando due terzi degli atomi che stiamo considerando erano concentrati nel piccolo spazio di una sola molecola.

Se poi andiamo a vedere da dove proviene l'energia immagazzinata nel glucosio, ci rendiamo conto che essa deriva dal sole. Infatti la sintesi del glucosio avviene nelle piante, e nel suo complesso non è altro che il processo inverso dell'ossidazione respiratoria: sei molecole di biossido di carbonio e sei d'acqua si trasformano in una molecola di glucosio. Se la respirazione libera energia, la sintesi deve quindi assorbirne una quantità uguale, che deriva dalle radiazioni solari: ecco il ben noto nome di fotosintesi (sintesi per effetto della luce).



Una serie di scatti fotografici in successione mostra che i rimbalzi di una pallina sul pavimento si smorzano a ogni urto perché essa «perde» via via un po' di energia a causa degli attriti.

## Pagine di scienza

Dunque il nostro organismo compie lavoro a spese dell'energia del sole, il quale a sua volta la produce tramite reazioni nucleari. Irraggiando lontano da sé dell'energia che in origine ha in sé, la nostra stella contribuisce comunque a rendere l'universo più uniforme. Se prima o poi si arrivasse all'uniformità completa, non ci sarebbe più la possibilità che essa aumenti ancora; e, siccome qualunque evento naturale accresce l'uniformità dell'universo, nessun fenomeno potrebbe più avere luogo: l'universo sarebbe un universo morto.

In termodinamica, piuttosto che parlare di uniformità, si ricorre a una grandezza a essa collegata: l'entropia. Il secondo principio della termodinamica afferma appunto che una trasformazione è possibile se fa aumentare l'entropia dell'universo.

### ■ Non perdiamoci nell'universo

Quando si ha che fare con reazioni chimiche, prendere ogni volta in considerazione l'universo può essere scomodo. Conviene allora enunciare il secondo principio della termodinamica in modo che si limiti a sfruttare informazioni sul sistema e trascuri l'ambiente, pur continuando a dirci se una trasformazione è o non è possibile.

Ciò potrebbe dare a qualche ambientalista spiritoso il destro di esclamare: lo dicevo che dell'ambiente i chimici se n'infischiano! Scherzi a parte, il secondo principio, ripensato tenendo gli occhi puntati solo sul sistema *reagenti/prodotti*, afferma che una reazione chimica può avvenire se nel sistema essa abbassa la cosiddetta energia libera. Vediamo di spiegare in maniera semplice, per quanto è possibile, cosa sia questa grandezza, il cui simbolo è un G maiuscolo, in omaggio allo

scienziato americano Josiah Willard Gibbs (1839-1903). Essa risulta come somma algebrica di due contributi, uno di carattere termico e l'altro di carattere entropico. Anzitutto bisogna dire che s'è convenuto di considerare positivo il calore quando nella reazione il sistema l'acquista; ci sono molte reazioni *esotermiche*, nelle quali il sistema, al contrario, cede calore all'ambiente: in questi casi la convenzione adottata ci impone di dare al calore il segno meno. [...]

Questo calore, detto variazione di *entalpia* ( $\Delta H$ ), è il primo dei due termini che contribuiscono alla variazione di energia libera ( $\Delta G$ ). L'altro è il prodotto della temperatura assoluta ( $T$ ; vedi più avanti) per la variazione di entropia ( $\Delta S$ ):

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

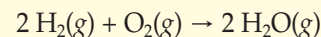
Il secondo principio dice che l'energia libera deve diminuire (e quindi il  $\Delta G$ , che può essere calcolato con quest'equazione, dev'essere negativo) per un sistema che subisce una trasformazione. In altre parole, dopo che abbiamo scritto sulla carta una reazione chimica, possiamo stabilire se essa nella realtà può avvenire come l'abbiamo immaginata noi o nel senso contrario, cioè se per caso quelli che noi avevamo pensato come reagenti vanno invece considerati prodotti e viceversa. Può addirittura succedere che il  $\Delta G$  risulti positivo in qualunque delle due direzioni il sistema si evolva: cosa ci dice allora il secondo principio? Che nessuna delle due trasformazioni opposte è possibile. In altre parole, il sistema è in uno stato di equilibrio: non cambierà, perché la sua energia libera ha raggiunto il suo valore minimo, e così qualunque spostamento la farebbe aumentare, cosa che il secondo principio vieta.

Si badi che il primo principio non

dice nulla sulla possibilità che una reazione avvenga: si limita a fare il ragioniere, preoccupandosi soltanto che non ci siano ammanchi o avanzzi di energia. Se la reazione che trasforma trenta grammi della sostanza A in venti grammi della sostanza B e dieci grammi della sostanza C, libera 100 chilocalorie, la reazione inversa (quella che trasforma venti grammi di B e dieci di C in trenta di A) deve assorbire 100 chilocalorie. Una volta che ha fatto questi conti in tasca all'universo, controllando che non venga ceduta o assorbita neppure una sola caloria in più o in meno, il primo principio ha fatto il suo mestiere: stabilire quale delle due reazioni può avvenire (quella diretta o quella inversa) non è un compito che esso è in grado di svolgere. Viene allora chiamato in causa il secondo principio.

Facciamo un esempio. L'idrogeno e l'ossigeno, se si trovano a contatto col platino, reagiscono fra loro anche a temperatura ambiente, dando vapor d'acqua e sviluppando un calore sufficiente a incendiare la miscela dei due gas. [...] Per essere precisi, quando volumi uguali di vapor d'acqua, ossigeno e idrogeno si trovano mescolati, se la pressione totale è tre atmosfere (una per ogni gas) e la temperatura è venticinque gradi centigradi, per ogni grammo d'idrogeno che si consuma vengono liberate 28,9 ( $\Delta H = -28,9$  kcal).

Che cosa possiamo dire dell'entropia? Cominciamo con l'osservare in quali rapporti numerici stanno reagenti e prodotti. Due molecole d'idrogeno reagiscono con una molecola d'ossigeno, dando due molecole di vapor d'acqua:



Quest'equazione chimica rappresenta sei atomi coinvolti nella reazione. Essi sono suddivisi all'inizio

## Pagine di scienza

fra tre molecole e alla fine soltanto fra due: dunque la formazione del vapor d'acqua riduce il loro trovarsi sparpagliati e genera una loro distribuzione meno casuale. Possiamo anche dire meno uniforme, perché dopo la reazione i sei atomi stanno in due punti anziché in tre, e quindi c'è più spazio vuoto (che naturalmente si distingue da quello occupato).

Avviene insomma un calo nell'entropia del sistema. Sfogliando i testi scientifici che riportano dati termodinamici sperimentali, cioè dedotti da misure, si può trovare che nelle condizioni suddette il  $\Delta S$  è  $-5,3$  calo-

rie/grado. Allora, visto che per passare dalla temperatura centigrada a quella assoluta bisogna aggiungere 273 gradi (perché questa è la temperatura assoluta corrispondente allo zero centigrado), e naturalmente ricordando che, come si dice un po' rozzamente, «meno per meno dà più», possiamo calcolare un  $\Delta G$  pari a  $-27,5$  chilocalorie.

Ecco che il  $\Delta G$  è negativo, cioè la reazione fa diminuire l'energia libera del sistema. Dunque il secondo principio ci dice che essa può avvenire. Se durante i calcoli facciamo attenzione ai segni dei due termi-

ni, scopriamo che ciò è dovuto alla prevalenza del contributo termico: il calore sviluppato (che come s'è detto ha per convenzione il segno meno) è tanto alto da superare l'effetto contrario dovuto alla diminuzione di entropia. Se fosse invece prevalso l'effetto entropico, come può avvenire a temperature molto alte (ricordiamoci che il  $\Delta S$  va moltiplicato per la temperatura assoluta), sarebbe stata possibile la reazione inversa, cioè la decomposizione dell'acqua in idrogeno e ossigeno.