

Termodinamica irreversibile e sistemi viventi

di Manfredo Quadroni

1. Dinamica classica e scienza moderna

La scienza moderna porta ancora l'impronta profonda della rivoluzione scientifica del 17mo secolo, che ne decretò la nascita. Il trionfo delle leggi della gravitazione universale di Newton nello spiegare e nel prevedere il moto dei corpi celesti e il successo delle leggi del moto nello studio della caduta dei corpi e di innumerevoli fenomeni naturali "quotidiani" portarono gli ambientisti scientifici filo-newtoniani ad immaginare che la natura con la sua incredibile complessità potesse essere spiegata mediante poche leggi e forze fondamentali. Ancora oggi può risultare difficile staccarsi dai concetti e dagli schemi di pensiero impostici dalla fisica classica. Eppure sin dall'inizio alla visione newtoniana dell'universo fisico non mancarono opposizioni, di carattere sia scientifico che filosofico. Non tutti erano disposti ad accettare che le discrepanze tra i risultati predetti dalle leggi della dinamica e certi risultati reali fossero dovute solo ad errori di misura o a caratteristiche del sistema che lo rendono non ideale. Dal punto di vista filosofico le opposizioni erano forse ancora più intense. Infatti le leggi di Newton pongono l'uomo solo al centro di un universo governato da leggi immutabili, dove Dio appare essere più lontano che mai, quasi estraneo. In questa visione della creazione ogni avvenimento, anche il più microscopico è predeterminato, date le leggi fondamentali e le condizioni iniziali. Le ribellioni intellettuali contro questo universo-macchina furono molteplici. Oggi il sogno di unificare la scienza in unico schema di leggi è andato in pezzi. La scienza è in crisi di fronte alla complessità di molti fenomeni che appaiono caotici, alla molteplicità della natura, alla irreversibilità dei fenomeni, di fronte ad un universo frammentato invece che unitario, pieno di "sorprese potenziali". Una trasformazione del nostro modo di pensare è necessaria per superare questa fase, abbandonando gli schemi classici di pensiero per far posto a nuovi meno rigidi e meno statici, più adatti alla nuova visione di un universo in trasformazione che deve sostituire quella ottocentesca di un universo-orologio completamente prevedibile.

La meccanica quantistica e quella statistica con le loro impostazioni probabilistica nonché il principio di indeterminazione di Heisenberg inflissero duri colpi al determinismo newtoniano senza però stravolgere fondamentalmente l'edificio della fisica classica. La termodinamica, a partire dal principio della diffusione del calore di Fourier e soprattutto la termodinamica dei sistemi irreversibili hanno posto nuove basi per lo sviluppo di una scienza che prescinde da modelli meccanicistici per avvicinarsi ai fenomeni naturali e tentare di spiegare quello che era sempre stato inspiegabile per la scienza classica: l'organizzazione della vita. Per far questo essa poggia su una variabile "trascurata" dalla scienza classica: il tempo. Mentre per Newton in tempo non è altro che una variabile indipendente come le altre, che può essere invertita a piacimento senza cambiare fondamentalmente il sistema, la termodinamica dei sistemi irreversibili dimostra che il senso nel quale avvengono i processi naturali non è indifferente rispetto al tempo, o meglio dipende da una variabile nuova che è destinata a crescere col tempo in tutti i processi naturali: l'entropia. Il tempo da il senso degli avvenimenti, del divenire, dello scorrere della vita. In questo contributo vogliamo brevemente introdurre i fondamenti della termodinamica dei sistemi irreversibili (v. bibliografia [1], [2], [3]) in quanto questa disciplina potrà assumere una grossa importanza per la comprensione dei sistemi dinamici che incontriamo in natura e per lo sviluppo del pensiero scientifico in genere.

2. Le basi della termodinamica

2.1 Il primo principio

Come la termodinamica reversibile anche quella irreversibile si fonda sugli stessi due principi fondamentali che tutti conosciamo. Il primo principio esprime in pratica la conservazione dell'energia nel corso degli scambi tra un sistema e l'ambiente circostante ed è spesso formulato come segue:

$$dE = dQ - dW \quad (1)$$

dove E rappresenta l'energia interna del sistema, Q e W rispettivamente il calore e il lavoro scambiati con l'esterno. Questa formulazione è valida per un cosiddetto sistema chiuso, capace cioè di scambiare energia ma non materia con l'ambiente. La distinzione tra i tre tipi di sistemi, isolato, chiuso ed aperto, è fondamentale in tutta la termodinamica. Un sistema aperto può

scambiare con l'esterno sia materia che energia in tutta le sue forme, mentre si definisce chiuso un sistema in grado di scambiare solo energia con l'ambiente circostante. Un sistema si dice isolato, ovviamente, quando non può scambiare né materia né energia.

2.2 Il secondo principio

Il secondo principio è il pilastro portante dello studio dei sistemi irreversibili. Di esso esistono numerose formulazioni equivalenti, come spesso avviene in termodinamica, dato che ogni funzione di stato (p, es. G, H, E, F, S, v. appendice) può essere espressa come la trasformata di Legendre di altre due. La forma più evoluta del secondo principio che vogliamo presentare qui introduce l'entropia come funzione di stato e la definisce chiaramente come la grandezza che determina la direzione nella quale avvengono i processi naturali.

Esiste una funzione di stato denominata entropia (S) che possiede le seguenti proprietà:

A) l'entropia di un sistema è una proprietà estensiva

B) la variazione di entropia dS può essere scomposta in due termini, cioè

$$dS = d_e S + d_i S \quad (2)$$

dove $d_e S$ è dovuto agli scambi tra sistema e ambiente mentre $d_i S$ è causato esclusivamente dai processi interni al sistema.

C) la produzione di entropia $d_i S$ dovuta a processi interni al sistema non è mai negativa. Essa è nulla quando nel sistema avvengono unicamente processi reversibili mentre è positiva se siamo in presenza di processi irreversibili (cioè reali).

Questi pochi postulati ci portano già a diverse considerazioni: in un sistema isolato, che non ha quindi nessuna forma di scambio con l'ambiente, $d_e S$ è nullo, di conseguenza abbiamo che

$$dS = d_i S > 0$$

cioè l'entropia di un sistema isolato non può che aumentare nel tempo.

Consideriamo per esempio il sistema I (v. fig.1), non isolato, incluso in II, che è invece un sistema isolato. Vediamo subito che la variazione di entropia totale del sistema minore dS_I può anche essere negativa se la produzione interna $d_i S_I$ è controbilanciata da un flusso di entropia da I a II, cioè se $d_e S_I < 0$ e $|d_e S_{II}| > |d_i S_I|$

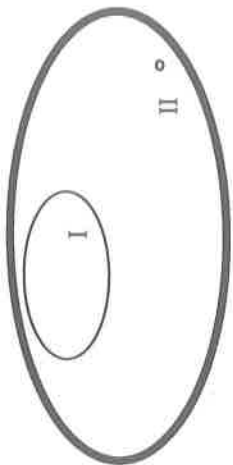


Fig. 1

Il secondo principio rimane perfettamente valido sia per I che per II e per qualsiasi sistema si consideri, tenendo ovviamente conto delle caratteristiche dello stesso e formulando il principio in modo corretto.

La scomposizione di dS costituisce il passaggio dalla termodinamica reversibile a quella irreversibile.

2.3 Dal reversibile all'irreversibile

La termodinamica "scolastica" è strettamente limitata ai processi reversibili. Prendiamo ad esempio il classico ciclo della macchina termica di Carnot: il gas si trasforma esclusivamente seguendo curve isoterme o adiabatiche che descrivono processi perfettamente reversibili. Ad esempio la curva isoterma soddisfa in ogni suo punto l'equazione di stato dei gas perfetti $pV = nRT$. Ma questa equazione descrive una situazione di equilibrio, abbiamo quindi un sistema che si muove da un punto di equilibrio ad un altro immediatamente adiacente. Non a caso i processi reversibili possono avvenire per definizione solo se le condizioni al margine del sistema sono perfettamente continue, cioè solo se p , es. la temperatura del sistema differisce da quella dell'ambiente solo di una grandezza infinitesimale dT . Un processo reversibile deve quindi avvenire in un numero infinito di passi e necessita quindi anche di un tempo infinito.

Vediamo quindi che i processi reversibili sono una pura idealizzazione mentre tutti i processi reali sono irreversibili. Agli albori della

termodinamica nell'800 i processi irreversibili erano considerati come imperfezioni, disturbi dovuti a difetti delle apparecchiature o delle macchine che si volevano costruire. Oggi ci rendiamo conto che essi sono la realtà. Una qualsiasi discontinuità nel sistema che consideriamo provoca inevitabilmente l'apparire di processi irreversibili. Un esempio elementare può essere derivato dalla situazione schematizzata nella figura 1.

Supponiamo che vi sia uno scambio di calore tra i sistemi I e II, espresso con δQ (il differenziale del calore non è un differenziale totale). La formula classica per la produzione di entropia dovuta a scambio calorico è:

$$dS = \delta Q/T \quad (3)$$

dove T è la temperatura del sistema considerato (nel nostro caso poniamo $T(I) = T_I$ e $T(II) = T_{II}$). Ora, è chiaro che la produzione totale di entropia dovuta a questa trasmissione di calore sarà

$$dS = \frac{\delta Q_I}{T_I} + \frac{\delta Q_{II}}{T_{II}}$$

ma poiché $\delta Q_I = -\delta Q_{II}$ avremo

$$dS = \delta Q \left(\frac{1}{T_I} - \frac{1}{T_{II}} \right)$$

mentre in termodinamica reversibile lo stesso calcolo ci avrebbe dato il risultato $dS = 0$. Per il sistema II, che abbiamo definito come isolato, la termodinamica reversibile non può che darci la condizione $dS = 0$, mentre se consideriamo anche la possibilità di processi irreversibili il risultato è che per un sistema isolato $dS = d_i S > 0$. Generalizzando abbiamo che

$$dS = d_e S + d_i S \quad (4)$$

dove $d_i S = 0$ per processi reversibili o per un sistema all'equilibrio.

$d_i S > 0$ per processi irreversibili (reali)

2.4 Il significato dell'entropia

Una definizione di entropia in termini concettuali non esiste. Il secondo principio infatti sancisce unicamente alcune proprietà fondamentali di questa grandezza senza specificarne il significato intuitivo. Vediamo che la crescita dell'entropia è la "freccia del tempo" che stabilisce il senso degli avvenimenti e che fa in modo che il nostro universo non possa essere "fatto andare all'indietro".

Un primo tentativo di correlare l'entropia con caratteristiche fisiche osservabili fu quello di Boltzmann, che coincide anche con una delle prime applicazioni in fisica del calcolo delle probabilità.

Per Boltzmann, l'entropia di un dato stato è correlata alla probabilità del realizzarsi dello stato stesso e così la crescita dell'entropia coincide con la convergenza verso lo stato più probabile, lo stato in cui eventuali fluttuazioni microscopiche hanno la maggiore probabilità di mantenersi invariato. La formula di Boltzmann per l'entropia è:

$$S = k \cdot \log (P) \quad (5)$$

dove P è il numero di modi in cui un dato stato può realizzarsi. Nonostante questa definizione abbia avuto una enorme importanza nello sviluppo della termodinamica, la sua applicazione rimane limitata allo studio di gas ideali e sistemi molecolari elementari. Inoltre vedremo come la sua validità sia limitata a condizioni non troppo lontane dall'equilibrio termodinamico. In condizioni lontane dall'equilibrio stati con bassissime probabilità possono realizzarsi.

Esiste la possibilità di calcolare l'entropia e le sue variazioni per processi irreversibili elementari come la conduzione termica, reazioni chimiche semplici o la diffusione di particelle. Non appena la complessità aumenta il significato dell'entropia diventa tuttavia problematico e una quantificazione risulta impossibile. Resta la sua indubbia importanza a livello concettuale.

2.5 Flussi e forze

Anche se l'entropia è un concetto sfuggivo che rifiuta una razionalizzazione, possiamo renderci conto della sua importanza esaminando le leggi che legano la produzione di entropia ad alcuni processi elementari.

Prendiamo nuovamente in considerazione il sistema di fig.1. Assumiamo che in esso siano in atto due processi irreversibili: una reazione chimica che coinvolge le specie $\gamma = 1, 2, \dots, k$ e una trasmissione di calore tra I e II.

L'espressione per d_1S diventa quindi:

$$d_1S = \delta Q \left(\frac{1}{T_I} - \frac{1}{T_{II}} \right) - \sum_{\gamma} \frac{\mu_{\gamma}}{T} dn_{\gamma} \quad (6)$$

dove n_{γ} è il numero di moli della specie γ mentre μ_{γ} è definito come il potenziale chimico di γ , cioè

$$\mu_{\gamma} = -T \left(\frac{\delta S}{\delta n_{\gamma}} \right)_{E, V, n_r} = \left(\frac{\delta G}{\delta n_{\gamma}} \right)_{T, p, n_r}$$

Per la produzione di entropia d_1S/dt abbiamo quindi

$$\frac{d_1S}{dt} = \frac{\delta Q}{dt} \left(\frac{1}{T_I} - \frac{1}{T_{II}} \right) - \sum_{\gamma} \frac{\mu_{\gamma}}{T} \frac{dn_{\gamma}}{dt} \quad (7)$$

A questo punto è fondamentale notare che, generalizzando, la produzione di entropia d_1S/dt è sempre esprimibile nella forma

$$\frac{d_1S}{dt} = -J_k \cdot X_k ; \quad (8)$$

dove J_k rappresenta sempre un flusso relativo al processo k (in (7) per esempio $\delta Q/dt$ e dn_{γ}/dt) e X_k la forza ("driving force") che dà origine al medesimo processo k (in questo caso la differenza di temperatura o i potenziali chimici delle singole specie).

Ora, si osserva spesso in natura una interferenza tra processi di natura diversa che avvengono contemporaneamente nello stesso sistema. Sappiamo p. es. che se induciamo in un sistema omogeneo una differenza di temperatura, questo può causare un flusso di diffusione di particelle, mentre un gradiente di concentrazione può causare differenze locali di temperatura che causano quindi diffusione termica. Esistono quindi legami tra i flussi e le

forze dei diversi processi, che sono spesso accoppiati nei sistemi viventi per fini ben precisi. Tipico a livello di membrane cellulari è il trasporto di una sostanza contro un gradiente di concentrazione sfruttando un potenziale elettrico favorevole o ancora il mantenimento degli stessi gradienti di concentrazione mediante l'accoppiamento con una reazione chimica. L'assunzione più semplice possibile per le relazioni tra flussi e forze è la linearità e questo ci porta alle cosiddette equazioni fenomenologiche lineari che si sono rivelate efficaci per spiegare p.es la termodiffusione menzionata in precedenza: siano 1 e 2 processi irreversibili che avvengono contemporaneamente nello stesso sistema, abbiamo per J_1 e J_2 :

$$\begin{aligned} J_1 &= L_{11} X_1 + L_{12} X_2 ; \\ J_2 &= L_{21} X_1 + L_{22} X_2 ; \end{aligned}$$

Questo approccio porta alla termodinamica irreversibile lineare, valida principalmente in prossimità di uno stato di equilibrio.

Non vogliamo addentrarci oltre nell'argomento, preferendo privilegiare alcune considerazioni importanti per lo studio di sistemi biologici.

2.6 Stati stazionari di non equilibrio

È fondamentale distinguere tra gli stati di equilibrio termodinamico e i cosiddetti stati stazionari, caratterizzati dalla stabilità nel tempo delle variabili di stato che caratterizzano il sistema (p.es. T, V, p, concentrazioni di singole specie,...).

Esempi di stati stazionari si riscontrano a tutti i livelli negli organismi viventi; la cellula in omeostasi che non si divide e non si differenzia è di per sé un sistema estremamente complesso allo stato stazionario. Al suo interno, tutti i processi metabolici sono costituiti da una successione di reazioni chimiche per la quale le concentrazioni dei prodotti intermedi non variano nel tempo e che si mantiene quindi autonomamente allo stato stazionario. Simili meccanismi richiedono un continuo apporto di materia e/o energia dall'esterno e convertono continuamente composti inutilizzabili in composti utili per la cellula e rispettivamente i prodotti del metabolismo in sostanze recuperabili o di facile eliminazione. La differenza a livello cinetico tra un simile sistema all'equilibrio e uno allo stato stazionario può essere schematizzata come segue :



$$v_1' = v_1 \quad v_2' = v_2 \quad v_3' = v_3$$

$$V_1 = V_2 = V_3 = 0$$

Stato stazionario $\rightarrow A \leftrightarrow B \leftrightarrow C \leftrightarrow D \rightarrow$

$$v_1' \neq v_1 \quad v_2' \neq v_2 \quad v_3' \neq v_3$$

$$V_1 = V_2 = V_3 \neq 0$$

dove v_k e v_k' e V_k sono rispettivamente la velocità della reazione diretta, dell'inversa e la somma delle due.

Per quanto riguarda l'entropia i due stati si distinguono per il fatto che, nonostante in entrambi i casi il valore di S sia per definizione costante (come del resto tutte le altre variabili di stato), per lo stato stazionario questo si realizza mediante l'equilibrio tra $d_e S$ e $d_i S$ mentre per l'equilibrio termodinamico entrambi i termini si annullano:

Equilibrio $dS = d_e S + d_i S = 0$ con $d_e S = d_i S = 0$;

Stato stazionario $dS = d_e S + d_i S = 0$ $d_e S = -d_i S$;

da cui, visto che $d_i S > 0$, segue immediatamente che per lo stato stazionario $d_e S < 0$. Stati stazionari non possono quindi sussistere in sistemi isolati poiché un flusso di entropia verso l'esterno è necessario al loro mantenimento.

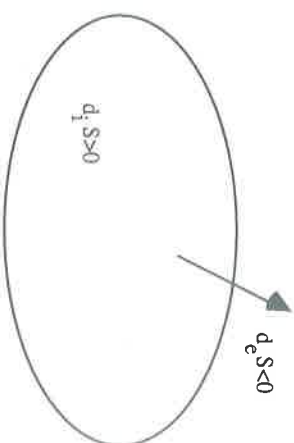


Fig.2

Se consideriamo per esempio una cellula in equilibrio termico con l'ambiente circostante con il quale scambia quindi soltanto materia, abbiamo che per mantenere uno stato stazionario l'entropia totale della materia che lascia la cellula deve essere maggiore di quella di quella che entra. Possiamo dire che la cellula degrada quanto riceve dall'esterno e sfrutta questo processo per mantenere la sua organizzazione interna e mantenersi quindi in vita. In altre parole ogni organismo vivente "pompa" entropia verso l'ambiente circostante.

Altri aspetti riguardanti gli stati stazionari sono pure estremamente interessanti: si può dimostrare che allo stato stazionario il valore della produzione interna di entropia $d_i S/dt$ è almeno localmente ad un minimo. $d_i S/dt$ diminuisce costantemente mentre ci avviciniamo al punto stazionario S da qualsiasi punto all'interno della sua regione di stabilità.

Sembra che il sistema tenda naturalmente allo stato in cui è richiesto il minimo lavoro per mantenerlo in funzione. Si può pure dimostrare che spesso (non sempre) convergendo verso lo stato stazionario l'entropia totale diminuisce, il sistema si ordina.

2.7 Stati stazionari e stati evolutivi.

Abbiamo visto come il concetto di stato stazionario è adatto per descrivere i processi vitali di esseri viventi (o sistemi dinamici) in fase non evolutiva, in quelle fasi in cui le proprietà e le grandezze caratteristiche non variano. La stabilità che contraddistingue solitamente i punti stazionari inoltre ricorda molto da vicino le capacità adattative degli esseri viventi che riescono entro certi limiti a mantenere costanti le loro condizioni interne indipendentemente dalle variazioni ambientali. È pure chiaro che un essere vivente che attraversa una fase di crescita, differenziazione o morfogenesi intensa ben difficilmente può essere concepito come uno stato stazionario. Tutti i processi attraverso i quali un sistema evolve qualitativamente verso un nuovo stato avvengono lontano dall'equilibrio e dagli stati stazionari, e comportano in genere una intensa dissipazione di energia per la costruzione delle nuove strutture. Durante queste fasi "evolutive" il sistema può diventare estremamente sensibile agli influssi ambientali, che in alcuni casi possono dirigere il sistema in una o nell'altra direzione ai cosiddetti punti di biforcazione. Così, pur essendo le traiettorie future predeterminate dalla natura stessa del sistema, la scelta tra le diverse possibili evoluzioni si effettua mediante "comunicazione" con l'ambiente circostante. Il caso stesso può al limite essere l'arbitro della situazione, ma si postula che p.es. la

differenziazione cellulare sia guidata mediante gradienti di sostanze morfogenetiche opportunamente orientati all'interno del tessuto. Siamo a confronto con una materia capace di "parlare", ascoltare e svilupparsi, il cui comportamento ci sorprende continuamente. Siamo lontanissimi dalla visione deterministica della fisica classica.

Se Newton "interrogava la materia e questa gli rispondeva", noi ora interroghiamo la materia e otteniamo più nuove domande che risposte.

3. Appendice

Simboli non spiegati nel testo:

E	Energia interna di un sistema
W	Lavoro effettuato su un sistema
Q	Calore scambiato
S	Entropia
P	Pressione
T	Temperatura in °K
V	Volume
n	Numero di moli di una specie chimica
R	Costante universale dei gas
G	Energia libera di Gibbs
H	Entalpia
F	Energia libera di Helmholtz;

4. Bibliografia

- [1] I.Prigogine, *Introduction to thermodynamics of irreversible processes*, New York, Wiley Interscience, 1970
- [2] I.Prigogine, *Dall'essere al divenire, Tempo e complessità nelle scienze fisiche*, Einaudi, 1986
- [3] I.Prigogine, I Stengers, *La nuova alleanza*, Torino, Einaudi, 1981

Per approfondimento su temi specifici :

- P. Glansdorff, I.Prigogine, *Thermodynamic theory of structure, stability and fluctuations*, New York, 1971.
I. Prigogine, *La complessità*, Torino, Einaudi, 1981