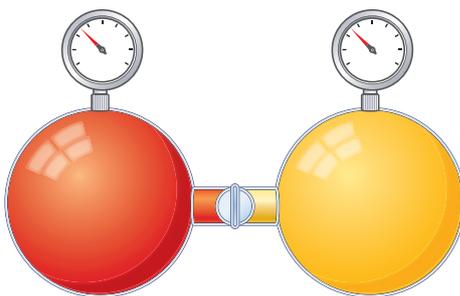
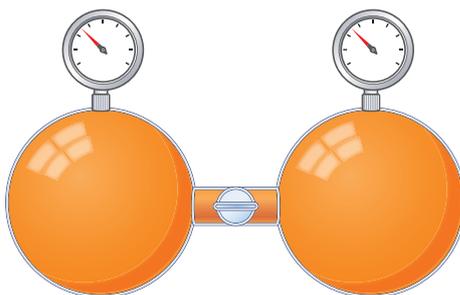


In questa scheda ci poniamo l'obiettivo di spiegare più approfonditamente come l'entropia di un sistema sia strettamente collegata all'organizzazione a livello particellare dell'energia interna del sistema stesso; in questo modo sarà più facile comprendere le ragioni per cui se in un sistema isolato avviene una trasformazione spontanea si determina un aumento della dispersione dell'energia e quindi un aumento dell'entropia.

Supponiamo dunque di avere due palloni di vetro di uguale volume collegati con un tubo di dimensioni trascurabili provvisto di rubinetto. Inizialmente ognuno dei due palloni contiene quantità identiche (per esempio, 1 mol) di due diversi gas monoatomici. Per comodità possiamo anche immaginare che i due gas abbiano colore diverso così che, quando il rubinetto è chiuso, è possibile distinguere anche visivamente che nel pallone di sinistra è presente soltanto il gas «rosso» e in quello di destra soltanto il gas «giallo». Il sistema è in equilibrio termico con l'ambiente, quindi la temperatura dei due gas è identica. Un altro dato macroscopico sperimentale è la uguale pressione nei due palloni, peraltro facilmente deducibile dalle premesse sulle condizioni iniziali (stessa temperatura e stesso numero di molecole in ogni pallone).



Aperto il rubinetto tra i due palloni eseguiamo un intervento trascurabile dal punto di vista energetico e, sapendo che non avvengono reazioni chimiche, osserviamo che i due gas si mescolano. Lo stato finale di equilibrio è infatti caratterizzato dal fatto che il colore della miscela gassosa nei palloni è arancione e l'analisi chimica dei due miscugli può confermare che i due gas si sono equamente distribuiti nei due palloni (in entrambi i palloni sono presenti 0,5 mol di gas rosso e 0,5 mol di gas giallo). Anche i valori delle grandezze macroscopiche dei gas nei due palloni non cambiano.

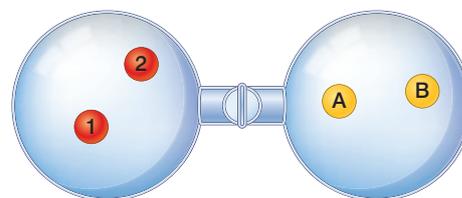


Il buon senso consente di affermare che il fenomeno della spontanea miscelazione dei due gas non è spontaneamente invertibile; inoltre i dati sperimentali indicano chiaramente che a livello particellare si è realizzata un'equa distribuzione delle molecole tra i due palloni.

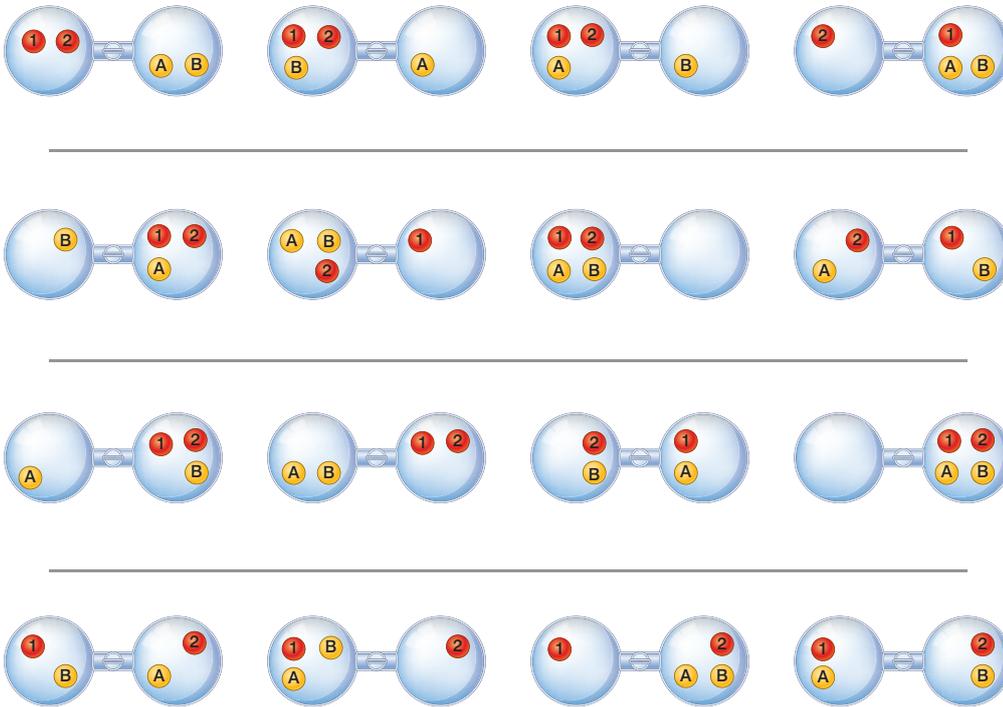
Molti fenomeni reali simili a quello descritto permettono di affermare che lo stato finale corrisponde a una situazione uniforme, cioè caratterizzata da una equa distribuzione delle molecole. Perché le cose vanno proprio e sempre in questo modo?

Per rispondere a questa domanda proponiamo una semplice simulazione: supponiamo che inizialmente in ciascun pallone vi siano soltanto due molecole, due di gas rosso (contrassegnate con le cifre 1 e 2) e due di gas giallo (contrassegnate con le lettere A e B).

Quando il rubinetto è chiuso non esiste altro modo di distribuire le molecole, ma se apriamo il rubinetto esse possono mescolarsi creando situazioni diverse. Ciascuno dei modi con cui le molecole del sistema si distribuiscono nei palloni corrisponde a livello particellare a una disposizione del sistema stesso.



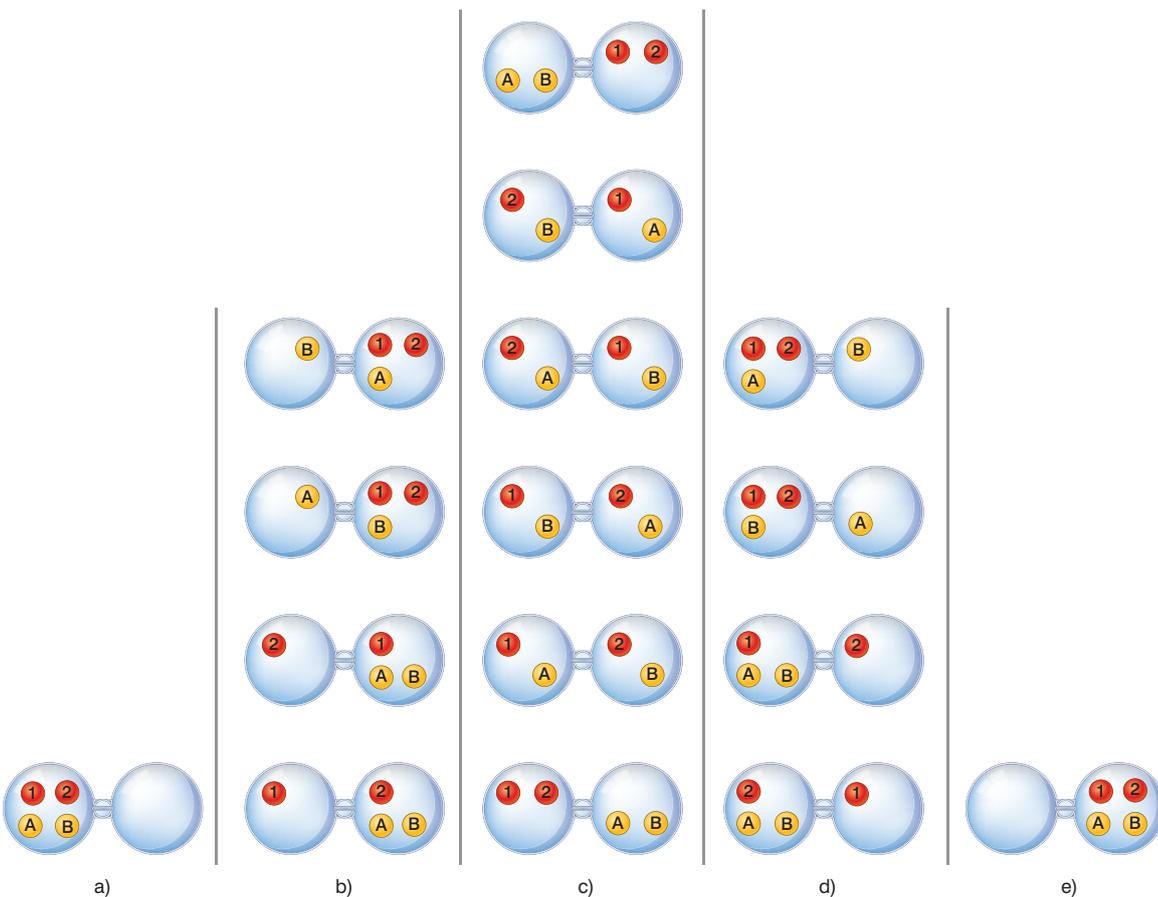
In generale, ciascun modo di distribuirsi delle particelle a cui corrisponde un determinato stato macroscopico del sistema prende il nome di **configurazione**.



L'apertura del rubinetto e il moto casuale delle molecole consentono di passare da una sola configurazione iniziale del sistema a 16 (cioè 2^4) configurazioni differenti, mostrate nella figura in alto.

L'aspetto importante di questa trasformazione spontanea è l'aumento da 1 a 16 delle possibili configurazioni del sistema, e che ognuna di esse ha la stessa probabilità di verificarsi.

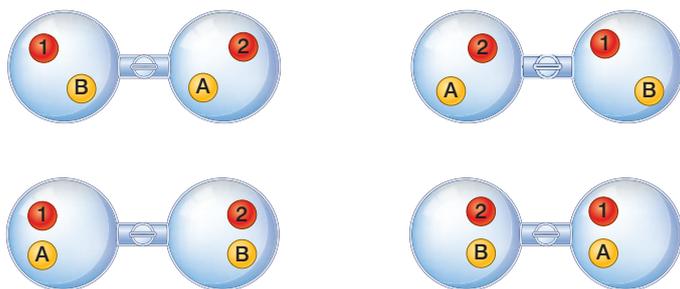
Andiamo ora a suddividere le 16 configurazioni in cinque raggruppamenti a seconda di come le quattro molecole si distribuiscono nei due palloni:



Si può notare che le configurazioni in cui le molecole si distribuiscono in modo simmetrico, cioè numericamente uguale nei due palloni (raggruppamento c), hanno maggiore probabilità di realizzarsi rispetto alle altre.

Dobbiamo anche tenere presente che per un osservatore che potesse «vedere» il sistema dall'esterno le molecole dello stesso gas, pur essendo state diversamente contrassegnate nella nostra simulazione, non sarebbero distinguibili tra loro. Da questa considerazione consegue che esistono alcune configurazioni che «si manifestano» in modo identico a livello macroscopico, corrispondono cioè allo stesso stato del sistema. D'ora in poi le chiameremo **configurazioni equivalenti**.

È importante notare che tra le 6 configurazioni a distribuzione simmetrica ce ne sono 4 equivalenti che corrispondono proprio a una distribuzione uniforme delle molecole: in nessun altro raggruppamento ce ne sono tante.



Proviamo ora a immaginare di ripetere la simulazione raddoppiando il numero di molecole di ciascun gas; in questa situazione si può facilmente immaginare che il numero delle configurazioni che il sistema può assumere quando i gas si mescolano diviene assai più grande: sono possibili infatti ben 256 (cioè 2^8) configurazioni.

Da questi esempi è possibile dedurre la relazione matematica tra il numero di particelle N e il numero di configurazioni corrispondenti C :

$$C = 2^N$$

Vediamo ora come è possibile mettere ordine tra queste 256 configurazioni. Tenendo presente che con la notazione 4/4 intendiamo le configurazioni che presentano 4 molecole di gas nel pallone di destra e 4 in quello di sinistra e che analogo significato attribuiamo alle altre notazioni, ecco il risultato che si ottiene dopo un paziente lavoro di raggruppamento:

- 4/4 → 70 configurazioni
- 5/3 → 56 configurazioni
- 6/2 → 28 configurazioni
- 7/1 → 8 configurazioni
- 8/0 → 1 configurazione
- 0/8 → 1 configurazione
- 1/7 → 8 configurazioni
- 2/6 → 28 configurazioni
- 3/5 → 56 configurazioni

Anche in questo caso salta subito all'occhio che le configurazioni che hanno più probabilità di verificarsi sono quelle (70 su 256) che corrispondono a distribuzioni numericamente simmetriche. Ebbene, è possibile verificare che tra tutte queste 70 configurazioni, più della metà (esattamente 36) sono configurazioni equivalenti, che presentano cioè in ogni pallone 2 molecole di gas rosso e 2 molecole di gas giallo.

Con queste due simulazioni si può intuire che aumentando il numero di molecole fino ad arrivare a valori dell'ordine del numero di Avogadro, cioè operando con un sistema macroscopico, lo stato finale della trasformazione corrisponde alla situazione in cui le molecole sono equamente distribuite nei due palloni. Questa previsione è possibile perché la situazione di perfetto mescolamento tra i due gas è *l'evento statisticamente più probabile poiché coincide con il più alto numero di configurazioni equivalenti in grado di realizzarlo*.

Abbiamo così cercato di mettere in luce come il concetto di probabilità statistica sia indispensabile per comprendere la stretta relazione che c'è tra lo stato macroscopico del sistema e la casualità degli eventi che lo determinano a livello particellare.

In generale, ogni trasformazione spontanea in un sistema isolato porta a un aumento del numero delle configurazioni possibili del sistema e lo stato finale è quello a cui corrisponde il maggior numero di configurazioni equivalenti.

Per raggiungere l'obiettivo che ci siamo posti all'inizio, è necessario comprendere la stretta relazione tra la distribuzione statistica delle particelle di un sistema e la distribuzione della sua energia interna; a tal fine è utile considerare un modello ricavato da un esempio concreto.

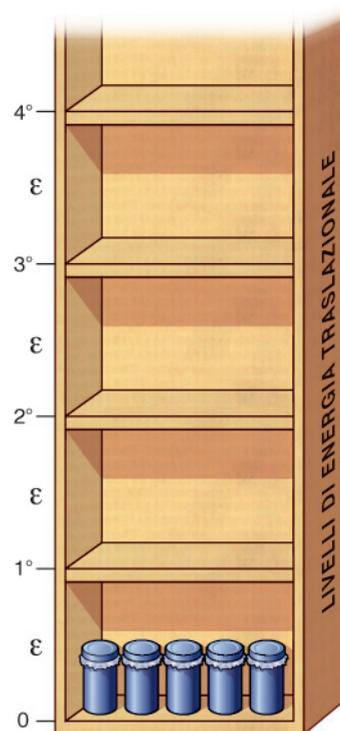
Immaginiamo lo scaffale di un magazzino in cui sono collocati cinque vasetti di marmellata: i ripiani dello scaffale simulano i livelli di energia traslazionale quantizzata e i vasetti di marmellata simulano le molecole tutte uguali del sistema. La differenza tra un ripiano-livello e un altro corrisponde al quanto di energia ϵ .

La situazione che presentiamo inizialmente è la seguente: tutti i vasetti-molecole sono riposti sul ripiano più basso (livello fondamentale o livello 0), cioè hanno il minimo valore (non nullo) di energia come si vede nella figura a lato.

Questa situazione corrisponde ad affermare che quando l'energia traslazionale ha il valore minimo c'è un solo modo di distribuirla; pertanto quella rappresentata è la sola configurazione energetica del sistema.

Se incrementiamo l'energia interna del sistema di 1ϵ , è possibile spostare-eccitare alternativamente ciascun vasetto-molecola sul 1° ripiano-livello come mostrato nella figura sottostante.

Teniamo sempre presente che le cinque situazioni rappresentate corrispondono a livello particellare alla possibilità che le molecole hanno di scambiare tra loro l'energia attraverso gli urti.



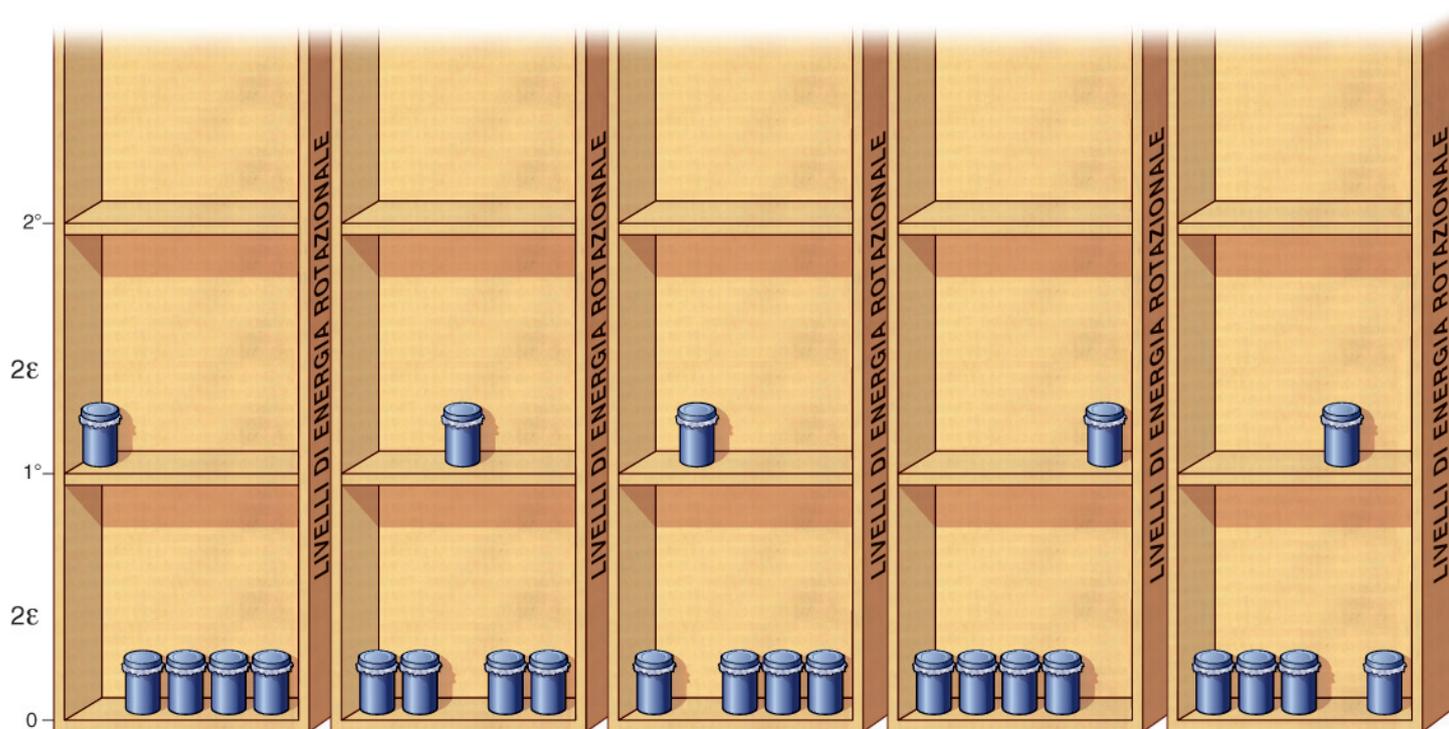
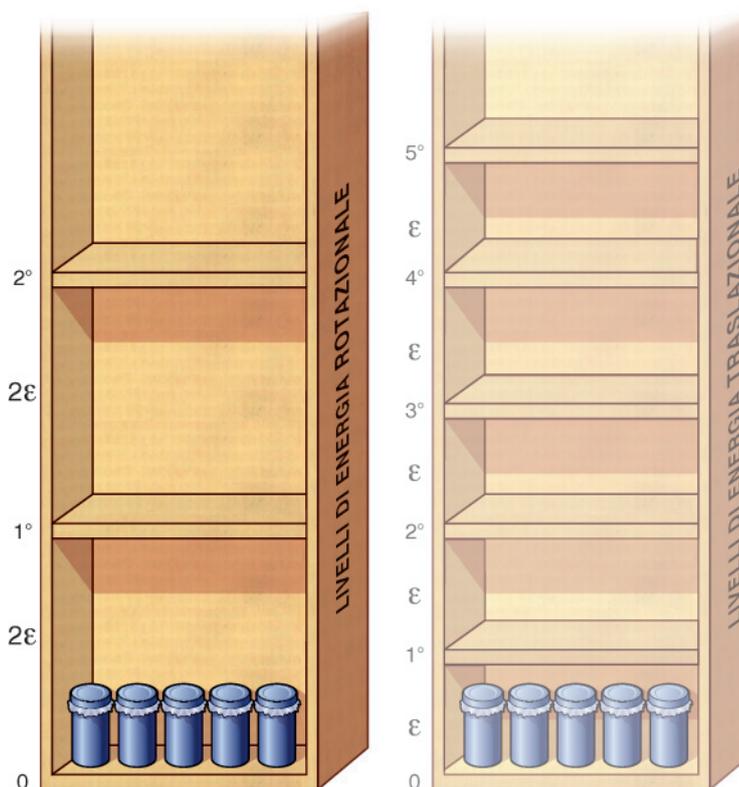
Ricordiamo che ogni modo diverso di disporre i vasetti corrisponde a una configurazione del sistema. Le configurazioni possibili di distribuzione dell'energia sono 5, tutte equivalenti tra loro, dato che i vasetti sono uguali.

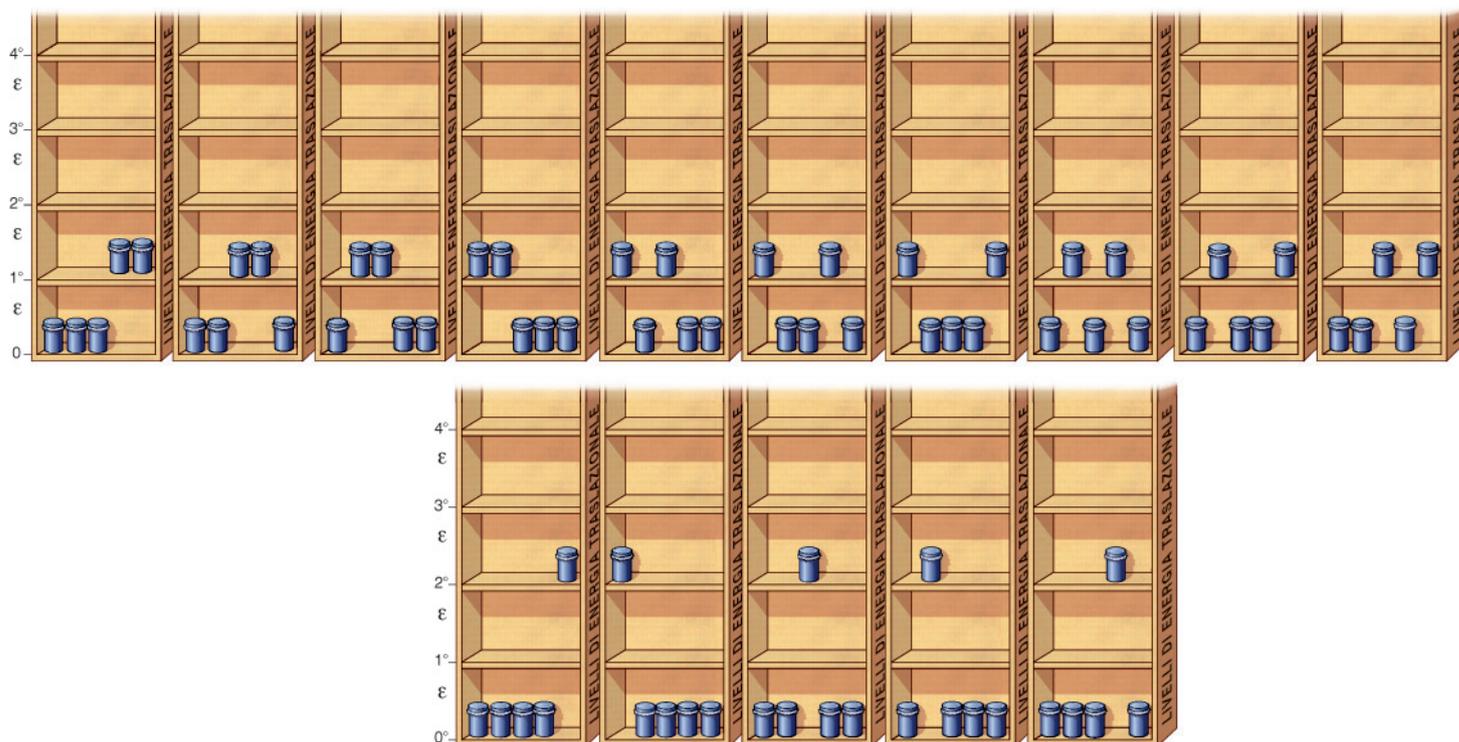
Riflettiamo ora su questa seconda situazione: supponiamo che accanto al nostro scaffale ce ne sia un altro i cui ripiani-livelli siano tra loro doppiamente distanziati e che i 5 vasetti-molecole si trovino nel ripiano più basso, cioè nel livello fondamentale.

Possiamo reinterpretare a livello particellare questa simulazione immaginando che i ripiani del nuovo scaffale rappresentino i livelli di energia quantizzata dei moti rotazionali delle molecole; dato che il quanto di energia rotazionale è maggiore (il doppio nella nostra simulazione) di quello traslazionale, è necessaria un'energia maggiore per spostare una molecola dal livello quantico zero al 1° livello quantico.

Pertanto se incrementiamo l'energia del sistema di 1ϵ ci accorgiamo subito che non è possibile nessuna redistribuzione dei vasetti: con un solo quanto nessun vasetto può essere sistemato sul ripiano superiore. Questa situazione simula un urto tra due molecole che non comporta alcuna variazione nella distribuzione dell'energia rotazionale.

Soltanto se l'incremento di energia vale 2ϵ e per i vasetti del secondo scaffale diventano accessibili le 5 configurazioni ottenute spostando alternativamente un vasetto sul 1° livello.





D'altra parte occorre considerare che se il sistema assorbe 2ε di energia allora diventa possibile anche una delle configurazioni rappresentate nella figura in alto che riguardano l'energia traslazionale.

Ovviamente le configurazioni energetiche possibili sarebbero molte di più se l'incremento di energia del sistema fosse di 3ε , perché in questa ipotesi diventerebbe accessibile per le molecole anche il 3° livello dell'energia traslazionale. Va da sé che se l'incremento di energia fosse di 4ε , oltre al 4° livello dell'energia traslazionale una o due molecole potrebbero accedere anche al 2° livello dell'energia rotazionale e quindi il numero di configurazioni energetiche possibili aumenterebbe ulteriormente.

Per completezza di trattazione dobbiamo ricordare che anche le energie associate ai moti vibrazionali e alle transizioni elettroniche sono quantizzate e che i relativi livelli quantici superiori diventano accessibili solo per incrementi maggiori di energia, come abbiamo illustrato nell'Approfondimento del paragrafo 7.1.

Queste considerazioni ci consentono di proporre due importanti conclusioni che ovviamente riguardano i sistemi reali, cioè quelli formati da quantità misurabili di sostanza e quindi da un numero enorme di molecole.

Per un sistema che distribuisce la sua energia interna su più livelli quantici il numero di configurazioni possibili aumenta all'aumentare dell'energia del sistema.

Per un sistema che può distribuire la sua energia interna su più livelli quantici il numero di configurazioni possibili aumenta con il diminuire della differenza di energia tra i livelli quantici accessibili.

A questo punto è già possibile e utile collegare questi aspetti relativi alla distribuzione dell'energia con l'aumento di entropia di una sostanza nei passaggi di stato, segnatamente la fusione e l'ebollizione, in cui si determina un sensibile aumento del grado di libertà delle particelle che costituiscono il sistema. Non dobbiamo dimenticare infatti che l'energia assorbita durante queste trasformazioni può distribuirsi anche nei livelli quantici traslazionali e questo, come è stato appena sottolineato, determina un notevole incremento del numero delle possibili configurazioni energetiche.

Per completare le nostre riflessioni è però necessario riconsiderare l'ultima figura. Innanzitutto dobbiamo ricordare che ogni modo diverso di disporre i vasetti sui ripia-

ni corrisponde a una configurazione del sistema e quindi in figura sono rappresentate le quindici configurazioni che può assumere l'energia traslazionale per effetto dell'incremento di 2ε . D'altra parte, tenendo conto che i vasetti-molecole sono tutti uguali, possiamo dividere tutte le configurazioni in due raggruppamenti: il primo è formato dalle dieci configurazioni in cui due vasetti sono stati portati nel livello 1, mentre il secondo raggruppamento è formato dalle cinque configurazioni in cui un solo vasetto è stato collocato nel livello 2.

Ognuno dei due raggruppamenti contiene configurazioni equivalenti in relazione alla distribuzione dell'energia, e queste sono dette *configurazioni degeneri*.

Dobbiamo ancora ricordare che ognuna delle quindici configurazioni può trarre origine dagli urti casuali tra le molecole, urti che trasferiscono energia da una molecola all'altra e quindi si può concludere che la distribuzione più probabile dei 2ε di energia è quella rappresentata dalle dieci configurazioni degeneri.

È facile dimostrare che se si aumenta il numero di molecole e il numero di quanti da distribuire si ottiene un notevole aumento del numero totale di configurazioni; tra queste vi è sempre un raggruppamento di configurazioni degeneri molto più numeroso degli altri. Per fare un esempio, possiamo dirvi che se i vasetti fossero 21 e i quanti forniti 42, si può calcolare che la distribuzione più probabile dell'energia rotazionale sarebbe quella in cui 10 vasetti rimangono sul ripiano-livello zero, 5 sono sistemati sul primo ripiano, 3 sul secondo, 2 sul terzo e 1 sul quarto. Per curiosità possiamo aggiungere che le configurazioni degeneri di questa distribuzione sono quasi 9 miliardi e 780 milioni. Tra tutte le altre possibili c'è anche una configurazione in cui un solo vasetto ha assorbito tutti i 42ε di energia portandosi nel ripiano-livello 21: si intuisce facilmente che la probabilità che il sistema si assesti in questa configurazione è davvero piuttosto remota.

In generale, per calcolare il numero delle diverse configurazioni degeneri, cioè la **probabilità** o il **peso statistico** (W) di una certa distribuzione, si utilizza la seguente formula:

$$W = \frac{N!}{n_0! \cdot n_1! \cdot n_2! \dots}$$

Al numeratore compare il numero N di particelle del sistema e al denominatore il numero di quelle (n) che stanno sui diversi livelli quantici (0, 1, 2, ...).

Si può precisare che il significato del punto esclamativo corrisponde nei calcoli alla operazione «fattoriale di un numero», cioè $N! = N \cdot (N-1) \cdot (N-2) \cdot \dots \cdot 1$. Occorre anche ricordare che quando in un livello non vi è alcuna molecola si scrive $0!$, che vale 1.

Applicando la formula al caso illustrato nell'ultima figura, si dovrà scrivere nei due casi:

$$W_1 = \frac{5!}{3! \cdot 2! \cdot 0!} = \frac{5 \cdot 4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1}{(3 \cdot 2 \cdot 1) \cdot (2 \cdot 1) \cdot 1} = 10$$

$$W_2 = \frac{5!}{4! \cdot 0! \cdot 1!} = \frac{5 \cdot 4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1}{(4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1) \cdot 1 \cdot 1} = 5$$

Se aumentiamo il numero di molecole fino a valori dell'ordine di grandezza del numero di Avogadro, cioè quando si considerano sistemi in cui la quantità di sostanza è dell'ordine delle moli, la distribuzione finale è sempre quella più probabile, cioè quella che corrisponde al maggior numero di configurazioni degeneri, ovvero quella che ha il maggior peso statistico W .

Quando in un sistema isolato avviene una **trasformazione spontanea** si osserva sempre che al termine di essa il sistema presenta una maggiore dispersione dell'energia e ciò accade perché l'energia si distribuisce in un maggior numero di livelli quantici. Dato che la distribuzione che si realizza, quella con maggiore dispersione di energia, è la più probabile, risulta spiegato perché le trasformazioni spontanee non sono spontaneamente invertibili.

Poiché è noto che la grandezza che misura la dispersione dell'energia di un sistema è l'entropia (S), è ragionevole pensare che ci debba essere una relazione che definisca questa grandezza anche in termini statistici.

La relazione che lega l'entropia al peso statistico è la seguente:

$$S = k \cdot \ln W$$

La costante k che compare nella relazione è detta costante di Boltzmann: essa corrisponde al valore del rapporto R/N (R è la costante universale dei gas ed N è il numero di Avogadro) e vale quindi $1,38066 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$.

Anche questa trattazione a livello particellare dell'entropia rende conto del fatto che essa è una grandezza estensiva: infatti se aumenta il numero di molecole che costituiscono il sistema aumenta anche il numero di configurazioni su cui disperdere l'energia e aumenta in definitiva proprio W .