

Entropia e disordine

L'espansione libera di un gas

Abbiamo visto che l'entropia è una funzione di stato la cui variazione è definita come: "calore scambiato a temperatura costante, diviso la temperatura a cui lo scambio avviene".

Ma l'entropia si può definire anche in un altro modo, come funzione di stato che misura il grado di disordine dello stato in cui un sistema si trova, quindi della probabilità che il sistema si trovi proprio in quello stato. Gli stati disordinati sono più probabili, quelli ordinati lo sono di meno. L'entropia è grande quando lo stato è disordinato, piccola quando lo stato è ordinato. Un sistema evolve spontaneamente da stati ordinati (piccola entropia) verso stati disordinati (grande entropia).

Nella lezione 28 è stato facile calcolare le variazioni di entropia, perché abbiamo considerato fenomeni in cui lo scambio di calore avviene a temperatura costante. Ma come si può generalizzare la definizione a processi più complicati, in cui la temperatura del sistema varia a mano a mano che il calore viene scambiato? È chiaro che dovremo suddividere il processo in passi infinitesimi, per poi sommare le variazioni di entropia dQ/T che si hanno ad ogni passo infinitesimo. Si tratta insomma di calcolare un integrale. Definiremo quindi la variazione di entropia in questo modo:

$$\Delta S = \int_i^f \frac{dQ}{T}$$

Consideriamo per esempio quello che accade durante l'espansione libera di un gas.

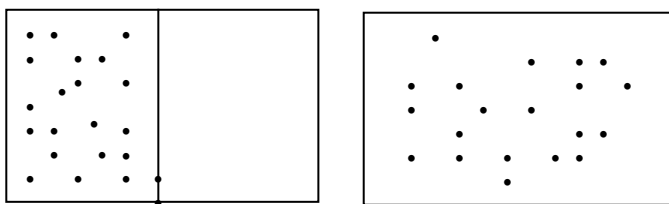


Fig.28.app.1 un'espansione libera

Le pareti del contenitore sono adiabatiche. Nello stato iniziale i il gas è contenuto tutto nella metà di sinistra. Rimuovendo il setto divisorio, il gas raggiunge lo stato finale f , in cui l'intero volume del recipiente risulta occupato.

Il processo si chiama espansione libera. Gli esperimenti mostrano che avviene a temperatura costante. Essendo chiaramente irreversibile deve comportare una variazione di entropia positiva. Il problema è però costituito dal fatto che nel passaggio dallo stato i allo stato f il sistema non passa attraverso stati di equilibrio, stati cioè in cui è possibile definire pressione, volume e temperatura del gas. Nel piano PV abbiamo quindi un punto iniziale i , un punto finale f ($V_i = \frac{1}{2} V_f$, $P_i = 2 P_f$), ma

non abbiamo una curva che descriva la trasformazione. La funzione entropia che stiamo definendo deve essere una funzione di stato, perciò la sua variazione deve dipendere solo dagli stati i e f , e non dalla particolare curva che li connette. Scegliamo allora per il calcolo una trasformazione particolarmente semplice: un'isoterma.

$$\Delta S = \int_i^f \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \int_i^f dQ = \frac{Q}{T}$$

dove Q indica il calore che il gas ha assorbito durante l'espansione (attenzione: nell'espansione libera il gas non assorbe calore, perché le pareti sono adiabatiche! Stiamo facendo i conti con un'altra trasformazione: un'isoterma che connette gli stessi stati e che quindi comporta la stessa variazione di entropia).

Gli stati i e f hanno la stessa temperatura, quindi hanno la stessa energia interna. Il primo principio ci permette allora di affermare che:

$$Q = L = \int_i^f PdV = \int_i^f \frac{nRTdV}{V} = nRt \int_i^f \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_f}{V_i} = nRT \ln 2$$

In definitiva avremo $\Delta S = Q / T = nR \ln 2$. È un risultato molto interessante: significa che una mole di gas perfetto, quando raddoppia di volume in condizioni di espansione libera, aumenta la sua entropia di circa 5,8 J/K. I valori iniziali di volume, pressione e temperatura non hanno alcuna importanza: conta solo il fatto che il volume raddoppia!

Contare configurazioni

Passiamo ora a definire la grandezza entropia seguendo un approccio di tipo microscopico, cioè contando le disposizioni che possono assumere gli atomi o le molecole di cui è fatto il sistema.

Ragioniamo sull'espansione libera descritta nella figura 1. Per semplificare i conti, supponiamo che il gas sia costituito da 4 molecole soltanto.

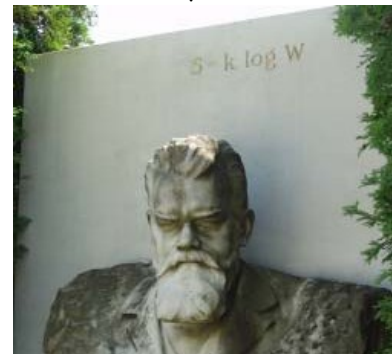
Microstati	Configurazioni	Molteplicità W	Probabilità
ssss	I	1	1/16
ssSD	II	4	4/16
ssDS			
sBSS			
bSSS			
SSDD	III	6	6/16
sBSD			
BSSD			
bSDS			
DDSS			
sBDS			
DDDS	IV	4	4/16
bDSB			
DSDD			
sBDD			
BBBB	V	1	1/16

Un microstato è descritto assegnando la posizione (destra o sinistra) di ciascuna molecola. Una configurazione è descritta dal numero di molecole che si trovano a destra o a sinistra. Ad ogni configurazione corrisponde un numero di microstati che si chiama molteplicità di quella configurazione. Alla configurazione II (3 molecole a sinistra, 1 a destra) corrispondono 4 microstati (la molecola a destra può essere una qualsiasi delle 4), dunque la configurazione II ha molteplicità 4. Ogni molecola non ha alcuna preferenza sul fatto di trovarsi a destra oppure a sinistra: ne consegue che tutti e 16 i microstati hanno la stessa probabilità. Quindi le varie configurazioni hanno una probabilità che è proporzionale alla rispettiva molteplicità.

L'espansione libera si può dunque descrivere così: il sistema, rimosso il setto che divide le due metà del recipiente, si trova inizialmente in un configurazione a bassa probabilità, ed evolve fino a raggiungere una configurazione ad alta probabilità. Il processo inverso non si verifica spontaneamente: partendo da una configurazione probabile, il sistema non evolve spontaneamente verso configurazioni improbabili. L'entropia di una configurazione dovrà essere definita in modo da risultare proporzionale alla molteplicità della configurazione stessa. È quello che fece Ludwig Boltzmann nel 1877, dando la definizione che è incisa sulla sua tomba, a Vienna:

$$S = k \ln W$$

$k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ è la costante di Boltzmann che già conosciamo



È facile spiegare come Boltzmann capì che l'entropia deve essere proporzionale al logaritmo del numero di microstati. Se un sistema è composto da due sottosistemi, la sua entropia S deve essere la somma delle loro entropie S_1 e S_2 . D'altra parte il numero di configurazioni W del sistema si ottiene moltiplicando i numeri di configurazioni W_1 e W_2 dei due sottosistemi. La funzione che trasforma prodotti in somme è la funzione logaritmo. Quindi l'entropia deve essere proporzionale al logaritmo del numero di configurazioni!

Come Boltzmann decise che la costante di proporzionalità è proprio k lo vedremo nel prossimo paragrafo.

Configurazioni più numerose

Abbiamo calcolato la molteplicità delle configurazioni per un insieme di 4 sole molecole. Come si fa il calcolo per un numero generico N? Supponiamo che di queste N molecole ce ne siano N_D a destra, N_S a sinistra (naturalmente $N_D + N_S = N$). La molteplicità di questa configurazione è

$$W = \frac{N!}{N_D! N_S!} \quad (\text{vedi: Oggetti Matematici, alla voce Calcolo combinatorio})$$

dove N! Indica il fattoriale di N, quindi $N! = N \cdot (N-1) \cdot (N-2) \cdot \dots \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1$

Provare per credere. Se calcoliamo la molteplicità della configurazione III troviamo $4!/(2! \cdot 2!) = 6$, per la molteplicità della configurazione II si trova $4!/(1! \cdot 3!) = 4$.

Il problema è che il numero N di molecole che costituiscono un campione macroscopico di gas è dell'ordine di 10^{23} , e il calcolo di N! diventa impossibile da fare (le normali calcolatrici scientifiche sono in grado di calcolare 69!, che è un numero dell'ordine di 10^{98} , ma non 70!, che è un numero troppo grande da rappresentare per una calcolatrice tascabile)

Risulta allora comoda un'approssimazione (si chiama approssimazione di Stirling) secondo la quale

$$\ln N! \approx N \cdot \ln N - N$$

Ad esempio: se $N = 69$ allora $N! = 69! \approx 1.7 \cdot 10^{98}$,

$$\ln 69! \approx 226,$$

$$69 \cdot \ln 69 - 69 \approx 223$$

La differenza è del 1% circa, ma migliora al crescere di N.

Se facciamo il calcolo per l'espansione libera di un gas fatto da N molecole, le molteplicità delle configurazioni iniziale e finale sono rispettivamente

$$W_i = \frac{N!}{N! \cdot 0!} = 1 \quad e \quad W_f = \frac{N!}{(N/2)! \cdot (N/2)!}$$

Le rispettive entropie sono quindi

$$S_i = k \ln 1 = 0 \quad e \quad S_f = k \ln \frac{N!}{(N/2)! \cdot (N/2)!} = k \ln N! - 2k \ln (N/2)!$$

Applicando l'approssimazione di Stirling si ottiene

$$S_f \approx k(N \ln N - N) - 2k \left(\frac{N}{2} \ln \frac{N}{2} - \frac{N}{2} \right) = kN \ln N - kN - kN \ln \frac{N}{2} + kN = kN \ln 2 = nR \ln 2$$

cioè lo stesso risultato che abbiamo ottenuto a partire da considerazioni macroscopiche.

Perché l'approssimazione di Stirling funziona.

Ricordiamo innanzitutto che il logaritmo di un prodotto è la somma dei logaritmi dei singoli fattori:

$$\begin{aligned} \ln(N!) &= \ln(N \cdot (N-1) \cdot (N-2) \cdot (N-3) \cdot \dots \cdot 2 \cdot 1) = \\ &= \ln(N) + \ln(N-1) + \ln(N-2) + \ln(N-3) + \dots + \ln(2) + \ln(1) \end{aligned}$$

Se, per esempio, prendiamo $N = 10$, allora $\ln(10!)$ non è altro che l'area complessiva dei rettangoli evidenziati nella figura che segue. Tutti i rettangoli hanno base 1, mentre le rispettive altezze sono $\ln(1)$, $\ln(2)$,... e così via fino a $\ln(10)$. $\ln(10!)$ è quindi un'approssimazione per eccesso dell'area compresa sotto il grafico della funzione $f(x) = \ln(x)$, nell'intervallo che va da 1 a 10.

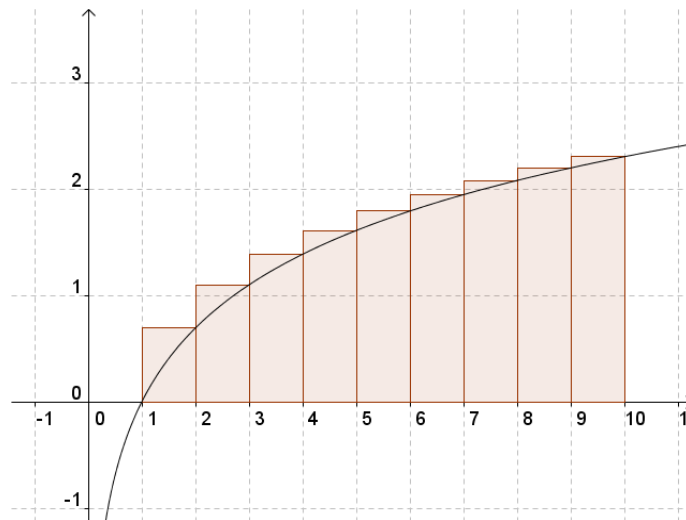


Fig.28.app.2 un'approssimazione per l'integrale della funzione logaritmo

Abbiamo perciò che:

$$\ln(N!) \approx \int_1^N \ln(x) dx = [x \ln(x) - x]_1^N = N \ln(N) - N$$

Nell'ultimo passaggio abbiamo usato il teorema fondamentale del calcolo. Basta infatti derivare per rendersi conto che la funzione $x \ln(x) - x$ è un'antiderivata della funzione $\ln(x)$.