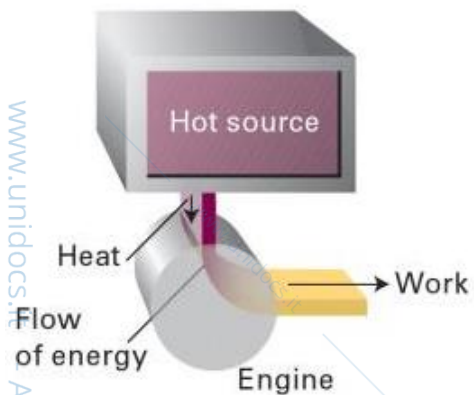


## Verso il Secondo Principio: Rendimento di una macchina termica ideale



La figura rappresenta una macchina idealmente in grado di trasformare **tutta** l'energia che gli viene fornita sotto forma di calore da un serbatoio contenente un fluido ad alta temperatura in lavoro.

Se si definisce come **rendimento** il rapporto:

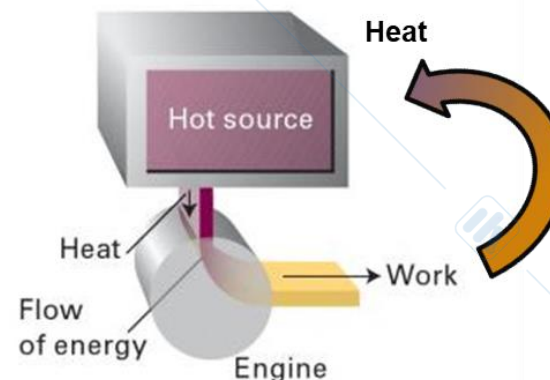
$$\eta = \frac{\text{lavoro prodotto dalla macchina [J]}}{\text{calore che alimenta la macchina [J]}} = \frac{w}{q}$$

una macchina termica di questo tipo avrebbe  $\eta = 1$ .

Il suo funzionamento rispetterebbe il Primo Principio, dal momento il calore in ingresso uguaglierebbe il lavoro in uscita ( $q_{in} = -w_{out}$ ) conservando l'energia dell'universo ( $\Delta U_{tot} = 0$ ).

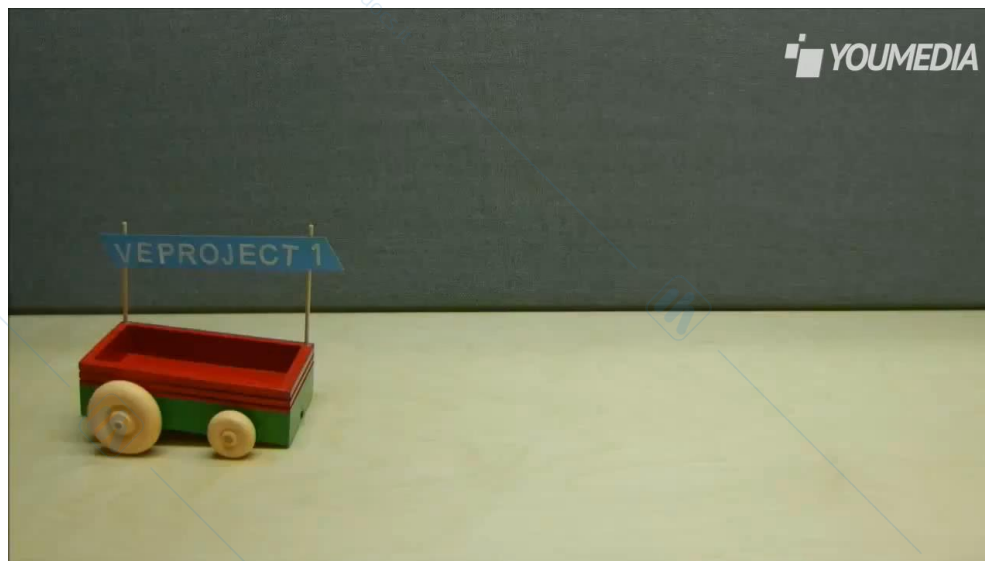
Il primo principio sarebbe ancora rispettato se immaginassimo di operare un ciclo in cui **tutto** il lavoro sviluppato nello stadio precedente venisse nuovamente trasformato in calore e utilizzato per 'ricaricare di energia' il serbatoio (ad esempio utilizzandolo per far girare una dinamo che alimenta una resistenza elettrica immessa nel fluido).

Se questo fosse possibile avremmo realizzato un dispositivo capace di operare un ciclo infinito di trasformazioni (*reversibili*) calore  $\leftrightarrow$  lavoro a costo energetico nullo, ovvero un macchina del **moto perpetuo!!**



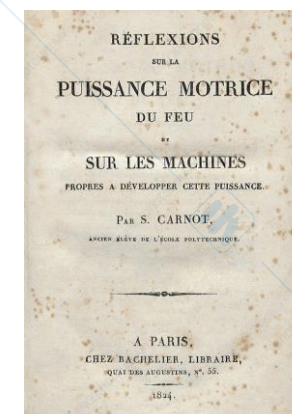
## Il (sogno del) moto perpetuo

Il sogno di poter costruire macchine capaci di mantenersi in moto senza necessità di essere ricaricate (o persino capaci di produrre lavoro dal nulla o in misura maggiore di quello necessario per alimentarle) ha affascinato l'uomo fin dall'antichità e molti sono stati i tentativi per realizzarlo...



... ma senza successo (a meno di trucchi: <https://www.youtube.com/watch?v=Rbg10U3aTrM>).

Per una spiegazione (termodinamica) del perché il moto perpetuo sia impossibile bisogna arrivare al 1824 quando S. Carnot pubblica la sua fondamentale opera *Réflexions sur la puissance motrice du feu* che pose le basi per la successiva enunciazione del II principio della termodinamica.



## Verso il Secondo Principio: Rendimento di una macchina termica reale

Carnot dimostra che una macchina come quella descritta in precedenza (capace di un ciclo termico che si autoalimenta all'infinito) non è reale in quanto per generare lavoro non è sufficiente disporre di calore:

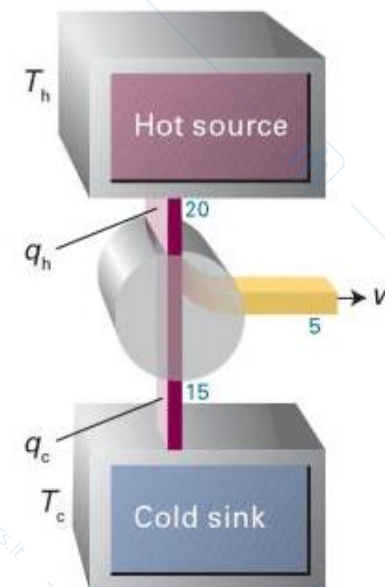
*per generare lavoro è necessario che vi sia un flusso di calore da una sorgente calda (a temperatura  $T_h$ ) ad un 'serbatoio' più freddo (a temperatura  $T_c$ )*

In sintesi, una macchina termica reale deve essere strutturata come in figura.

**Il rendimento** di una macchina termica reale **aumenta all'aumentare del 'dislivello' di  $T$  tra i due serbatoi** secondo la legge:

$$\eta = 1 - \frac{T_F}{T_C} \quad \text{o, in modo equivalente,} \quad \eta = 1 - \frac{q_F}{q_C}$$

Ne consegue che **per le macchine reali inevitabilmente  $\eta < 1$** .



Si osservi **che se  $T_c = T_f$  allora  $\eta = 0$** : un universo in cui la temperatura sia costante in tutti i suoi punti (indipendentemente dal suo valore assoluto) è destinato all'immobilità eterna (morte termica)!

## Il Principio: Enunciati di Kelvin e Clausius

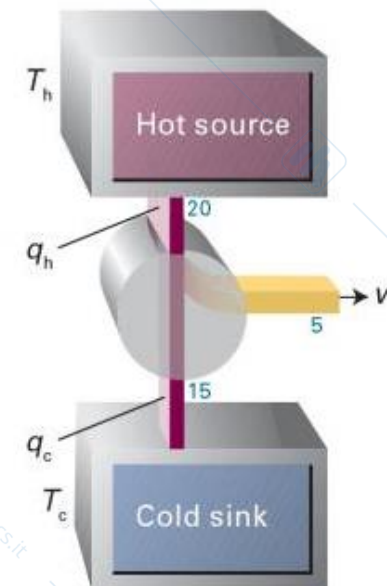
Le conclusioni di Carnot costituirono il fondamento di diversi enunciati sulle modalità di trasformazione calore/lavoro, in seguito unificati in un unico principio, il **Il Principio della Termodinamica**, la cui applicabilità si estende ben oltre il campo delle trasformazioni calore/energia meccanica.

Gli enunciati più significativi del Secondo principio sono dovuti a Lord Kelvin e a Clausius:

- Per Lord Kelvin: ***E' impossibile, attraverso un processo ciclico, prelevare calore da un serbatoio e convertirlo in lavoro senza che, contemporaneamente, ci sia trasferimento di calore da un serbatoio caldo a un serbatoio freddo.***
- Per Clausius: ***E' impossibile trasferire calore da un corpo (serbatoio) freddo a uno caldo senza che, contemporaneamente, una certa quantità di lavoro venga convertita in calore.***

Entrambi gli enunciati sottintendono il fatto che ogni trasformazione comporta una sorta di necessaria **'degradazione irreversibile dell'energia'**: pur immaginando di poter ritrasformare il lavoro estratto nuovamente in calore, non sarebbe comunque mai possibile ritrasferire (se non compiendo lavoro!) l'energia dispersa nel serbatoio freddo e riportare il contenuto energetico del serbatoio caldo esattamente al suo valore iniziale (figura).

Solo i processi che soddisfano questa necessità di 'disperdere' una parte dell'energia in gioco possono avvenire *spontaneamente* e, viste le premesse, possono farlo evolvendo in un'unica ben precisa direzione. Questa direzione non può essere invertita se non fornendo energia dall'esterno, fatto che rende i processi spontanei anche *irreversibili*.



## Conseguenze del II Principio

Una semplice ma efficace, illustrazione dei concetti fin qui esposti si può trovare al link:

[https://www.ted.com/talks/netta\\_schramm\\_why\\_don\\_t\\_perpetual\\_motion\\_machines\\_ever\\_work](https://www.ted.com/talks/netta_schramm_why_don_t_perpetual_motion_machines_ever_work)

L'esempio, molto attuale, di un'auto elettrica può aiutare a chiarirli:

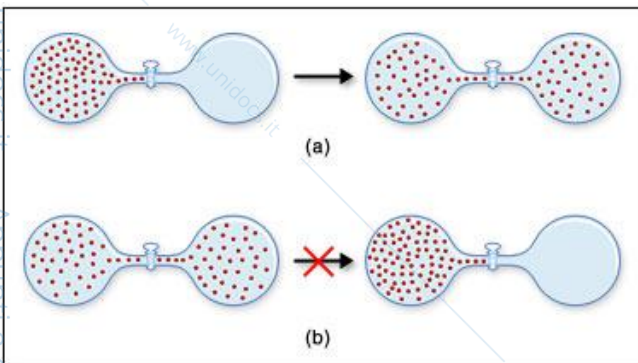


Per il Secondo Principio non è possibile immaginare un ciclo chiuso in cui, mentre l'auto avanza, il moto delle ruote alimentato dalla batteria possa essere completamente riutilizzato per produrre energia elettrica che riporti la batteria alla carica iniziale.

Il motivo è che in tutti questi passaggi una parte dell'energia erogata dalla batteria viene inevitabilmente ceduta all'ambiente sotto forma di calore generato per attrito delle parti meccaniche, per la resistenza delle parti elettriche, per la resistenza dell'aria, per il rotolamento degli pneumatici sull'asfalto, ecc.

Si possono studiare modi per ridurre questa frazione di energia dispersa nell'ambiente, aumentando così il rendimento dell'auto (ad esempio impiegando materiali a basso attrito), ma non c'è modo per annullarla completamente.

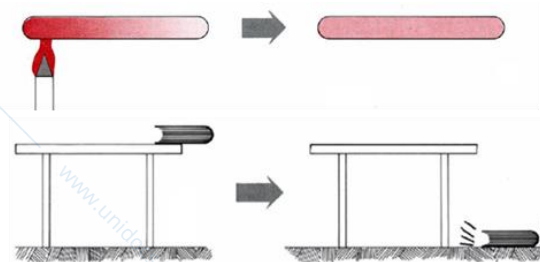
Abbiamo visto come il Secondo Principio ha in sé l'idea perfettamente rispondente alla nostra esperienza che in natura esistano dei fenomeni che possono avvenire spontaneamente (e irreversibilmente) contrapposti ad altri che richiedono un apporto di energia dall'esterno.



L'espansione di un gas è un esempio di **processo spontaneo**, che avviene **'naturalmente'** e **non necessita di lavoro esterno** per realizzarsi. E' anche un processo **irreversibile**, in cui è **possibile distinguere 'un prima' e 'un dopo'**.

Il **processo** inverso (il confinamento del gas) è **non spontaneo**: per essere portato a termine **richiede lavoro** (la compressione del gas).

Altri esempi di processi spontanei e irreversibili sono il già descritto flusso di calore dal caldo al freddo, la caduta di un oggetto nel campo gravitazionale terrestre, l'ossidazione del ferro a dare l'ossido, la diffusione di un soluto in un solvente, ecc.



E' importante sottolineare che la 'spontaneità' ha a che fare con la naturale **tendenza** di un processo ad avvenire in una certa direzione, ma non costituisce necessariamente il criterio per stabilire se esso si realizzi effettivamente: un esempio è la naturale tendenza del diamante a trasformarsi nella più stabile grafite, che è vanificata dall'estrema lentezza della trasformazione.

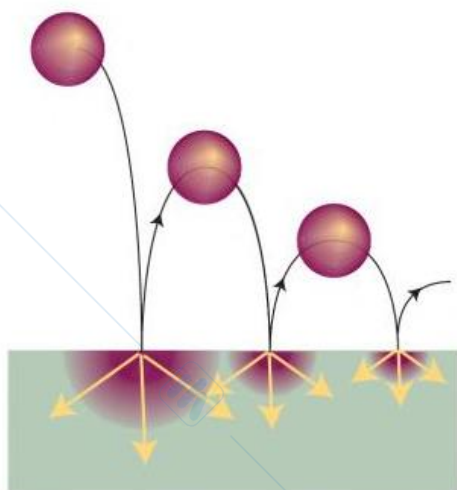
Per il Primo Principio sono possibili tutti i processi per i quali  $\Delta U_{\text{sist}} = -\Delta U_{\text{amb}}$  e  $\Delta U_{\text{tot}} = 0$ , indipendentemente dal fatto che siano spontanei o meno.

Per il Secondo sono spontanei quelli che comportano un parziale 'dispersione' dell'energia.

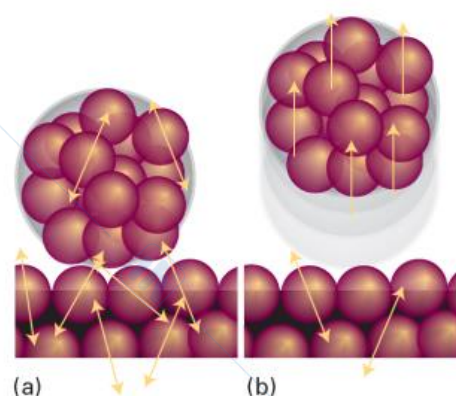
E' ovvio che sarebbe auspicabile disporre di una nuova funzione termodinamica più 'discriminante' della  $U$  (o della  $H$ ) che tenga conto di questo fatto e rappresenti meglio il comportamento dei sistemi reali.

## Processi spontanei e 'degradazione' dell'energia: il punto di vista microscopico

Il fatto che qualunque processo spontaneo (e irreversibile) è necessariamente accompagnato dalla *dispersione* di parte dell'energia in gioco *in forme non recuperabili spontaneamente* può essere facilmente giustificato nell'ambito delle attuali conoscenze sulla struttura della materia.



**Fig. 3.2** The direction of spontaneous change for a ball bouncing on a floor. On each bounce some of its energy is degraded into the thermal motion of the atoms of the floor, and that energy disperses. The reverse has never been observed to take place on a macroscopic scale.



**Fig. 3.3** The molecular interpretation of the irreversibility expressed by the Second Law. (a) A ball resting on a warm surface; the atoms are undergoing thermal motion (vibration, in this instance), as indicated by the arrows. (b) For the ball to fly upwards, some of the random vibrational motion would have to change into coordinated, directed motion. Such a conversion is highly improbable.

E' evidente come l'idea stessa di irreversibilità:

1. forzi a distinguere tra un 'prima' ed un 'dopo' nella storia del sistema (costringendo così a fissare quella che I. Prigogine, Nobel per la Chimica nel 1977, definirà la 'freccia del **tempo**');
2. sia in qualche modo riconducibile al concetto di **probabilità** che un certo stato si realizzi;
3. spinga ad immaginare che in un processo spontaneo si crei del '**disordine**' in qualche punto dell'universo (o meglio, si realizzi un più alto **numero di stati** tra cui il sistema può distribuirsi).

La necessità di definire, sia in termini qualitativi che quantitativi, le condizioni che fanno sì che una trasformazione sia spontanea ha portato all'introduzione di una nuova funzione termodinamica detta

**Entropia (S).**

Si assume per definizione che:

**la variazione di entropia che un sistema subisce nel corso di una sua trasformazione eguagli l'energia trasferita reversibilmente sotto forma di calore divisa per la temperatura assoluta a cui il trasferimento avviene.**

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T}$$

Per capire come mediante questa grandezza sia possibile stabilire se un processo è spontaneo o no, consideriamone uno che sappiamo esserlo sicuramente: il trasferimento irreversibile di calore da un corpo caldo (**A**) ad uno a temperatura minore (**B**).

Supponiamo che la temperatura dei due corpi sia, rispettivamente, 100 e 50°C.

Quando li mettiamo in contatto **A** trasferisce calore a **B**. Supponiamo che il trasferimento avvenga per quantità infinitesime, in modo da essere sicuri di operare in condizioni reversibili (come richiesto dalla definizione dell'entropia). Avremo allora che:

$$\text{Per il corpo A: } \Delta S_A = -\frac{dq}{373}$$

$$\text{Per il corpo B: } \Delta S_B = +\frac{dq}{323}$$

$$\Delta S_{tot} = \Delta S_A + \Delta S_B = -\frac{dq}{373} + \frac{dq}{323}$$

$$\text{E quindi: } \Delta S_{tot} > 0$$

**Processo spontaneo  $\rightarrow \Delta S_{tot} > 0$**

Da questo semplice esempio possiamo trarre le seguenti conclusioni di validità generale:

- 1) Un processo spontaneo comporta "trasferimento di entropia" dal corpo che contiene più energia (la cui entropia diminuisce) al corpo che ne contiene meno (la cui entropia aumenta)
- 2) Il processo va nella direzione che assicura un aumento dell'entropia totale

Normalmente gli scambi energetici avvengono tra sistema e ambiente.

Possiamo allora riformulare l'enunciato di Clausius del Secondo Principio nella forma:

***Secondo Principio della Termodinamica***

$$\Delta S_{tot} = \Delta S_{sist} + \Delta S_{amb} > 0$$

***Una trasformazione è spontanea e irreversibile  
se  
comporta un aumento dell'entropia  
dell'universo***

Dall'enunciato precedente, e dalla definizione stessa di entropia, segue che:

Per processi non spontanei:  $\Delta S = \Delta S_{sist} + \Delta S_{amb} < 0$

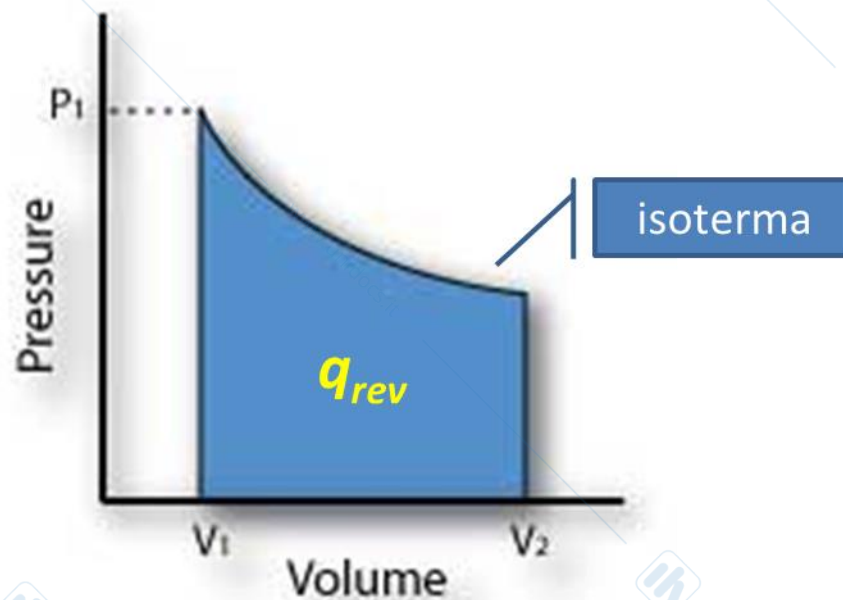
All'equilibrio:  $\Delta S = \Delta S_{sist} + \Delta S_{amb} = 0$

Quindi in ogni trasformazione spontanea l'entropia aumenta fino a raggiungere il suo massimo valore all'equilibrio.

Si noti il diverso comportamento tra l'entropia dell'universo, che aumenta, e la sua energia, che invece rimane costante.

- Come l'energia interna e l'entalpia, **l'entropia è una funzione di stato**: le sue variazioni dipendono solo dallo stato iniziale e da quello finale del sistema, e non dal particolare cammino scelto per passare dall'uno all'altro
- Nonostante  $S$  sia di per sé una funzione di stato, la sua valutazione richiede la misura di  $q_{rev}$  ovvero del calore scambiato lungo un cammino reversibile (come illustrato in figura per l'espansione di un gas ideale) dove gli scambi termici sono in ogni punto così piccoli (infinitesimali) da poter considerare il sistema costantemente all'equilibrio. In queste condizioni:

$$dS = \frac{dq_{rev}}{T} \quad \text{e} \quad \Delta S = \int_i^f \frac{dq_{rev}}{T}$$



## Dipendenza dell'Entropia dalla temperatura

$$C_p = \frac{dq}{dT}$$

$$dq = C_p dT$$

$$\Delta S = q_{rev}/T$$

$$dS = \frac{dq_{rev}}{T} = C_p \frac{dT}{T}$$

E quindi:

ed essendo:

Per un incremento finito di  $T$  da  $T_1$  a  $T_2$ :

$$\Delta S = S(T_2) - S(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} ds = \int_{T_1}^{T_2} C_p \frac{dT}{T}$$

Assumendo che in prima approssimazione la capacità termica sia costante con la temperatura:

$$\Delta S = C_p \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = C_p (\ln T_2 - \ln T_1)$$

Da cui ricaviamo:

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Poiché la capacità termica una quantità positiva, deduciamo che:

**un aumento di temperatura è sempre accompagnato da un aumento di Entropia**

## Dipendenza dell'Entropia dal volume: espansione di un gas

Per trovare la relazione tra entropia e volume studiamo il caso dell'espansione *isoterma* di un gas.

A seguito dell'espansione (che per necessità immagineremo avvenire attraverso stadi infinitesimi reversibili) il gas compie un lavoro sull'ambiente dato da:

$$dw_{rev} = -PdV$$

Affinché la trasformazione sia isoterma l'ambiente deve trasferire al sistema una quantità di calore che ne compensi esattamente la perdita di energia subita come lavoro; quindi:

$$dq_{rev} = dw_{rev} = -PdV$$

La conseguente variazione di entropia dell'ambiente sarà:

$$dS_{amb} = \frac{dq_{rev}}{T} = -\frac{PdV}{T}$$

Essendo il processo reversibile, dovrà anche essere:

$$dS + dS_{amb} = 0$$

e quindi:

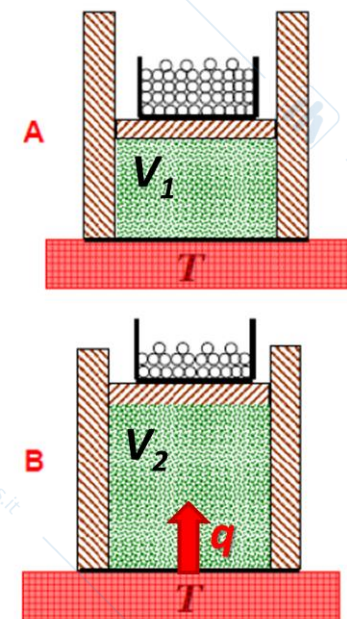
$$dS = +P \frac{dV}{T} = \frac{nRT}{V} \frac{dV}{T} = nR \frac{dV}{V}$$

Per una variazione finita di  $V$  da  $V_1$  a  $V_2$  (dove  $V_2 > V_1$ ) la variazione di  $S$  sarà allora:

$$\Delta S = nR \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nR(\ln V_2 - \ln V_1) = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

➤ **L'entropia di un gas aumenta all'aumentare del suo volume**

➤ **L'espansione di un gas è un processo spontaneo** (dato che per  $V_2 > V_1$   $\ln(V_2/V_1) > 0$  e quindi  $\Delta S > 0$ )



# Variazioni di Entropia associate al miscelamento di due gas

Ciascuno dei due gas si espande dal proprio volume iniziale  $V_i$  ad un volume finale  $V_f = V_A + V_B$ .

La variazione totale di entropia a seguito dell'espansione è la somma delle variazioni di ciascun gas :

$$\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B = n_A R \ln \frac{V_A + V_B}{V_A} + n_B R \ln \frac{V_A + V_B}{V_B}$$

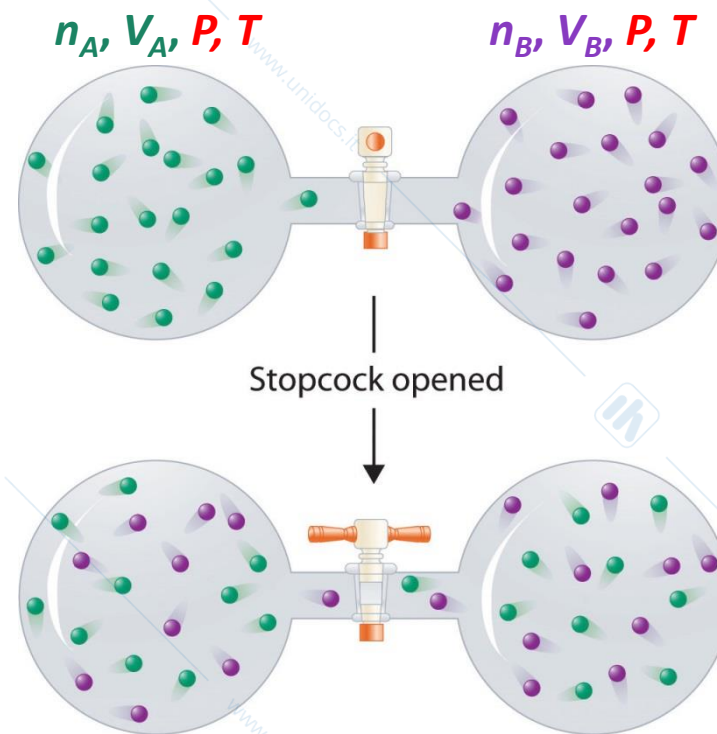
Poiché operiamo a temperatura e pressione costanti, il volume di ogni gas è proporzionale, attraverso uno stesso termine costante ( $RP/T$ ), al numero di moli dei due gas. Possiamo quindi anche scrivere:

$$\Delta S = n_A R \ln \frac{n_A + n_B}{n_A} + n_B R \ln \frac{n_A + n_B}{n_B}$$

Entrambe i logaritmi sono (necessariamente) positivi e quindi  $\Delta S > 0$ .

Ne deduciamo che:

- **L'entropia di una miscela di gas è sempre superiore a quella dei gas separati**
- **Il miscelamento è un fenomeno spontaneo**



L'espressione precedente:

$$\Delta S = n_A R \ln \frac{n_A + n_B}{n_A} + n_B R \ln \frac{n_A + n_B}{n_B}$$

può essere convenientemente rielaborata utilizzando le **frazioni molari**  $\chi_i$  dei componenti anziché il numero delle loro moli.

Dal momento che:

$$\chi_i = \frac{n_i}{n_i + n_j}$$

si ricava facilmente:

$$\Delta S = -R(n_A \ln \chi_A + n_B \ln \chi_B)$$

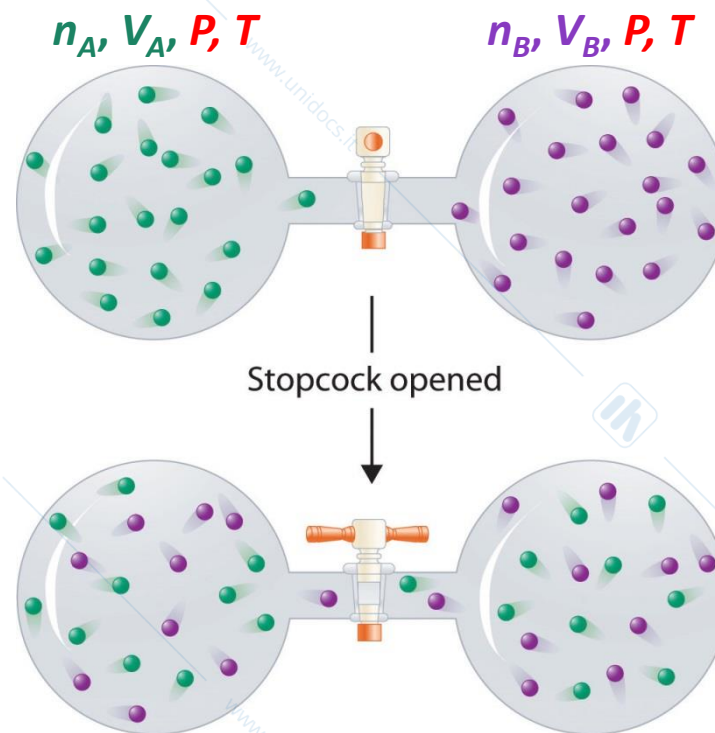
e dividendo infine per  $n_A + n_B$ , si ottiene infine:

$$\Delta S = -R(\chi_A \ln \chi_A + \chi_B \ln \chi_B)$$

Proprio perché riferita alla frazione molare dei componenti l'espressione precedente che descrive l'**entropia di mescolamento** ha carattere generale, essendo valida per il miscelamento di due o, estendendola opportunamente, più componenti qualsiasi (gas, liquidi, soluzioni, ecc).

L'esempio dei gas stimola un'importante osservazione: la **direzione spontanea** del processo, quella che realizza un **aumento dell'entropia**, comporta la **transizione da una situazione ordinata** (in cui le molecole dei due gas sono *ordinatamente* separate) **ad una disordinata** (in cui sono *disordinatamente* mischiate).

Sulla base di simili ragionamenti l'**entropia** viene spesso considerata una misura del grado di **disordine** a livello microscopico e la sua tendenza a crescere come una sorta di predilezione della natura per il caos. Questo concetto verrà meglio precisato nel seguito.



# Entropia dei cambiamenti di fase

Le transizioni di fase sono processi ideali per discutere di entropia, dato che sono "naturalmente" reversibili (le due fasi sono sempre in equilibrio) e avvengono a  $T = \text{cost}$ .

Prendendo come esempio l' $\text{H}_2\text{O}$ :

$$\begin{array}{ll} \text{H}_2\text{O}_{(s)} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(l)} & T = 273,15 \text{ K} \quad \Delta_{\text{fus}}H^\circ = 60080 \text{ J mol}^{-1} \\ \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(g)} & T = 373,15 \text{ K} \quad \Delta_{\text{vap}}H^\circ = 40670 \text{ J mol}^{-1} \end{array}$$

In entrambe i casi  $P = \text{cost}$  e quindi  $q = \Delta H^\circ$ . Possiamo quindi scrivere:

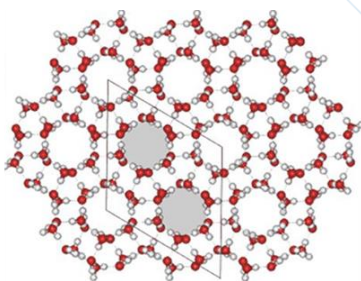
$$\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T} = \frac{\Delta H^\circ}{T}$$

Da cui ricaviamo:

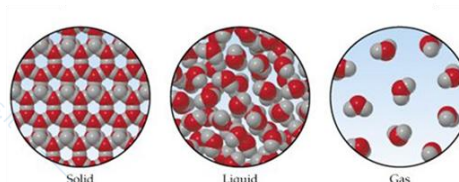
$$\begin{array}{ll} \text{H}_2\text{O}_{(s)} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(l)} & \Delta_{\text{fus}}S = 60080 \text{ J mol}^{-1} / 273,15 \text{ K} = 220 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(g)} & \Delta_{\text{vap}}S = 40670 \text{ J mol}^{-1} / 373,15 \text{ K} = 109 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \end{array}$$

Osserviamo che:

- 1) Sia la fusione che la vaporizzazione comportano un aumento di entropia ( $\Delta S > 0$ ), com'era da attendersi trattandosi di processi spontanei alle temperature a cui avvengono.
- 2)  $\Delta_{\text{fus}}S \gg \Delta_{\text{vap}}S$ .



Struttura cristallina del ghiaccio



$$\Delta_{\text{fus}}S \gg \Delta_{\text{vap}}S > 0$$

Transizioni ordine  $\rightarrow$  disordine nei passaggi di fase dell' $\text{H}_2\text{O}$

Esaminate dal punto di vista microscopico dei due processi, entrambe le osservazioni trovano giustificazione nell'idea che l'entropia sia una misura del 'disordine' del sistema. Questo è infatti nullo per la struttura altamente regolare del ghiaccio, discretamente grande nel liquido, dove agisce comunque ancora il legame idrogeno, e molto più alto nel vapore, dove ogni molecola si comporta indipendentemente dalle altre.

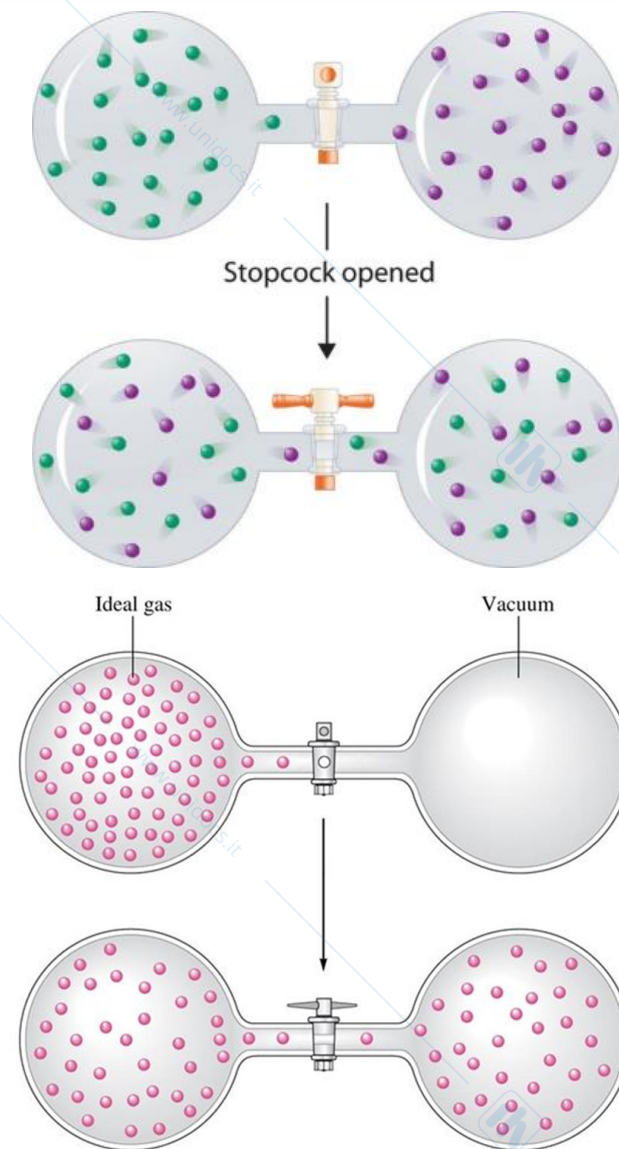
Il fatto che il mescolamento di due gas sia un processo spontaneo ci ha portato ad ipotizzare l'esistenza di una relazione tra entropia e 'disordine' a livello microscopico, nel senso che all'aumento di entropia tipico dei processi spontanei sembrerebbe doversi accompagnare uno 'spontaneo' aumento del 'disordine' del sistema.

Riesaminiamo ora l'associazione entropia/disordine riconsiderando il fenomeno dell'espansione di un gas (che immagineremo essere non solo ideale, ma anche nobile e quindi non soggetto ad interazioni intermolecolari energeticamente significative).

Come abbiamo visto anche in questo caso al processo indubbiamente spontaneo si accompagna un aumento di entropia, come richiesto dal II principio, ...ma cosa possiamo dire a proposito del 'disordine' del sistema?

Possiamo affermare con certezza che la situazione in cui il gas è espanso sia più disordinata di quella in cui è confinato in un volume più piccolo? Se sì, su quale base?

Per rispondere a queste domande è necessario definire cosa si intenda per 'disordine', e possibilmente trovare un metodo per valutarlo quantitativamente.



Possiamo provare ad affrontare il problema analizzando i due processi a livello microscopico (ricorrendo quindi a strumenti che non sono propri della meccanica classica).

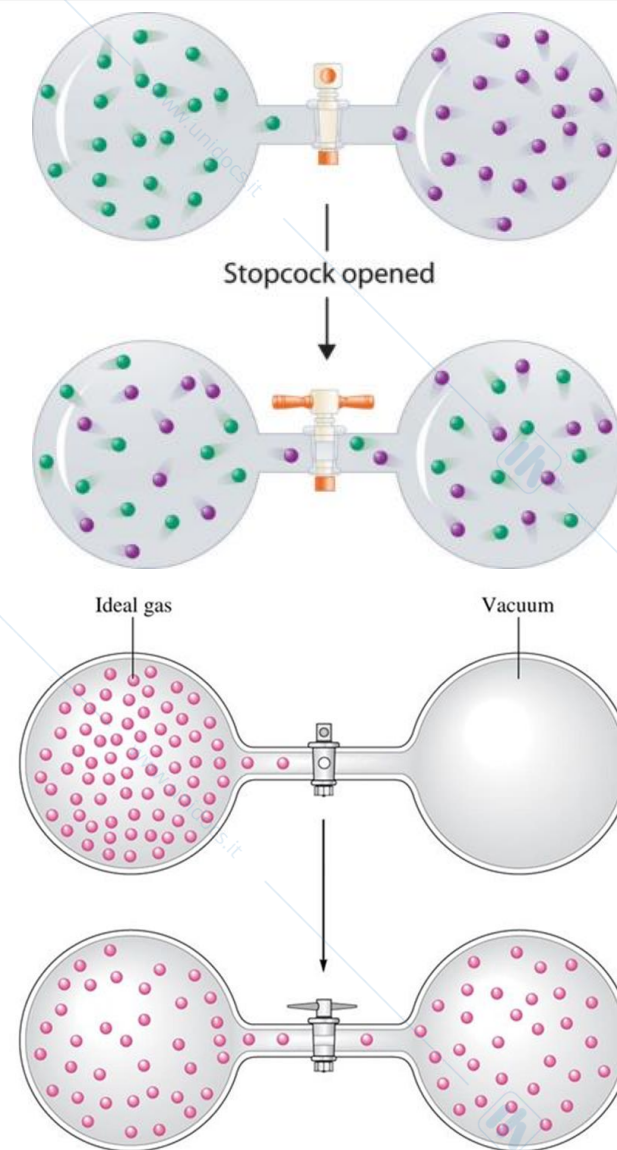
A questo livello è ragionevole attribuire sia l'espansione che il mescolamento al moto caotico delle molecole in fase gas.

E' proprio questo moto casuale che rende molto alta la probabilità che lo stato finale del sistema sia uno in cui si realizza una distribuzione uniforme del (o dei) gas in tutto il volume a disposizione.

Generalizzando possiamo concludere che un processo spontaneo vada sempre nella direzione di realizzare lo 'stato più probabile' del sistema.

Questa definizione di 'spontaneità' è sicuramente più precisa di quella che ricorre al 'disordine', se non altro perché la probabilità che una certa situazione si verifichi può essere calcolata.

Per illustrare questo punto ricorriamo ad un esempio classico di calcolo delle probabilità: quello del lancio di un certo numero di monete di cui vogliamo descrivere il risultato in termini di possibilità che si verifichino determinate combinazioni testa/croce.



Consideriamo un sistema composto da un insieme di 4 monete uguali.

Definiamo come possibili **macrostati** del sistema tutte le possibili combinazioni di **Teste** e **Croci** e come **microstati** i diversi modi in cui ciascuna combinazione (ciascun macrostato) può realizzarsi.

Le possibilità sono:

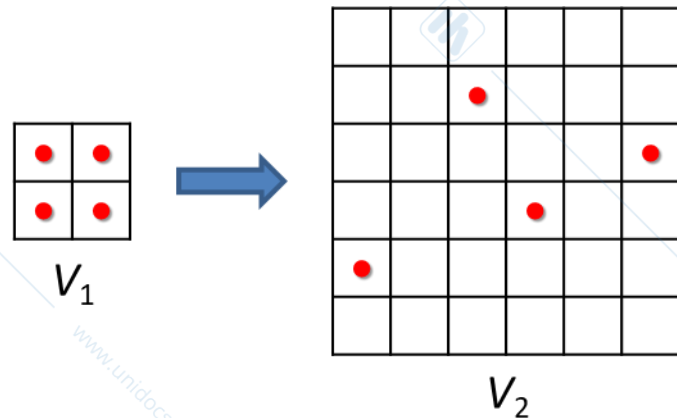
macrostato		microstati		
4T	0C	TTTT		1
3T	1C	T TTC TTCT		4
2T	2C	T CCT TCCT		6
1T	3C	C CTC CCTC		4
0T	4C	CCCC		1

Lanciando le monete e tenendo conto delle combinazioni **T/C** che si realizzano su un gran numero di misure, ci accorgeremo presto che il **macrostato più probabile** (la combinazione più frequente) è **2T2C**, cioè quello cui corrisponde il maggior numero di microstati!

Cerchiamo ora di trasferire questi concetti ad uno dei casi di nostro interesse: l'espansione di un gas. Supponiamo per semplicità che il gas sia composto da sole 4 molecole ( $N = 4$ ) e che il volume a disposizione possa essere suddiviso in 'cellette' di uguali dimensioni, ognuna delle quali può contenere una sola molecola. Immaginiamo poi che il volume iniziale  $V_1$  corrisponda a 4 cellette ( $n_1 = 4$ ) e che quello finale  $V_2$  sia nove volte maggiore e corrisponda quindi ad un totale di 36 cellette ( $n_2 = 36$ ).

E' evidente che c'è un solo modo di disporre le 4 molecole nel volume  $V_1$  (come mostrato in figura).

Per calcolare il numero di modi in cui le 4 molecole possono essere distribuite nelle 36 cellette che corrispondono a  $V_2$  dobbiamo considerare che la prima molecola ha  $n$  modi diversi di occupare le  $n$  caselle, la seconda ( $n - 1$ ), la terza ( $n - 2$ ) e la  $n$ -esima ( $n - N + 1$ ). Essendo le molecole indistinguibili il numero di modi in cui il gas può occupare il volume a disposizione sarà in questo caso dato da:



$$W(V_2) = \frac{n(n-1)(n-2) \dots (n-N+1)}{N!}$$

Riassumendo:

- Per il macrostato 1 ( $V_1$ ) il numero di possibili microstati è  $W_1 = 1$
- Per il macrostato 2 ( $V_2$ ) il numero di possibili microstati è  $W_2 = 58905$  (!!!)

Si conferma quindi che la direzione di evoluzione spontanea del sistema è quella che lo porta verso il macrostato caratterizzato dal più alto numero di microstati; questo macrostato è anche il più probabile (e, intuitivamente, il più disordinato).

# Entropia e probabilità: la legge di Boltzmann

Sulla base delle considerazioni precedenti è giocoforza immaginare che esista una relazione tra entropia e numero di microstati che descrivono un sistema.

L'aver individuato questa relazione è uno dei principali risultati della Termodinamica Statistica, una branca della fisica che usa la statistica e la teoria delle probabilità per descrivere il comportamento di sistemi composti da un gran numero di particelle.

L'argomento esula gli scopi di questo corso, dove accenniamo solo al fatto che la derivazione della relazione che lega entropia e probabilità è dovuta a Boltzmann e stabilisce che:



$$S = k \log W$$

dove  $k$  è la costante universale che da lui prende il nome ( $k = 1.3806488 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1}$ ).

Sottolineiamo come la legge di Boltzmann, che lega l'entropia al numero di stati tra cui un sistema può distribuirsi, sia qualitativamente e quantitativamente più precisa della supposizione che l'entropia dipenda dallo stato di "disordine" del sistema. Ragionare in termini di disordine è però spesso conveniente nelle applicazioni pratiche e l'associazione entropia/disordine è ancora largamente utilizzata.

Nel caso di un sistema "perfettamente ordinato" (come un cristallo privo di qualsiasi difetto) avremmo  $W = 1$  e l'entropia raggiungerebbe un limite inferiore  $S = 0$  al di sotto del quale non sarebbe possibile scendere.

Come vedremo, questa condizione è alla base del **III principio della termodinamica**.

## Entropia/disordine: precisazioni

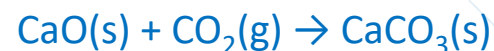
Anche se l'associazione tra entropia e disordine è meno corretta di quella tra entropia e numero di microstati, se usata con cognizione di causa è comunque spesso conveniente nel descrivere come un sistema evolve.

Ad esempio:

D. In condizioni standard l'ossido di calcio e l'anidride carbonica reagiscono spontaneamente per dare carbonato di calcio.

La reazione è esotermica o endotermica?

R. La reazione in questione è:



Il fatto che si accenni alla sua spontaneità suggerisce di analizzarne le proprietà in termini di flussi di entropia e quindi di Il principio. Questo richiede che per una reazione spontanea valga la condizione:

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_{\text{sist}} + \Delta S_{\text{amb}} > 0$$

Osserviamo che nella reazione si consumano molecole in fase gassosa per formare un composto solido. Poiché lo stato gassoso è più 'disordinato' di quello solido (a maggior ragione se il solido, come in questo caso, è cristallino) ne deduciamo che a seguito della trasformazione disordine  $\rightarrow$  ordine derivante dalla reazione l'entropia del sistema diminuisce:  $\Delta S_{\text{sist}} < 0$ .

Perché  $\Delta S_{\text{tot}}$  sia maggiore di zero è necessario che l'entropia dell'ambiente aumenti (e più di quanto non diminuisca quella del sistema!): deve quindi essere  $\Delta S_{\text{amb}} > 0$ .

Ma l'entropia dell'ambiente può aumentare solo se riceve calore. Quindi nella reazione il sistema deve cedere calore all'ambiente ed essere in conseguenza **esotermica** ( $\Delta H < 0$ ).

1. Una centrale elettrica utilizza vapore a  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  e lo scarica a  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ . (a) Qual è il suo rendimento massimo? (b) Quale dovrebbe essere la temperatura della sorgente calda per ottenere un rendimento del 50%?
2. (a) Qual è la variazione di entropia di un processo in cui  $100\text{ kJ}$  di energia vengono trasferiti a  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  ad una massa d'acqua sufficientemente grande da far sì che la sua temperatura non vari significativamente? (b) Quale sarebbe la variazione di entropia se lo scambio avvenisse a  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ?
3. Calcolare la variazione di entropia che subisce un blocco di  $5\text{ kg}$  di rame ( $C_p = 22.44\text{ J/mol K}$ ) quando viene riscaldato da  $300$  a  $900\text{ K}$ .
4. Un litro di acqua che ha una temperatura di  $7\text{ }^{\circ}\text{C}$  viene mescolato in un recipiente termicamente isolato con  $2$  litri di acqua la cui temperatura è  $37\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Ricordando che il calore specifico dell'acqua è  $4186\text{ J K}^{-1}\text{ kg}^{-1}$ , qual è la variazione di entropia dell'universo conseguente al mescolamento?
5. Di quanto varia l'entropia se il volume occupato da una mole di  $\text{H}_2$  aumenta in condizioni isoterme di un fattore  $100$ ? La variazione sarebbe la stessa se anziché una mole di  $\text{H}_2$  ne avessimo una di  $\text{CO}$  (NB: considerare i gas come ideali)?
6. In condizioni ambientali normali, quando la temperatura esterna è intorno a  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , il corpo umano a riposo cede continuamente calore all'ambiente con una potenza media di circa  $100\text{ W}$ . Ricordando che la potenza è la quantità di energia scambiata nell'unità di tempo ( $1\text{ W} = 1\text{ J s}^{-1}$ ), qual è la variazione di entropia dell'ambiente che un essere umano genera in  $8$  ore di sonno?
7. Un pezzo di carta viene bruciato in contenitore chiuso, adiabatico e non deformabile (di volume costante) contenente ossigeno puro. La variazione delle seguenti grandezze è positiva, negativa o nulla? (a) La variazione di energia interna; (b) la variazione di entropia del sistema; (c) la variazione di entropia dell'ambiente.
8. L'entalpia di denaturazione di una proteina a  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  è  $500\text{ kJ mol}^{-1}$ . È possibile prevedere se il suo contenuto entropico a seguito della denaturazione aumenta, diminuisce o rimane costante? Nell'ipotesi che subisca una variazione, a quanto ammonta?
9. Una proteina costituita da  $100$  aminoacidi viene denaturata. Supponendo il 'random coil' che ne deriva possa assumere  $1.0 \times 10^{31}$  conformazioni che hanno tutte la stessa energia, qual è la sua entropia?