



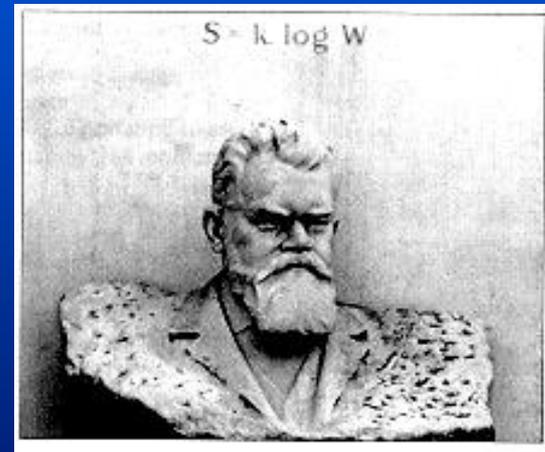
Universita' degli Studi dell'Insubria

Corsi di Laurea in Scienze Chimiche e
Chimica Industriale

Termodinamica Chimica



**Boltzmann e
Microstati**



dario.bressanini@uninsubria.it

<http://scienze-como.uninsubria.it/bressanini>



Entropia

- L' **Entropia** puo' essere vista come una funzione che descrive il numero di **arrangiamenti possibili (dell'energia e della materia)** che sono disponibili
- La Natura procede **spontaneamente** verso gli stati che hanno **maggior probabilita'** di esistenza.
- Queste osservazioni sono le basi della **Termodinamica Statistica** (che vedrete il prossimo anno)



Microstati e Macrostati

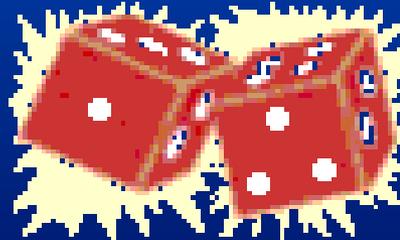
- La **Termodinamica Classica** classifica gli stati in base alle caratteristiche macroscopiche
- La **Termodinamica Statistica** utilizza i microstati (stati microscopici)
 - **Microstato**: posizione e momento di ogni molecola
 - **Macrostato**: (p, V, T)
- **Molteplicità'**: il numero di microstati corrispondenti ad un unico macrostato



Ipotesi fondamentale

Ogni microstato ha la stessa
probabilità di esistere

Come nel lancio dei dadi





Ordine, Disordine e caso





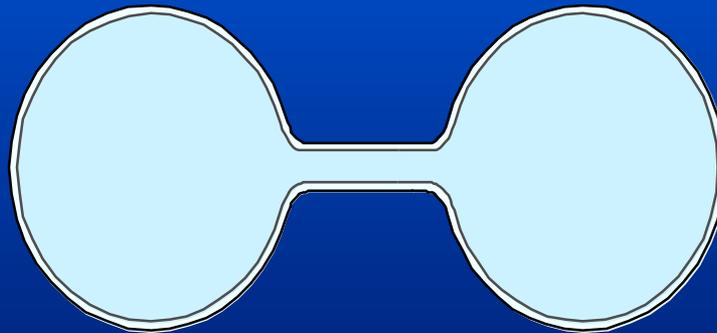
Analogia: lanciando I Dadi

- Lanciando un dado: $1/2/3/4/5/6$ sono **egualmente probabili**
- Lanciando due dadi:
 - Per ognuno $1/2/3/4/5/6$ **egualmente probabili**
 - La somma 7 e' **piu' probabile** rispetto a 6 o 8
- Perché? **6** combinazioni (**microstati**) danno **7** (il **macrostato**): $1+6, 2+5, 3+4, 4+3, 5+2, 6+1$.
Ci sono **5** combinazioni che danno **6** o **8**, etc.



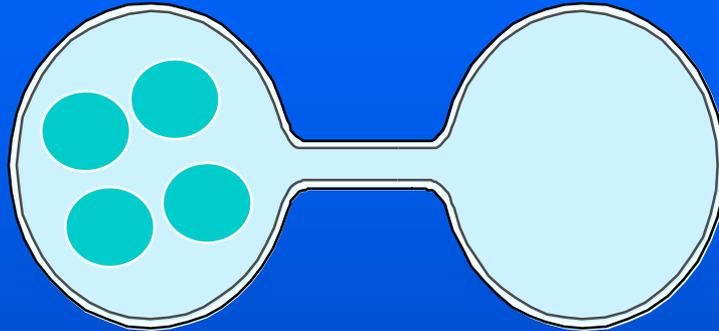
Microstati e Probabilità

- Consideriamo 4 molecole da distribuire in due recipienti collegati

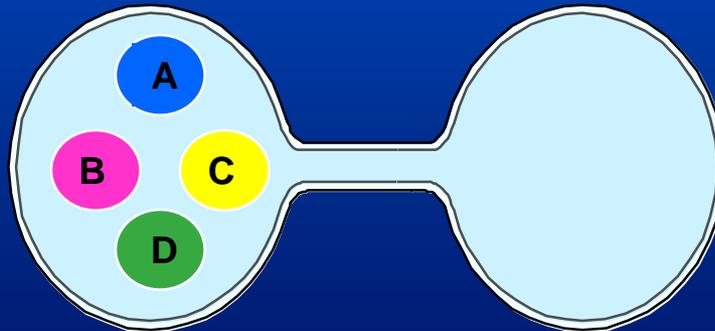




Arrangiamento 1

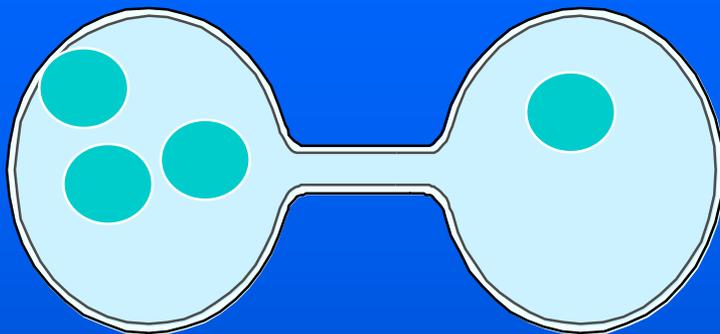


Solo un modo per ottenerlo:

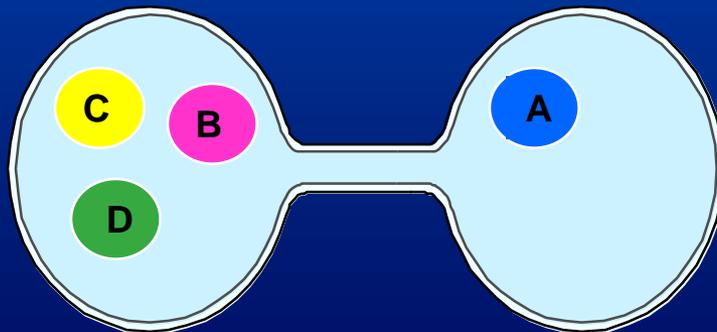
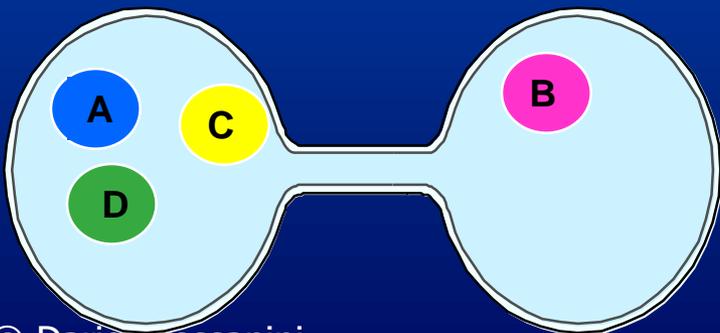
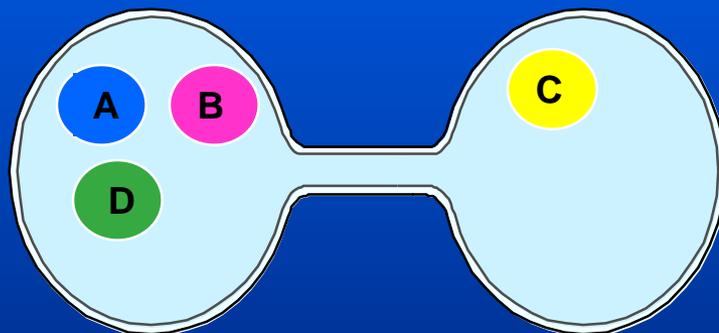
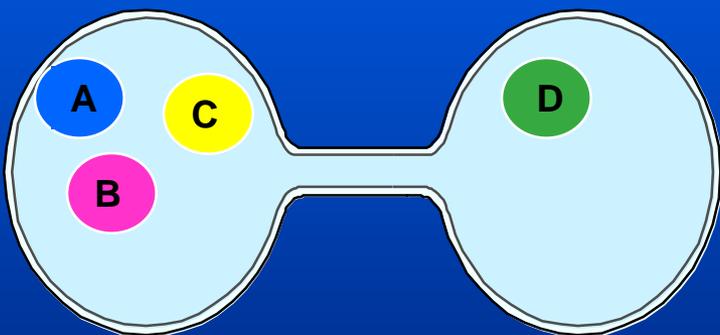




Arrangiamento 2

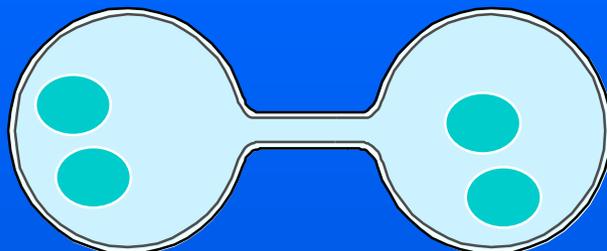


Puo' essere ottenuto in 4 modi diversi:

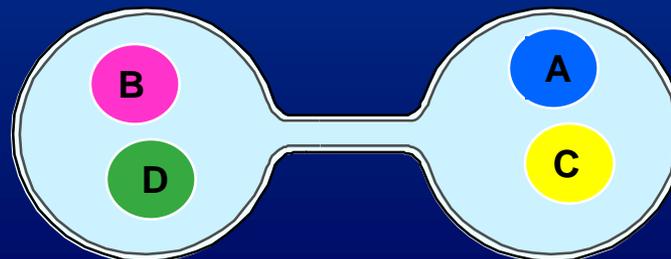
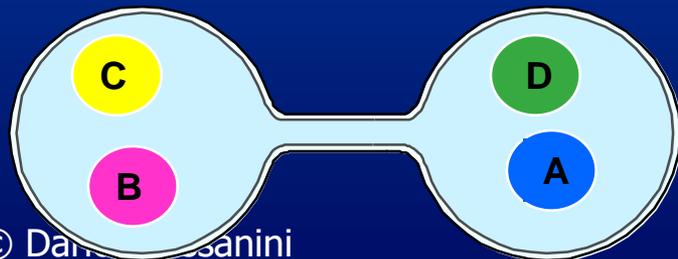
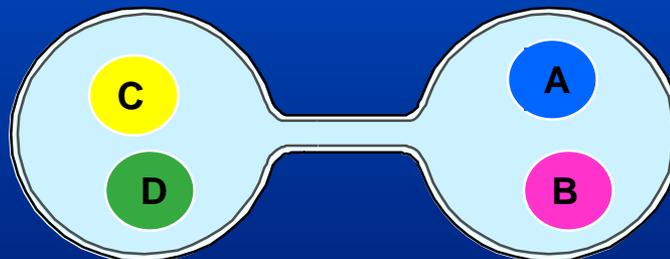
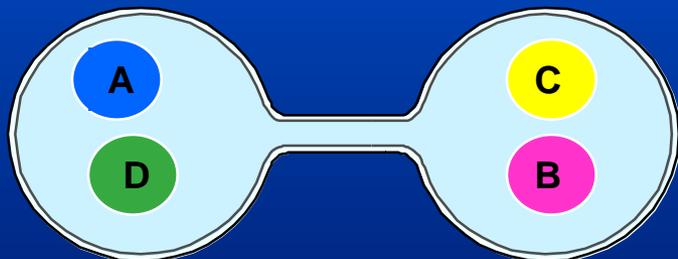
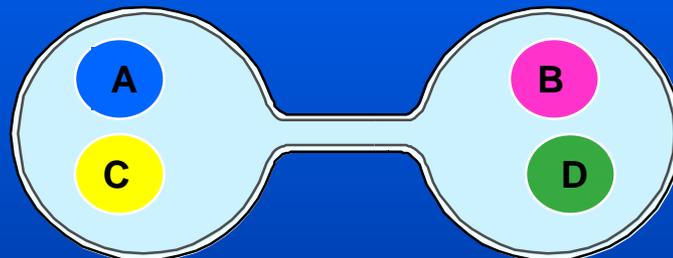
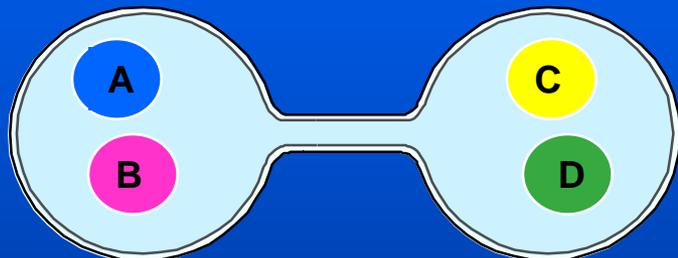




Arrangiamento 3



Puo' essere ottenuto in 6 modi diversi:





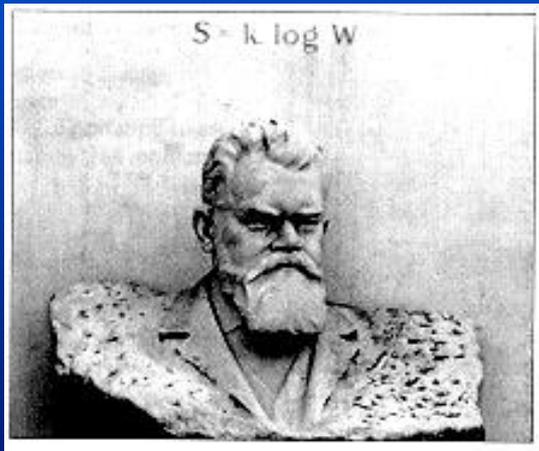
Entropia

- Boltzmann defini' una grandezza che misura la probabilita' di un macrostato: l'**Entropia**.
- I sistemi tendono a raggiungere lo **stato piu' probabile**.
- Lo stato piu' probabile spesso (ma non sempre) e' il '**piu' casuale**'
- E' necessario calcolare il numero di **arrangiamenti possibili** (si utilizza la statistica)



$$S = k \log W$$

- Boltzmann ha collegato calore, temperatura, molteplicita' e probabilita'
- *Entropia* definita da $S = k \ln W$
- W : molteplicita'; k : costante di Boltzmann



Epitaffio di Boltzmann:
 $S = k \ln W$



Probabilità dei Macrostat

Le probabilità relative degli arrangiamenti
1, 2 e 3 sono:

$$1:4:6$$

Quindi

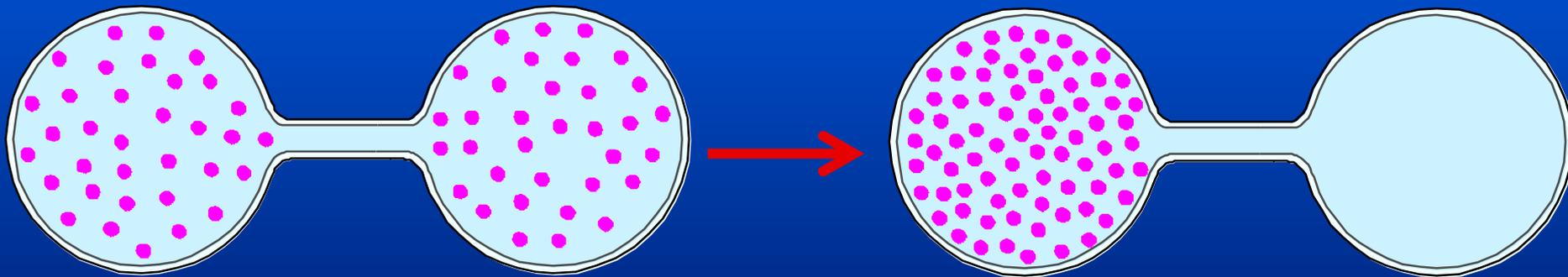
$$S_3 > S_2 > S_1$$





Espansione libera di un Gas

- Un gas si espande nel vuoto perche' lo stato macroscopico finale ha un maggior numero di stati microscopici a sua disposizione
 - La materia e l'energia hanno piu' modi per essere distribuite



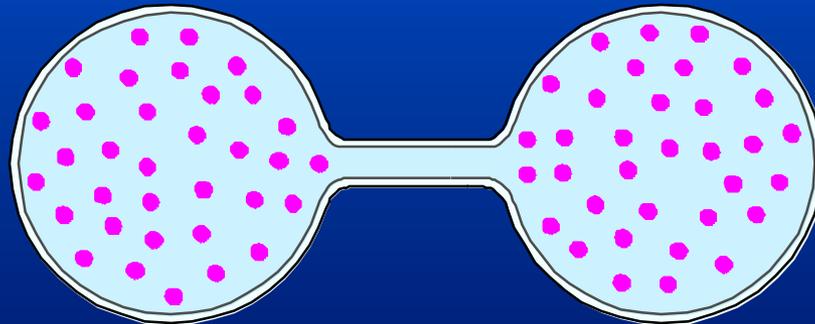
$$\text{Prob.} = 1/2^N$$

Estremamente improbabile!



Probabilità ed Equilibrio

- Le molecole si muovono casualmente nei due recipienti
- Dopo un certo tempo, ogni molecola ha probabilità $\frac{1}{2}$ di trovarsi in uno dei due
- La distribuzione più probabile è quella con circa il 50% delle molecole in ogni recipiente



Estremamente probabile!



Seconda Legge della Termodinamica

- Versione microscopica:

Un sistema isolato con molte molecole, evolvera' verso il macrostato con la piu' grande molteplicita', e rimarra' in quel macrostato



Seconda Legge della Termodinamica

- Versione macroscopica:

Esiste una funzione di stato chiamata Entropia (simbolo S) che descrive i processi spontanei

Un sistema isolato evolve per raggiungere uno stato di massima entropia



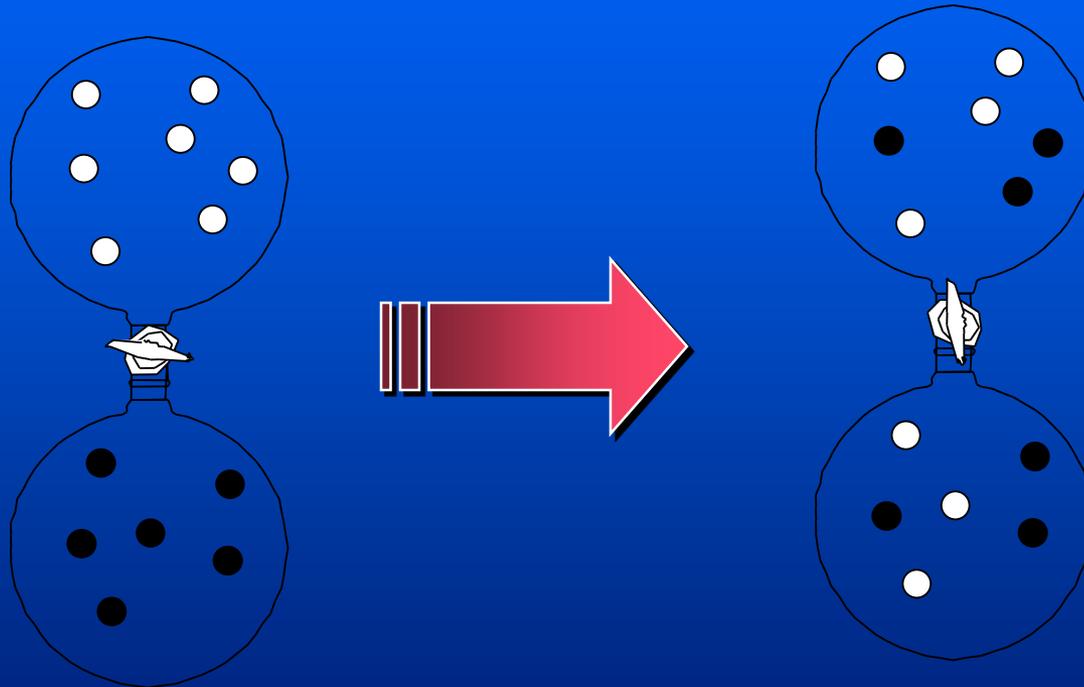
Seconda Legge della Termodinamica

- La seconda legge puo' essere espressa in molti modi. Uno e'
- **L'entropia dell'Universo aumenta sempre.**
 - ▶ Questa legge, ingannevolmente semplice, e' sufficiente a spiegare tutti i processi spontanei.
 - ▶ La variazione di entropia dell'Universo include il ΔS del sistema e il ΔS dell'Ambiente.
- Per una singola sostanza, l'entropia aumenta se
 - ▶ La sostanza viene riscaldata, perche' questo aumenta il numero di stati energetici accessibili e il disordine molecolare
 - ▶ La sostanza si espande, poiche' questo aumenta lo spazio disponibile entro cui le molecole possono distribuirsi.



Entropia di Mescolamento

- Un ragionamento analogo spiega perche' due gas si mescolano



- Lo stato finale e' piu' probabile



Entropia Macroscopica

Come esprimiamo
l'Entropia in termini
puramente macroscopici?

Fine