

DAL MACROSCOPICO AL MICROSCOPICO UN DIALOGO PLURIDISCIPLINARE SULL'ENTROPIA

di Roberto Bresciani * e Giuditta Formenti **

L'articolo presenta in dettaglio un percorso comune realizzato dagli insegnanti di Chimica e di Matematica e Fisica per rispondere a una richiesta spontanea degli studenti della classe quarta di liceo scientifico. Utilizzando il calcolo combinatorio si riconducono all'unità contenuti di Fisica, in particolare il concetto di entropia, e contenuti di Chimica, come la direzione di spontaneità e le condizioni di equilibrio per una trasformazione. Un ciclo di lezioni nuove che ha impegnato gli autori in un lavoro comune per costruire una cerniera tra discipline in generale sviluppate in parallelo, senza mai far incontrare agli studenti possibili e interessanti intersezioni. Con un conseguente guadagno dal punto di vista della comprensione e della consapevolezza critica di quanto si sta studiando.

* docente di Scienze

** docente di Matematica e Fisica

presso il Liceo Scientifico del Collegio della Guastalla di Monza

La descrizione e la comprensione dei fenomeni naturali ci permette di indagare *la bellezza, l'ordine e la complessità* della realtà: in un percorso di studi scientifico si comprende come a questa tensione si riconduce la specializzazione della scienza e la sua articolazione in discipline (Fisica, Chimica, Biologia, Scienze della Terra) e come la domanda conoscitiva sulla realtà si declini ulteriormente al loro interno¹. Nel secondo biennio del liceo scientifico, tra le altre, ci si confronta con una importante declinazione: *perché osserviamo alcune trasformazioni e non altre?* Si affronta perciò il problema della spontaneità, in Chimica per quanto riguarda le reazioni che possono verificarsi e in Fisica per le trasformazioni che non comportano un cambiamento della composizione del sistema. L'introduzione della grandezza *entropia* rappresenta in questo senso un passo significativo. Nell'esperienza di lavoro con le classi, è emersa una difficoltà da parte degli studenti a ricondurre una variazione di entropia a una variazione di ordine molecolare del sistema: con più facilità riescono a essere interpretati esempi qualitativi, principalmente riferiti a variazioni dello stato fisico di un sistema, mentre permane una difficoltà a concepire una rappresentazione e una misurazione dello stato di ordine molecolare, e come questo può essere modificato da una trasformazione chimica qualsiasi. Nel caso dell'entropia, sembra esserci cioè, una difficoltà a mettere in relazione il livello macroscopico con quello microscopico (Figura 1).

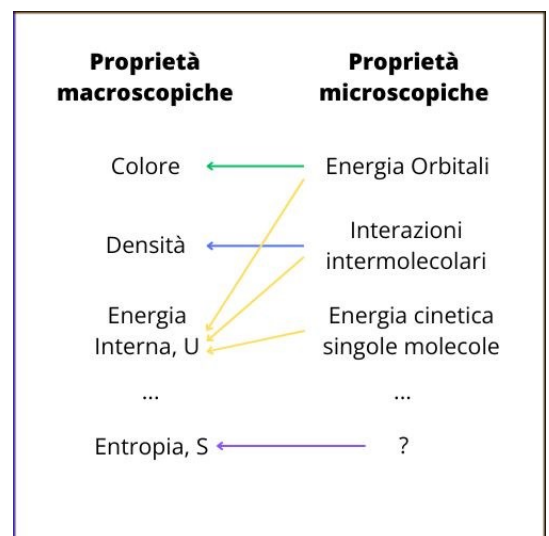


Figura 1

L'occasione della contemporanea disponibilità di strumenti derivanti da diverse discipline (calcolo combinatorio e probabilità in Matematica; termodinamica in Fisica e Chimica; il concetto di quantizzazione nella descrizione dei legami intermolecolari) ha suggerito di approfondire questa relazione attraverso un approccio statistico.

Un problema di numerosità

Se per accedere alle proprietà macroscopiche c'è la possibilità di attuare misurazioni che riguardano tutto il sistema nel suo complesso (cioè, di misurare quantità «medie» per il sistema), per le proprietà microscopiche si ha la necessità di studiare una condizione particolare determinata da una precisa combinazione di stati di tutte le molecole che compongono il sistema. Se prendessimo in esame un bicchiere d'acqua contenente circa 100 ml di sostanza, potremmo stimare il numero di molecole presenti nel bicchiere come segue.

Dato il volume:

$$V_{H_2O} = 100ml = 100cm^3$$

approssimando la densità dell'acqua con $\rho_{H_2O} = 1,0 g \cdot cm^{-3}$ e utilizzando la definizione di mole, possiamo scrivere:

$$N_{molecole} = n_{H_2O} \cdot N_A = \frac{m_{H_2O}}{MM_{H_2O}} \cdot N_A = \frac{\rho_{H_2O} \cdot V_{H_2O}}{MM_{H_2O}} \cdot N_A$$

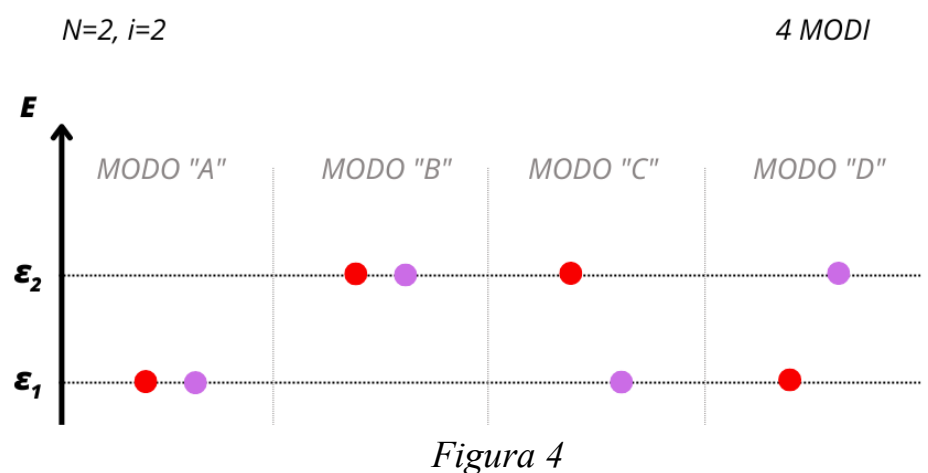
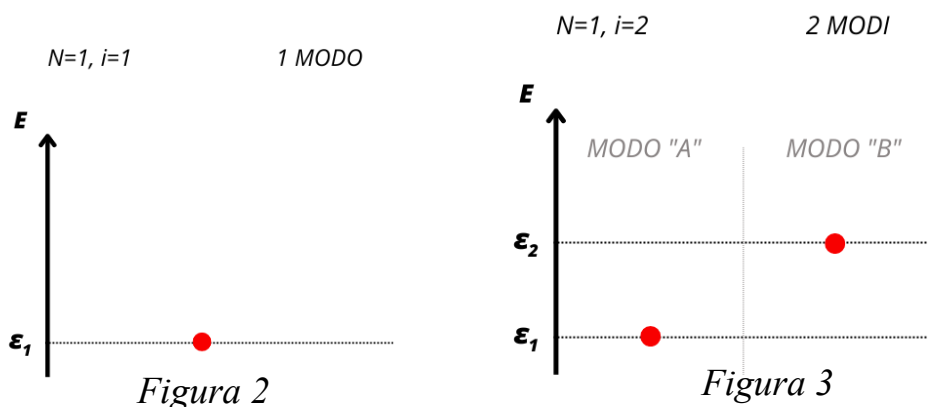
dove $N_{molecole}$ è il numero di molecole totali contenute nel bicchiere, n_{H_2O} il numero di moli, m_{H_2O} la massa dell'acqua, MM_{H_2O} la massa molare, N_A il numero di Avogadro. Si ottiene quindi:

$$\begin{aligned} N_{molecole} &= \frac{1,0g \cdot cm^{-3} \cdot 100cm^3}{18,02g \cdot mol^{-1}} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} molecole \cdot mol^{-1} \\ &= 3,3 \cdot 10^{24} molecole \end{aligned}$$

I possibili valori di energia che può assumere una singola molecola sono quantizzati:

$$\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \dots, \varepsilon_i.$$

Le N molecole possono distribuirsi sugli i livelli di energia in diversi modi. Con una rappresentazione grafica si cerca di individuare quale relazione ci sia tra il numero di possibili «modi» e i valori N, i (Figure 2, 3, 4).



Gli studenti sono in grado di riconoscere che il problema è affrontabile con il calcolo combinatorio, e che i raggruppamenti possono essere espressi da una disposizione con ripetizione:

$$D'_{(i,N)} = i^N$$

Ciascuno dei raggruppamenti rappresenta uno stato del sistema definito a livello microscopico: *microstato*. Diventa così evidente che studiare tutti i microstati possibili per il bicchiere d'acqua, con N (numero di molecole) dell'ordine di 10^{24} e con certamente diversi livelli energetici, è troppo complesso.

Accettata l'impossibilità di conoscere adeguatamente un numero così grande di oggetti, occorre utilizzare uno strumento di indagine che guardi il fenomeno collettivamente.

Iniziamo a semplificare

Se le N molecole sono indistinguibili, allora alcuni microstati sono equivalenti, cioè, rappresentano lo stesso numero di particelle nei livelli energetici.

Per il precedente esempio con $N = 3$ e $i = 2$ si vedano la Figura 5 e la Tabella 1 che seguono.

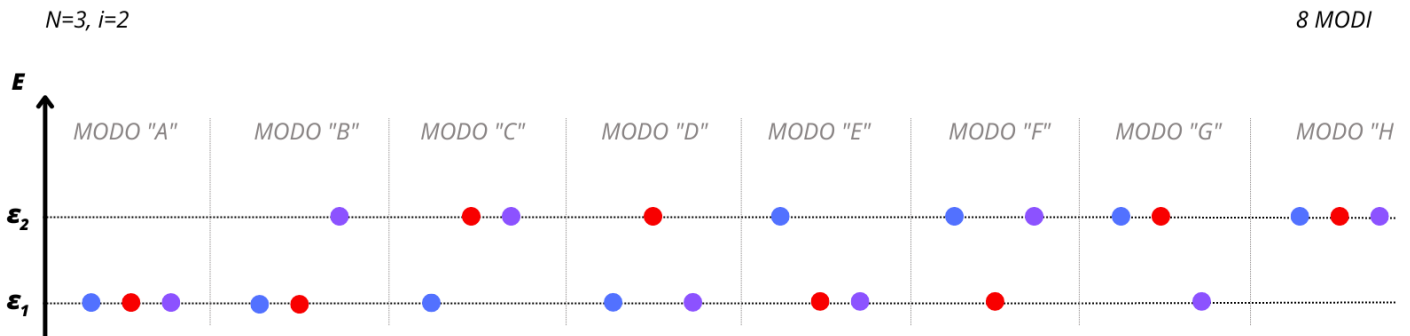


Figura 5

Microstati	Numero particelle in		
	ϵ_1	ϵ_2	
A	3	0	→ Configurazione {3,0}
B, D, E	2	1	→ Configurazione {2,1}
C, F, G	1	2	→ Configurazione {1,2}
H	0	3	→ Configurazione {0,3}

Tabella 1 - Numero di particelle per livello di energia e notazione per le configurazioni come presenti in Figura 5

È possibile raggruppare quindi i microstati per *configurazioni*, rappresentate con la notazione $\{n_1, n_2, n_3, \dots, n_i\}$, dove n_i è il numero di molecole che si trovano nel livello di energia i esimo.

È possibile conoscere a priori quanti microstati corrispondono alla stessa configurazione?

Analizzando l'esempio precedente, si può ipotizzare che la risposta sia data da una permutazione con ripetizione:

$$P_N^{\{n_1, n_2, n_3, \dots, n_i\}} = \frac{N!}{n_1! n_2! n_3! \dots n_i!} = W$$

Infatti, le previsioni della permutazione corrispondono con l'evidenza suggerita graficamente nell'esempio precedente.

$$P_3^{\{3,0\}} = \frac{3!}{3! 0!} = 1$$

$$P_3^{\{0,3\}} = \frac{3!}{0! 3!} = 1$$

$$P_3^{\{2,1\}} = \frac{3!}{2! 1!} = 3$$

$$P_3^{\{1,2\}} = \frac{3!}{1! 2!} = 3$$

Si veda anche la Tabella 2 che segue.

Configurazione	n° di microstati
{3,0}	1 (A)
{2,1}	3 (B, D, E)
{1,2}	3 (C, F, G)
{0,3}	1 (H)

Tabella 2 - Numero di microstati per configurazione, come presenti in Figura 5

Torniamo all'energia

Ogni configurazione è caratterizzata da un valore di energia totale che è possibile ottenere sommando le energie di ogni molecola presente.

$$\{n_1, n_2, n_3, \dots, n_i\} \rightarrow E = n_1 \varepsilon_1 + n_2 \varepsilon_2 + n_3 \varepsilon_3 + \dots + n_i \varepsilon_i = \sum_1^i n_j \varepsilon_j$$

Segue che i W microstati corrispondenti alla stessa configurazione sono *equivalenti* dal punto di vista dell'energia.

Se un sistema possiede una certa energia interna U , ciò significa che non tutte le configurazioni *possibili* per il sistema sono *accessibili*. Consideriamo per esempio un sistema di 2 molecole e 3 livelli energetici, cioè $N = 2$ e $i = 3$. Si ha dunque $D'_{(3,2)} = 3^2 = 9$ microstati *possibili*.

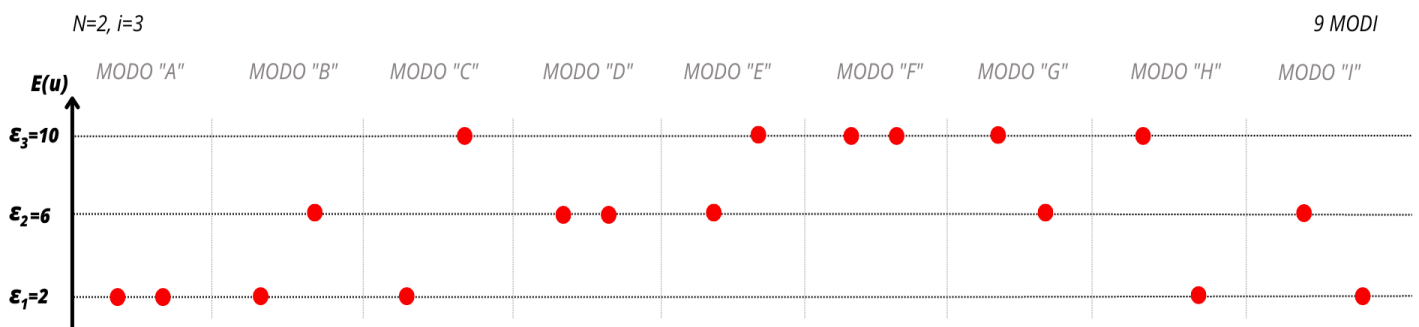


Figura 6

Questi ultimi corrispondono a sei configurazioni *possibili*. Si veda la Tabella 3 in cui si è indicato con u una arbitraria unità di misura per l'energia.

Configurazione	Energia(u)	n° microstati
1 {2,0,0}	$2 \cdot 2 = 4$	$2! / (2!0!0!) = 1 \rightarrow A$
2 {1,1,0}	$1 \cdot 2 + 1 \cdot 6 = 8$	$2! / (1!1!0!) = 2 \rightarrow B, I$
3 {1,0,1}	$1 \cdot 2 + 1 \cdot 10 = 12$	$2! / (1!0!1!) = 2 \rightarrow C, H$
4 {0,1,1}	$1 \cdot 6 + 1 \cdot 10 = 16$	$2! / (0!1!1!) = 2 \rightarrow E, G$
5 {0,2,0}	$2 \cdot 6 = 12$	$2! / (0!2!0!) = 1 \rightarrow D$
6 {0,0,2}	$2 \cdot 10 = 20$	$2! / (0!0!2!) = 1 \rightarrow F$

Tabella 3 - Corrispondenza tra configurazioni, energia e numero di microstati per l'esempio riportato in Figura 6

Se l'energia interna del sistema fosse per ipotesi $U = 12$ u, le configurazioni *accessibili* sarebbero solo 2, {1,0,1} e {0,2,0}. Solo queste due configurazioni sarebbero adeguate a descrivere il sistema.

Una questione di probabilità

Per definizione la probabilità di trovare il sistema in una data configurazione per una certa energia interna fissata è:

$$\begin{aligned}
 \text{Probabilità}_{\{n_1, n_2, n_3, \dots, n_i\}} &= \frac{\text{casi favorevoli}}{\text{casi possibili}} \\
 &= \frac{n^\circ \text{microstati in } \{n_1, n_2, n_3, \dots, n_i\}}{n^\circ \text{microstati accessibili}}
 \end{aligned}$$

Per l'esempio precedente, con $N = 2$ e $i = 3$, $U = 10$ u, si veda la Tabella 4.

Configurazione	Energia(u)	n° microstati		
3 {1,0,1}	10	2	$\rightarrow C, H$	<i>Probabilità</i> _{1,0,1}
5 {0,2,0}	10	1	$\rightarrow D$	<i>Probabilità</i> _{0,2,0}
Totale microstati accessibili = 3				

Tabella 4 - Probabilità calcolata per le configurazioni accessibili a $U = 10$ u nell'esempio riportato in Figura 6

La configurazione $\{1,0,1\}$ è più probabile. In un sistema qualunque, se una configurazione, cioè un suo particolare «arrangiamento», fosse significativamente più probabile delle altre, potrebbe essere presa come *rappresentativa* del sistema: non è possibile conoscere esattamente lo stato microscopico di un sistema in ogni istante, ma è possibile descriverlo con buoni risultati utilizzando la sua configurazione più probabile. In altri termini, si può anche affermare che, *se un sistema è lasciato «libero», da qualunque stato di partenza evolverà verosimilmente verso la configurazione più probabile a parità di energia.*

Una questione di disordine

Osserviamo le configurazioni accessibili dell'esempio precedente (Figura 7).

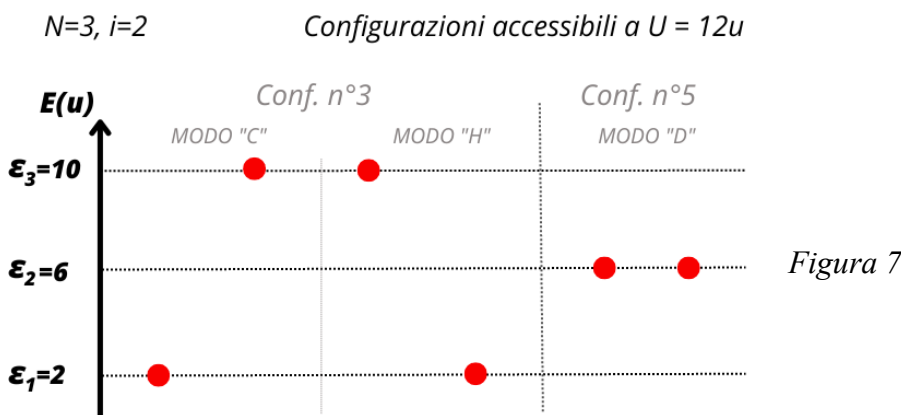


Figura 7

La configurazione 3 $\{1,0,1\}$ è non solo la più probabile, ma anche la più *disordinata* rispetto alla distribuzione delle molecole nei diversi livelli energetici; diventerebbe ancora più evidente prendendo come esempi sistemi con N e i grandi. In questo senso, il disordine molecolare è un indice della probabilità della configurazione che rappresenta un sistema.

Riformulando l'affermazione precedente si ha: *se un sistema è lasciato «libero», da qualunque stato di partenza evolverà verosimilmente verso la configurazione più disordinata*; questa affermazione richiama una formulazione del secondo principio della termodinamica, perciò, è *la configurazione più disordinata*; questa affermazione richiama una formulazione del secondo principio della termodinamica, perciò, è semplice introdurre la definizione di entropia come:

$$S = k_B \ln W$$

con k_B costante di Boltzmann.

Infatti, definite le configurazioni accessibili sulla base dell'energia interna, si verifica facilmente che l'entropia aumenta all'aumentare del numero W di microstati rappresentati da una data configurazione: S è maggiore per la configurazione 3 rispetto alla configurazione 5, nell'esempio precedente.

Come ultima osservazione, si può considerare la configurazione di minor energia per un sistema, $\{N, 0, 0, \dots, 0\}$, che corrisponderebbe alla minor temperatura possibile per il sistema, $T = 0$ K.

In questo caso si ha:

$$W = \frac{N!}{N! 0! 0! \dots 0!} = 1$$

e quindi anche:

$$S = k_B \ln 1 = 0 \text{ JK}^{-1}$$

Alla temperatura $T = 0$ K il sistema si trova quindi nella configurazione più *ordinata*, corrispondente a $S = 0 \text{ JK}^{-1}$, ritrovando così il terzo principio della termodinamica.

Una reazione chimica determina sempre una variazione dei legami delle molecole che costituiscono il sistema, che si stanno trasformando da reagenti a prodotti, e dunque una variazione nei livelli di energia ϵ_i possibili per il sistema: questo implica una variazione della distribuzione delle molecole sui livelli di energia e conseguentemente una variazione di W e di entropia S , rendendo ragione della variazione di entropia associata a una trasformazione chimica.

Roberto Bresciani e Giuditta Formenti

Rispettivamente docente di Scienze e docente di Matematica e Fisica presso il Liceo Scientifico del Collegio della Guastalla di Monza

Nota

¹ T. Gomba, *L'insegnamento delle scienze naturali al primo biennio dei Licei. Essenzialità vs Frammentarietà*, Emmeciquadro n.82, settembre 2022.

https://emmeciquadro.euresis.org/mc2/82/mc2_82_gomba_essenzialita-frammentarieta.pdf

Il percorso descritto in questo articolo è stato presentato e condiviso nel Gruppo di Ricerca «Educare insegnando» di Fisica e Scienze promosso dalla Associazione *Il Rischio Educativo*, coordinato da Maria Elisa Bergamaschini e Roberto Bresciani: <http://www.ilrischioeducativo.org>.

