

Il *principio di massimo dell'entropia* derivato per via *classica*, a partire dalla *disuguaglianza di Clausius*, è in linea con lo stesso principio di massimo derivabile per via *statistica*: ricordando la definizione statistica di entropia, che è legata al numero di stati di un sistema e alla probabilità che si realizzino, andare al massimo di entropia equivale a rendere massima la probabilità che il sistema evolva proprio verso quegli stati che sono più probabili tra tutti quelli possibili (a parità di energia).

Nell'esempio delle monete considerato precedentemente, immaginate di metterne 10 all'interno di un contenitore che poi provvedete a scuotere energicamente... al termine della procedura, vi aspettate di trovare le 10 monete in una configurazione ordinata (per esempio tutte nello stato di croce, C) oppure una disordinata (per esempio 4T e 6T)?? La risposta è abbastanza intuitiva...

Ma possiamo essere più *quantitativi* e calcolare le probabilità relative. C'è una *formuletta* molto semplice che ci permette di fare i conti: il numero  $N(nC, nT)$  di modi di disporre  $n$  monete in modo tale da averne  $nC$  nello stato C ed  $nT$  nello stato T è:

$$N(nC, nT) = \frac{n!}{nC! nT!}$$

dove  $n! = 1*2*3*...*n$  (si dice *n fattoriale*) e  $0! = 1$ . Il perché della formuletta è abbastanza semplice da capire: se ho  $n$  monete *distinguibili* (per esempio, ciascuna con un'etichetta sopra che mi permetta appunto di distinguere l'una dall'altra), posso costruire esattamente  $n!$  permutazioni delle stesse, ciascuna essendo una possibile configurazione.

Per esempio, se ho 3 monete, posso costruire le configurazioni:

ABC  
ACB  
BAC  
BCA  
CAB  
CBA

queste sono esattamente  $3! = 3 \cdot 2 \cdot 1 = 6$  configurazioni. In effetti, partendo col posizionare la prima moneta (A), in una delle 3 possibili posizioni inizialmente *vuote*, posso scegliere arbitrariamente una delle tre:

\_\_\_  $\longrightarrow$  A\_\_ oppure \_A\_ oppure \_\_A  $\longrightarrow$  3 possibilità

Posizionata la prima moneta, per ognuna delle possibili configurazioni scelte da A, alla seconda moneta B, rimangono solo 2 possibilità; per esempio:

\_A\_  $\longrightarrow$  BA\_ oppure \_AB  $\longrightarrow$  2 possibilità

A questo punto, per ogni scelta di A e B, a C resta solo una possibilità, per cui il numero di permutazioni (configurazioni) complessivo è  $3 \cdot 2 \cdot 1 = 3!$

Ma le nostre 3 monete non sono *distinguibili* con un'etichetta... anzi, se escludessimo anche la possibilità di distinguerle per lo stato T o C, tutte le configurazioni sarebbero esattamente identiche all'unica configurazione XXX, e quindi si ridurrebbero ad una soltanto. Possiamo però distinguere le singole monete per lo stato T o C, tenuto conto che 2 monete, per esempio T, tra loro non sono distinguibili:  $A_T B_T C_C$  è esattamente equivalente a  $B_T A_T C_C$ , e quindi **all'unica configurazione TTC, una volta che le etichette A, B e C siano state rimosse**. In sostanza, per calcolare il numero di configurazioni di 3 monete, per cui 2 siano nello stato T e 1 nello stato C, dobbiamo dividere il  $3!$  per il prodotto  $2! \cdot 1!$  per *correggere* l'effetto dell'indistinguibilità delle monete T e delle monete C.

Usando le nostre 3 monete ( $n=3$ ), il numero di possibili configurazioni per cui tutte e 3 siano nello stato T ( $n_T=3$ ), e nessuna C ( $n_C=0$ ), abbiamo

$$N(3,0) = \frac{3!}{3! 0!} = \frac{6}{6 * 1} = 1$$

(una sola configurazione); invece per 2T e 1C abbiamo:

$$N(2,1) = \frac{3!}{2! 1!} = \frac{6}{2 * 1} = 3$$

Lo stesso dicasi per  $N(1,2) = 3$  e  $N(0,3) = 1$ . In totale si hanno  $1+3+3+1 = 8 = 2^3$  configurazioni, suddivise in:  $N(0C, 3T)=1$ ;  $N(1C, 2T)=3$ ;  $N(2C, 1T)=3$ ;  $N(3C, 0)=1$ .

Con 10 monete, abbiamo in totale  $2^{10} = 1024$  configurazioni totali; usando la formula data, è facile calcolare

N(5T,5C)	252	probabilità: 24.6%	entropia = $\log_2 252 = 8.0$
N(4T,6C) = N(6T,4C)	210	20.5%	7.7
N(3T,7C) = N(7T,3C)	120	11.7%	6.9
N(2T,8C) = N(8T,2C)	45	4.4%	5.5
N(1T,9C) = N(9T,1C)	10	1%	3.3
N(0T,10C) = N(10T,0C)	1	0.1%	0.0

La configurazione più probabile (quella di *equilibrio*), che è anche quella con la massima entropia, è la (5T, 5C).

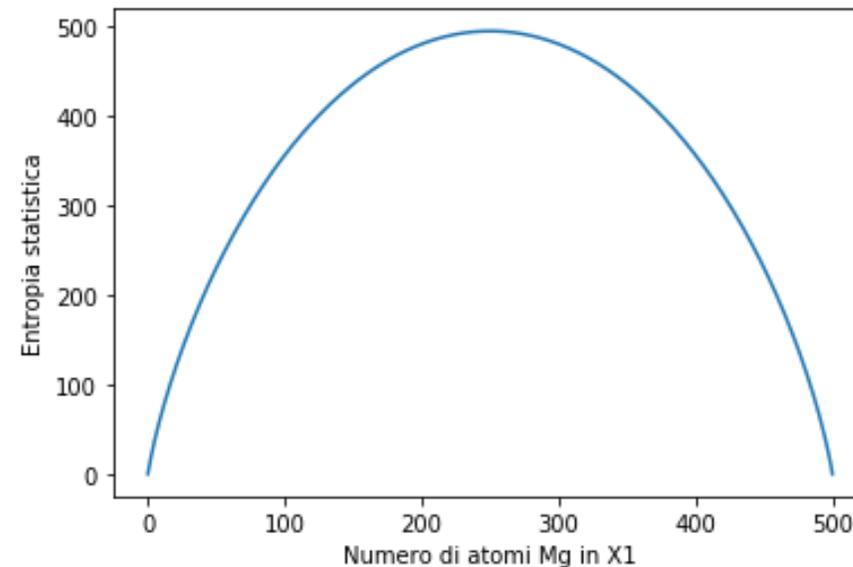
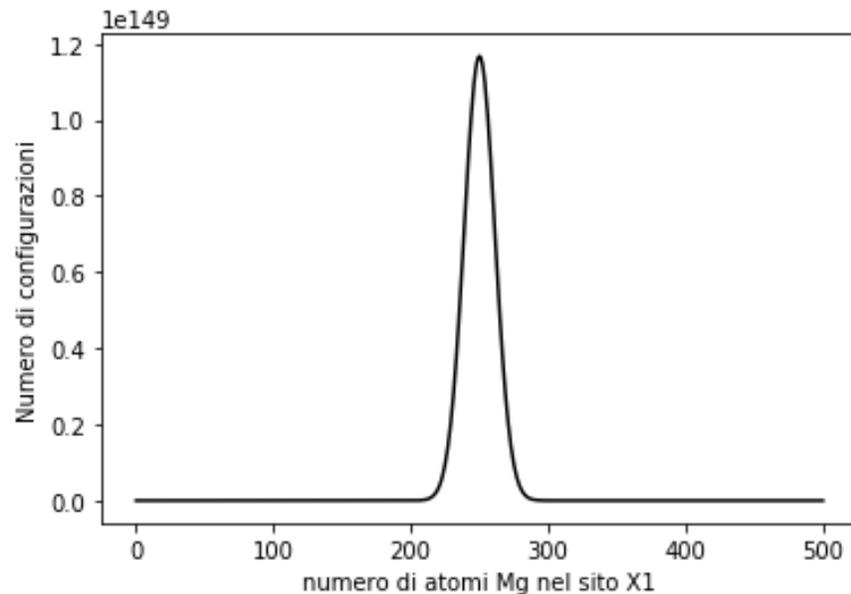
Questi calcoli, che qui ho esemplificato usando un semplice sistema di *monete*, in realtà hanno una grande importanza in termodinamica per determinare quella che si chiama ***entropia configurazionale***.

In effetti, per quanto la capacità di calcolare queste probabilità per le configurazioni di monete (o di *dadi*) ci diano uno strumento in più per vincere delle scommesse al gioco, non è questo il motivo per cui le stiamo esaminando qui... Il nostro interesse è *termodinamico*; richiamiamo il secondo principio dal punto di vista statistico: *un sistema isolato evolve verso lo stato più probabile tra tutti quelli possibili* (compatibilmente con l'invarianza dell'energia totale); quindi, tornando all'esperimento ideale delle 10 monete nella scatola, dopo averle scosse è più probabile ritrovarle in una configurazione vicina a 5T, 5C (*disordinata*), piuttosto che 10T, 0C oppure 0C, 10T (*ordinata*).

E se invece di monete avessimo a che fare con *atomi* di diverse specie chimiche, in una struttura cristallina, che si possono distribuire su più siti cristallografici? Come esempio, prendete il caso dell'olivina: nella struttura avete due siti cristallografici (M1 e M2) che sono molto simili da un punto di vista strutturale; in quei due siti possono entrare due cationi di carica *identica* e *dimensioni confrontabili* ( $Mg^{2+}$  e  $Fe^{2+}$ ): non c'è alcuna particolare ragione strutturale (*energetica*) per la quale il magnesio debba scegliere preferenzialmente il sito M1 oppure il sito M2; lo stesso dicasi per il ferro bivalente; questo implica che le due specie atomiche potranno distribuirsi *casualmente* sui due siti, realizzando delle configurazioni *disordinate*: per esempio, per una composizione corrispondente al 50% di forsterite e 50% di fayalite, troverete nel sito M1 più o meno il 50% di Mg e il 50% di Fe, e non solo Mg (con tutto il ferro in M2) o, viceversa, solo Fe (con tutto il magnesio in M2). Perché? Perché le configurazioni disordinate sono molto più numerose (quindi *probabili*) di quelle ordinate, oppure, in termini di entropia, perché le configurazioni disordinate hanno un'entropia maggiore di quelle ordinate.

Per esempio, supponiamo di avere 500 cationi  $Mg^{2+}$  e 500 cationi  $Fe^{2+}$  che si possono distribuire sui 2 siti cristallografici di un corrispondente numero di celle elementari di olivina: la numerosità delle possibili configurazioni in funzione di Mg in M1 (nMg) è illustrata nella figura sottostante a sinistra. Da notare che la scala di quella figura va da 1 a  $1.2 \cdot 10^{149}$ : il numero di configurazioni disordinate (nMg non lontano da 250) è enormemente più alto del numero di quelle ordinate. Con un *numero di Avogadro di atomi*, la probabilità di avere una configurazione disordinata (a parità di altri fattori) è praticamente del 100%.

La figura sottostante a destra mostra l'andamento dell'entropia (statistica) in funzione del numero di atomi di Mg nel sito M1. Anche qui, il massimo si trova per il 50% di magnesio nel sito M1.



Con riferimento al nostro esempio, sia  $x_{Mg}$  la frazione molare di Mg nel sito M1:  $x_{Mg} = n_{Mg} / (n_{Mg} + n_{Fe})$ , con  $n_{Mg} + n_{Fe} = 500$  che corrisponde al numero totale di atomi Mg e Fe presenti nel sito M1. Una configurazione *totalmente disordinata* ha  $x_{Mg} = 0.5$ ; una configurazione *totalmente ordinata* ha invece  $x_{Mg} = 0$  (nessun atomo Mg in M1, ma solo atomi Fe) oppure  $x_{Mg} = 1$  (tutti gli atomi Mg in M1 e nessun atomo Fe).

Possiamo definire un **parametro d'ordine (Od)** che misuri quanto la configurazione sia disordinata, con **Od=1** per un sistema **totalmente ordinato** e **Od=0** se è **totalmente disordinato**: un modo conveniente di fare questo è scrivere

$$Od(x_{Mg}) = |1 - 2x_{Mg}|$$

Viceversa, possiamo calcolare quale frazione molare  $x_{Mg}$  si abbia in corrispondenza di un dato valore del parametro d'ordine:

$$x_{Mg} = \frac{1 + Od}{2}$$

Per esempio, se consideriamo *ordinate* tutte le configurazioni con parametro d'ordine *maggiore di 0.1* e *disordinate* tutte le altre (cioè consideriamo *ordinate* tutte le configurazioni con una *piccola prevalenza di un catione in luogo di un altro nel sito M1*, per esempio  $x_{Mg} = 0.55$  e  $x_{Fe} = 0.45$ ), su 500 atomi di Mg e 500 di Fe, la probabilità di ottenere una configurazione ordinata è circa del 2.5%; con 1000 atomi di Mg, per la stessa soglia del parametro d'ordine, la corrispondente probabilità scende allo 0.15%.

Salendo con il numero di atomi verso quantità dell'ordine del numero di Avogadro, la probabilità di ottenere una configurazione ordinata (anche con valori bassissimi del parametro d'ordine, e quindi con modestissime prevalenze di una delle due specie atomiche nel sito cristallografico), tende praticamente a 0.

Ritroveremo esattamente gli stessi risultati seguendo la via classica quando affronteremo l'argomento delle soluzioni solide. La forma in cui si presenterà il contributo configurazionale all'entropia, per una *soluzione solida binaria*, sarà del tipo:

$$S_{conf} = -n * k_B (x_A \log x_A + x_B \log x_B)$$

per due specie chimiche A e B, con  $x_B = 1 - x_A$  e  $k_B$  è la costante di Boltzmann. il legame tra le due formulazioni, classica e statistica, passa attraverso l'[approssimazione di Stirling](#) del logaritmo di un fattoriale di un numero (molto grande):

$$\log n! \approx n \log n - n$$

Applicando l'approssimazione al calcolo del logaritmo del numero  $N$  di configurazioni (si veda la slide 1), abbiamo:

$$S(n_A, n_B) = \log N = \log \frac{n!}{n_A! n_B!} = \log n! - \log n_A! - \log n_B! = n \log n - n - n_A \log n_A + n_A - n_B \log n_B + n_B$$

con  $n = n_A + n_B$ , da cui:  $S(n_A, n_B) = n \log n - n_A \log n_A - n_B \log n_B$

Poiché  $x_A = n_A/n$  e  $x_B = n_B/n$ , e quindi  $n_A = nx_A$  e  $n_B = nx_B$ , otteniamo facilmente applicando le usuali proprietà dei logaritmi (*che siete invitati a ripassare*):

$$\begin{aligned} S(x_A, x_B) &= n \log n - nx_A \log n - nx_A \log x_A - nx_B \log n - nx_B \log x_B = \\ &= n \log n - n(x_A + x_B) \log n - nx_A \log x_A - nx_B \log x_B = -n(x_A \log x_A + x_B \log x_B) \end{aligned}$$

$x_A + x_B = 1$

Dall'entropia statistica (grandezza *adimensionale*), si passa poi a quella *termodinamica*, che ha le dimensioni di un'energia su temperatura, moltiplicandola per la costante di Boltzmann  $k_B = 1.380649 \cdot 10^{-23}$  J/K. Se  $n = N_A$  (Numero di Avogadro:  $6.0221409 \cdot 10^{23}$ ) abbiamo infine:

$$S = -N_A * k_B (x_A \log x_A + x_B \log x_B) = -R(x_A \log x_A + x_B \log x_B)$$

dove  $R = N_A * k_B = 8.3144$  J/K mole è la costante dei gas.

Nonostante il segno meno che compare nell'espressione dell'entropia configurazionale, il segno di  $S$  è sempre positivo, poiché i termini  $\log x$  sono negativi, essendo  $x$  delle frazioni molari che sono minori di 1.

Poiché  $x_B = 1 - x_A$ , ponendo  $x \equiv x_A$ , abbiamo anche:

$$S(x) = -R[x \log x + (1 - x) \log(1 - x)]$$

In questo modo, possiamo facilmente applicare il *secondo principio* nella forma di *massimo dell'entropia*, uguagliando a zero la derivata di  $S$  rispetto a  $x$ :

$$\frac{dS}{dx} = -R \left[ \log x + x \frac{1}{x} - \log(1 - x) - (1 - x) \frac{1}{1 - x} \right] = R \log \frac{1 - x}{x} = 0$$

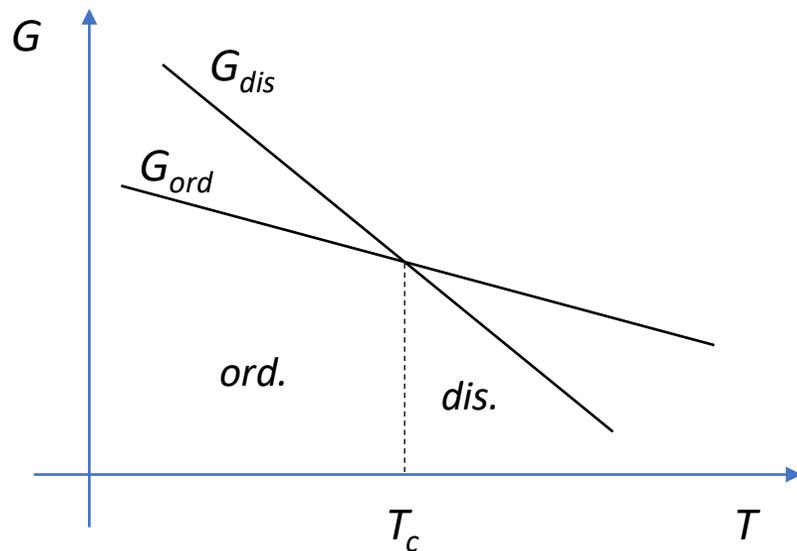
L'equazione implica che l'argomento del logaritmo sia pari a 1 ( $\log 1 = 0$ ):

$$\frac{1 - x}{x} = 1 \rightarrow 1 - x = x \rightarrow x = \frac{1}{2}$$

L'entropia è dunque massima se la frazione molare è pari a 0.5 (disordine *massimo*:  $Od = |1 - 2x| = 0$ ), il che è ancora una dimostrazione del fatto che i sistemi isolati tendono al massimo grado di disordine

Ritornando all'energia libera di Gibbs, nella prossima lezione scopriremo che il *secondo principio* nella forma di principio di massimo di  $S$ , valido per sistemi isolati, si trasforma in un *principio di minimo* di  $G$  per sistemi *non isolati*, a  $P$  e  $T$  costante. Nelle lezioni precedenti abbiamo già ampiamente sfruttato questo criterio di *minimo* di  $G$  per discutere della stabilità dei sistemi di nostro interesse.

Poiché  $G = H - TS$ , supponendo che  $H$  ed  $S$  siano circa costanti, in un dato intervallo non troppo grande di temperatura, l'equazione su scritta può essere vista come l'equazione di una retta  $G(T)$  con intercetta  $H$  e coefficiente angolare  $-S$ . Si veda la figura sottostante.



L'energia di Gibbs diminuisce più rapidamente per la fase disordinata rispetto a quella ordinata, perché l'entropia configurazionale della fase disordinata è maggiore di quella della fase ordinata.

Se l'entalpia della fase *ordinata* è *minore* di quella *disordinata* (come spesso accade, a causa delle distorsioni strutturali, *costose* dal punto di vista energetico, che il disordinamento implica), allora esisterà una temperatura critica  $T_c$ , al di sotto della quale  $G_{ord} < G_{dis}$  (è stabile la fase ordinata), mentre al di sopra della stessa è stabile quella disordinata ( $G_{dis} < G_{ord}$ ).

Questo spiega perché (quando ci sia una possibilità di ordinamento) i *sistemi disordinati siano stabili ad alte temperature*, mentre quelli *ordinati siano solitamente stabili alle basse temperature*. Si pensi ai fenomeni di ordinamento che avete studiato a *Mineralogia*, per esempio all'ordinamento Al/Si nei feldspati, con il **sanidino** che è fase **disordinata** di  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  che si ritrova normalmente come prodotto (*metastabile*) di cristallizzazione *rapida* a partire da magmi effusivi in alta temperatura (il raffreddamento è così veloce da non consentire l'ordinamento Al/Si e quindi, per *ragioni cinetiche*, la fase termodinamicamente stabile ad alta temperatura la ritroviamo *congelata* (metastabile) anche nelle rocce (vulcaniche) a  $T$  ambiente; per contro, il **microclino** che è invece **ordinato** ed è stabile a bassa temperatura, lo si ritrova in rocce magmatiche intrusive, dove il raffreddamento è lento e dà modo al processo di ordinamento di evolversi quando la temperatura scenda sotto  $T_c$ .

Lo stesso fenomeno si ha nei passaggi solido/liquido/vapore: le entropie corrispondenti sono nell'ordine

$S_{\text{solido}} < S_{\text{liquido}} < S_{\text{vapore}}$  (un solido è ben più *ordinato* di un liquido che, a propria volta, è più *ordinato* di un gas)

e le entalpie sono pure nello stesso ordine (per fondere un solido dobbiamo certamente fornire l'energia per la fusione, che è un'entalpia, e quindi  $H_{\text{sol}} < H_{\text{liq}}$ ; lo stesso dicasi per il passaggio liquido/vapore). Questo comporta delle temperature di transizione  $T_{\text{fus}}$  (fusione) e  $T_{\text{eb}}$  (ebollizione) per cui:

- se  $T < T_{\text{fus}}$  è stabile il solido (*alto grado d'ordine*),
- se  $T_{\text{fus}} < T < T_{\text{eb}}$  è stabile il liquido (*grado d'ordine intermedio*) e
- se  $T > T_{\text{eb}}$  è stabile il vapore (*basso grado d'ordine*)

I calcoli visti in questa lezione sono stati fatti usando il programma python [disorder.py](#)

Per il suo uso potete utilizzare il jupyter notebook [disorder.ipynb](#), del quale esiste anche un'immagine [html](#)