

Secondo principio della termodinamica, riassunto

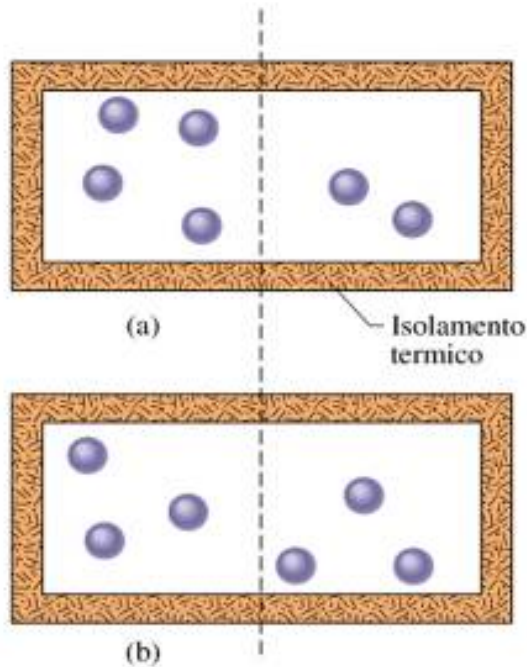
- Enunciato di Clausius: Non esiste un ciclo termodinamico il cui unico risultato è il trasferimento di calore da una sorgente a temperatura più bassa ad una a temperatura più alta
- Enunciato di Kelvin: Non esiste un ciclo termodinamico il cui unico risultato è la trasformazione di calore proveniente da un'unica sorgente in lavoro
- Enunciato con l'entropia: in un sistema chiuso (termicamente isolato) l'entropia può solo rimanere costante (per trasformazioni reversibili) o aumentare (per trasformazioni irreversibili). L'entropia S è una funzione dello stato del sistema:

$$S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ}{T}, \text{ calcolato su una trasformazione reversibile da A a B}$$

Tutto molto ragionevole e confermato dai fatti, ma ... perché? A livello microscopico, la fisica è invariante rispetto alla direzione del tempo. Da dove viene l'irreversibilità?

Entropia e statistica (1)

Varie proprietà macroscopiche dei gas ideali possono essere ricavate dalle loro proprietà microscopiche. Possiamo fare lo stesso anche con l'entropia?



Consideriamo una scatola come in figura, isolata termicamente, che contiene $N = 6$ particelle identiche (indistinguibili): n nella parte sinistra, $N - n$ nella parte destra. Chiamiamo *microstati* le singole disposizioni, *configurazioni* gli n diversi. Il numero di microstati $W(n)$ è noto dal calcolo combinatorio:

$$W(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} = \binom{N}{n}$$

Il numero totale di microstati è $\sum_{n=0}^N W(n) = \sum_{n=0}^N \binom{N}{n} = 2^N$, nel nostro caso 64.

E' ragionevole supporre che ogni particella si trovi nella parte destra o nella parte sinistra con la stessa probabilità, e che i singoli microstati siano *equiprobabili*. Tale assunzione è un'idea fondamentale della *Meccanica Statistica*.

Entropia e statistica (2)

Le diverse configurazioni sono quindi tanto più probabili quanto maggiore è il numero di microstati per quella configurazione. Nel nostro caso ($N = 6$) la configurazione più probabile è quella con ugual numero di particelle nelle due parti della scatola. In effetti possiamo dimostrare che per $N \rightarrow \infty$ la probabilità di ogni configurazione è

$$p(n) = \frac{W(n)}{2^N} = \frac{1}{2^N} \frac{N!}{n!(N-n)!} \quad \cdots [N \rightarrow \infty] \cdots \quad p(n) \approx \sqrt{\frac{2}{\pi N}} e^{-\frac{(2n-N)^2}{2N}} \quad (*)$$

cioè $p(n)$ è una gaussiana centrata in $n = N/2$ e di semi-larghezza $\sigma = (N/2)^{1/2}$. Per $N \approx N_A$ il rapporto tra la probabilità della configurazione più probabile ($n = N/2$) e quella di una configurazione in cui c'è un piccolo squilibrio fra i due lati della scatola (per esempio, $n = (1 \pm 10^{-6}) \cdot N/2$) è

$$\frac{p(N/2)}{p[(N/2) \cdot (1 \pm 10^{-6})]} \approx \frac{1}{e^{-\frac{1}{2}10^{11}}} = e^{\frac{1}{2}10^{11}}$$

Questo dimostra che per un sistema macroscopico la probabilità di trovarsi in una configurazione con n anche di pochissimo diversa dal suo valore medio ($N/2$ in questo caso) è così bassa da rendere l'evento, a tutti gli effetti, impossibile:

Un sistema termodinamico all'equilibrio assume la configurazione più probabile

Entropia e statistica (3)

Nel 1877 Boltzmann propose la seguente espressione per l'entropia: $S = k_B \log W$,
dove W è il numero di microstati che realizzano quella configurazione.

Consideriamo l'espansione libera di un gas, da uno stato in cui occupa metà del recipiente, ad uno in cui occupa tutto il recipiente. Il numero di microstati nei due casi è

$$W(N) = \frac{N!}{N! (0)!} = 1; \quad W(N/2) = \frac{N!}{(N/2)!(N/2)!}$$

La corrispondente variazione di entropia tra i due stati è pari a

$$\Delta S = S_f - S_i = k_B [\log W(N/2) - \log W(N)] = k_B \{\log N! - 2 \log[(N/2)!]\}$$

Aiutandoci con l'approssimazione di Stirling: $\log M! \approx M \log M - M$ per M grande:

$$\Delta S = k_B \{N \log N - N - N \log(N/2) + N\} = k_B \{N \log N - N \log(N/2)\} = k_B N \log 2$$

Tale espressione è del tutto equivalente a quella determinata in precedenza:

$$\Delta S = nR \log \left(\frac{V_f}{V_i} \right) > 0 \text{ dato che il rapporto fra volume iniziale e finale occupati dal gas, } V_f/V_i = 2 \text{ nel nostro caso.}$$

Dimostrazione del limite nell'equazione (*)

Introduciamo $m = N - 2n$, deviazione dalla media, e riscriviamo $p(n)$ come

$$p(n) = \frac{1}{2^N} \frac{N!}{n!(N-n)!} \rightarrow P(m) = \frac{1}{2^N} \frac{N!}{\left(\frac{N-m}{2}\right)! \left(\frac{N+m}{2}\right)!}$$

Prendiamone il logaritmo:

$$\log P(m) = N \log \frac{1}{2} + \log N! - \log \left(\frac{N+m}{2} \right)! - \log \left(\frac{N-m}{2} \right)!$$

Per grandi N possiamo utilizzare la formula di Stirling, nella sua versione più accurata:

$$\log N! \simeq N \log N - N + \frac{1}{2} \log 2\pi + \frac{1}{2} \log N,$$

tramite la quale otteniamo dopo un po' di passaggi

$$\log P(m) \simeq \log \sqrt{\frac{2}{N\pi}} - \frac{N+1}{2} \log \left[1 - \left(\frac{m}{N} \right)^2 \right] - \frac{m}{2} \log \left[\frac{1 + \frac{m}{N}}{1 - \frac{m}{N}} \right]$$

Ponendo $x = m/N$ e osservando che per $x \ll 1$ si ha $\log(1+x) \simeq x$ e $\log[(1+x)/(1-x)] \simeq 2x$:

$$\log P(m) \simeq \log \sqrt{\frac{2}{N\pi}} - \frac{N+1}{2} \left(-\frac{m}{N} \right)^2 - \frac{m}{2} \left(\frac{2m}{N} \right) \simeq \log \sqrt{\frac{2}{N\pi}} \left(-\frac{m^2}{2N} \right)$$

da cui il risultato cercato.