

Entropia e disordine

Ora cerchiamo di dare un'interpretazione atomica (e statistica) dell'entropia, e in particolare di $\Delta S \geq 0$ per un sistema isolato

Idea: conteggio discreto di oggetti collocati in determinate sequenze o ordinamenti

Partiamo di nuovo dall'espansione libera adiabatica di un gas ideale

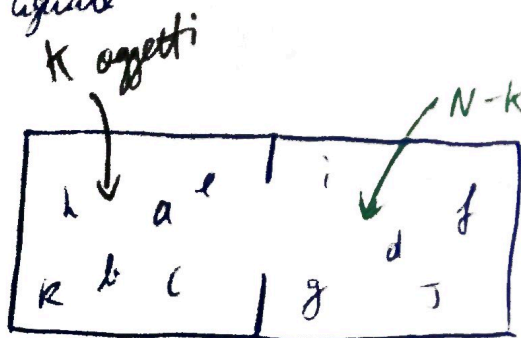
$$\Delta U = Q - W = 0 \quad T_i = T_f = T \quad V_f = \alpha V_i \quad (\alpha > 1) \Rightarrow P_f = \frac{P_i}{\alpha} < P_i$$

$$\Delta S = nR \ln \alpha \quad \left[\text{per } \alpha = 2, \Delta S = 5.76 \frac{\text{J}}{\text{K}} \text{ per mole di gas} \right]$$

Da cosa differiscono le configurazioni i e f ?

- Maggior spazio disponibile
- Pressione più bassa (meno urti)
- Stessa energia cinetica (stessa temperatura)

Consideriamo l'espansione del gas come analogo a un problema di combinatoria: distribuzione di elementi di un insieme in due sottoinsiemi distinti, conteggio del numero di modi di distribuire oggetti distinguibili (ma identici) in due contenitori di volume uguale



(questi oggetti potrebbero essere molecole di gas)

N oggetti

$k=0$: tutte le molecole a destra

$k=N$: tutte le molecole a sinistra

k caratterizza il MACROSTATO: stato che corrisponde ad una delle possibili risposte alla domanda "Quante molecole sono a sinistra (o destra)?". \rightarrow caratterizza la configurazione "macroscopica" del sistema

MICROSTATI: stato che caratterizza quali specifiche ~~elementi~~ ^{molecole}

Stanno a destra o sinistra

k è di fatto analogo a una coordinata termodinamica, definisce lo stato del sistema nella sua interezza (senza stare a guardare dove si trova una specifica molecola)

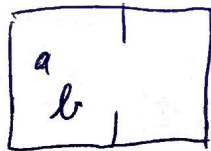
~~MACROSTATO~~

PUNTI CHIAVE:

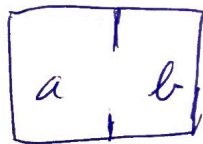
- diversi microstati possono corrispondere allo stesso macrostato (per $0 < k < N$)
- configurazioni che differiscono solo per permutazione degli elementi negli scampanti corrispondono allo stesso microstato!

Esempi

$N=2$ oggetti (a, b) , 4 disposizioni diverse



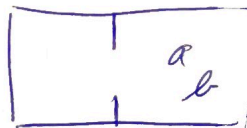
[2|0]



[1|1]



[1|1]



[0|2]

partizione
[k | $N-k$]

Molteplicità

1

$k=2$

2

$k=1$

$k=1$

1

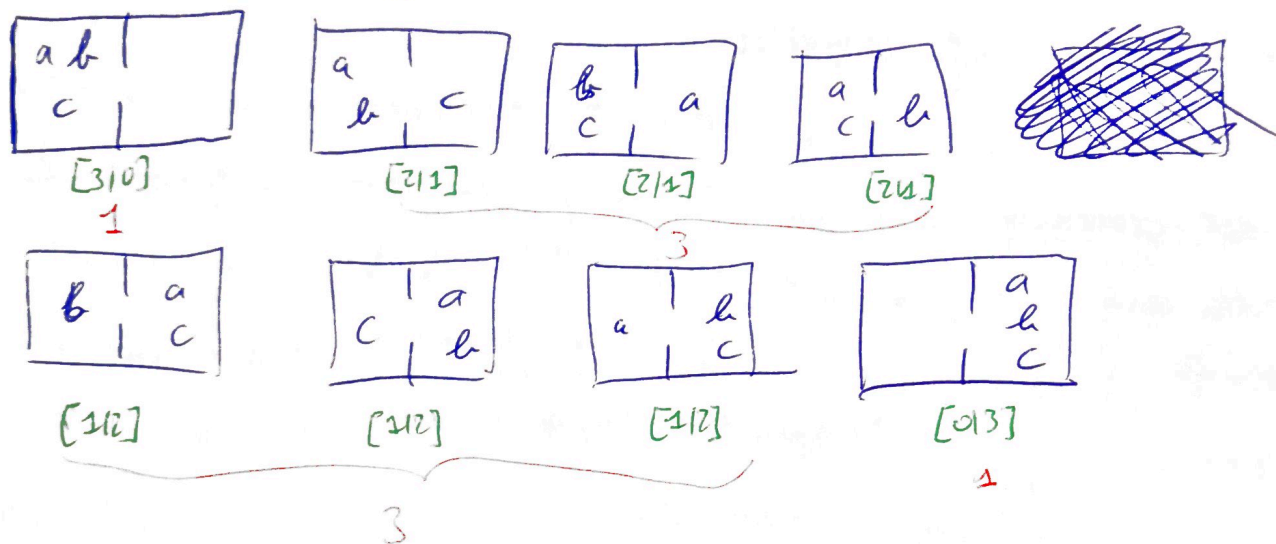
$k=0$

In questo esempio abbiamo:

- 3 ~~microstati~~ ^{macrostati} ($k=0,1,2$) corrispondenti alle partizioni $[0|2]$, $[1|1]$, $[2|0]$, di cui uno ($[1|1]$) con molteplicità 2
- 4 microstati, di cui due realizzano lo stesso macrostato $[1|1]$

Quindi: la partizione $[k|N-k]$ corrisponde a un macrostato, che ha una molteplicità corrispondente ad altrettanti microstati

Altro esempio: 3 oggetti (a,b,c), 8 disposizioni diverse



4 macrostati ($k=0,1,2,3$), 8 microstati di cui due con molteplicità 3

In generale la molteplicità di una partizione è

$$M[k|N-k] = C_{N,k} = \frac{N!}{k!(N-k)!} = \binom{N}{k} \quad [N \text{ su } k]$$

↑
coefficiente
binomiale

Nota: $C_{N,k} = 1$ per $k=0$ e $k=N$, massimo per $k = \frac{N}{2}$

Ora immaginiamo un dispositivo che distribuisca le molecole a destra o sinistra in modo del tutto casuale (es. moneta!)

⇒ Equiprobabilità di ogni microstato (in una sequenza con N sufficientemente grande)

~~...~~

Ci chiediamo: qual è la probabilità di realizzare un certo macrostato $[k|N-k]$?

$$P_{[k|N-k]} = \frac{\text{\# casi favorevoli}}{\text{\# casi possibili}} = \frac{\binom{N}{k}}{2^N}$$

$$\Rightarrow P_{[k|N-k]} = \frac{\binom{N}{k}}{2^N} \quad [0 \leq k \leq N]$$

Ovviamente è più probabile ottenere ~~configurazioni~~ macrostati con le molecole sparse circa equamente, che solo da una parte, ovvero macrostati corrispondenti a una maggiore molteplicità di microstati

ES. $N=6$ $C_{6,0} = C_{0,6} = 1$ (ovvio!) $C_{3,3} = 20$

$N=20$ $C_{20,0} = C_{0,20} = 1$ $C_{10,10} = 184756!!!$

...immaginate quindi solo $N \approx N_A!$

In realtà a noi interessa la probabilità relativa di due macrostati diversi A e B , per cui 2^N si cancella

$$\frac{P_B}{P_A} = \frac{C(N, k_B)}{C(N, k_A)} = \frac{N! \cdot k_B! \cdot (N - k_B)!}{N! \cdot k_A! \cdot (N - k_A)!} = \frac{k_B! \cdot (N - k_B)!}{k_A! \cdot (N - k_A)!}$$

● Massima probabilità relativa confrontando $[N|0]$ o $[0|N]$ con $[\frac{N}{2}|\frac{N}{2}]$

$$\frac{P_{[\frac{N}{2}|\frac{N}{2}]}}{P_{[N|0]}} = \frac{0! \cdot N!}{\left(\frac{N}{2}\right)! \cdot \left(\frac{N}{2}\right)!} = \frac{N!}{\left(\frac{N}{2}\right)! \cdot \left(\frac{N}{2}\right)!} \quad (\sim 10^{29} \text{ per } N=100)$$

Chiamiamo Ω la ~~frequenza~~ ^{molteplicità} di un certo microstato

$$\Rightarrow P = \frac{\Omega}{2^N} \quad , \quad \Omega \text{ probabilità non normalizzata / } \\ \text{probabilità termodinamica}$$

~~Q~~ Ω quantifica quanto più probabile un macrostato sia rispetto a un'altro \rightarrow "disordine" \equiv mancanza di informazione

Es. ~~scalfale~~ ^{colloziona} di N libri su due scaffali

~~Domanda~~ : " Dove si trova un certo libro " ?

Se configurazione $[N|0]$ o $[0|N]$ sappiamo esattamente in quale scaffale sta un dato libro \rightarrow ordine / informazione

Più ci avviciniamo a $[\frac{N}{2} | \frac{N}{2}]$ meno ordine / informazione ce' !!!

Ora vogliamo introdurre formalmente / quantitativamente una grandezza che quantifica il grado di disordine di un sistema

S (con molto senso di poi...)

Caratteristiche di S che vogliamo:

- Estensiva
- Funzione monotona di Ω (maggiore/minore molteplicità \leftrightarrow maggiore/minore disordine)
- Universale : applicabile a TUTTI i sistemi

$$\begin{array}{ccc} S^{(1)} = S(\Omega^{(1)}) & \xrightarrow{\text{Sistemi}} & S^{(2)} = S(\Omega^{(2)}) \\ \text{1} & \text{indipendenti} & \text{2} \\ & \searrow & \swarrow \\ & \text{1+2} & \end{array}$$

$S^{(1+2)} = S^{(1)} + S^{(2)} = S(\Omega^{(1+2)})$

estensività (red arrow pointing to $S^{(1+2)} = S^{(1)} + S^{(2)}$)
definizione di S (red arrow pointing to $S^{(1+2)} = S(\Omega^{(1+2)})$)

$$S(\Omega^{(1+2)}) = S(\Omega^{(1)}) + S(\Omega^{(2)})$$

$S(\Omega^{(1)} \Omega^{(2)})$ perché $\left\{ \begin{array}{l} 1 \text{ e } 2 \text{ sono indipendenti} \\ \Omega \text{ è una probabilità, e le probabilità per eventi indipendenti si comportano in modo moltiplicativo} \end{array} \right.$

$$\Rightarrow S(\Omega^{(1)} \Omega^{(2)}) = S(\Omega^{(1)}) + S(\Omega^{(2)})$$

L'unica funzione che soddisfa questa proprietà è

$$\boxed{S(\Omega) = C \ln \Omega} \quad [C \text{ costante}]$$

Risultato generale

Torniamo all'esempio di prima (N molecole, 2 scomparti)

$$A = \left[\frac{N}{2} \mid \frac{N}{2} \right] \quad B = [N \mid 0]$$

$$\Delta S = S(A) - S(B) = C \ln \Omega^{(A)} - C \ln \Omega^{(B)} = C \ln \frac{N!}{\left(\frac{N}{2}\right)! \left(\frac{N}{2}\right)!} - C \ln 1 = C \ln \frac{N!}{\left(\frac{N}{2}\right)! \left(\frac{N}{2}\right)!}$$

$\Omega^{(B)} = 1$

$N \gg 1 \rightarrow$ approssimazione di Stirling $\ln N! \approx N \ln N - N$

[formulazione corretta $\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\sqrt{2\pi n} \left(\frac{n}{2}\right)^n}{N!} = 1$ ~~$\ln \frac{N!}{\left(\frac{N}{2}\right)! \left(\frac{N}{2}\right)!} \approx \ln \frac{N!}{\left(\frac{N}{2}\right)! \left(\frac{N}{2}\right)!}$~~]

$$\Rightarrow \ln N! \approx \underbrace{\left(N + \frac{1}{2}\right)}_{\approx 0,92} \ln N - N + \frac{1}{2} \ln(2\pi) \xrightarrow[N \gg N_A]{\text{fissa}} N \ln N - N$$

Quindi:

$$\Delta S = C \ln \frac{N!}{\left(\frac{N}{2}\right)! \left(\frac{N}{2}\right)!} \approx N \ln N - 2C \ln \left[\left(\frac{N}{2}\right)!\right]$$

$$\approx C \left[N \ln N - 2 \frac{N}{2} \ln \left(\frac{N}{2}\right) + 2 \frac{N}{2} \right] = C \left[N \ln N - N \ln \left(\frac{N}{2}\right) \right] =$$
$$= CN \left[\ln N - \ln \left(\frac{N}{2}\right) \right] = CN \ln \left(\frac{N}{\frac{N}{2}}\right) = CN \ln 2$$

Dato che S deve essere universale, possiamo applicarla al caso di due distribuzioni di molecole in un volume (idealmente) suddiviso in due scomparti uguali

Moto rapido delle molecole e urti \approx distributore casuale (moneta)

$$\Delta S = CN \ln 2 = n k \ln 2 \Rightarrow CN = n k \Rightarrow C = \frac{n k}{N} =$$

$$k_B = \frac{R}{N_A} \rightarrow \frac{n k_B N_A}{N}$$

$$= k_B$$

$$\uparrow N = n N_A$$

$$\Rightarrow \Delta S = N k_B \ln 2$$

(per questo particolare caso)

\Rightarrow

$$S = k_B \ln \Omega$$

Entropia di un sistema QUALSIASI, data la probabilità termodinamica, ~~non~~ non (necessariamente) normalizzata, che caratterizza i suoi macrostati

Probabilmente una delle equazioni più importanti di tutta la fisica

Interpretazione statistica del II principio

- Dobbiamo andare oltre la dinamica del singolo costituente atomico per capire $\Delta S \geq 0$

$$\Delta S \geq 0 \Rightarrow \Delta \Omega \geq 0 \quad \text{dato che} \quad S = k_B \ln \Omega$$

~~Quindi si spost~~

- Quindi un generico sistema isolato lasciato libero si muoverà verso uno stato di ~~stato~~ disordine maggiore o uguale, e quest
- NON è dettato dalle leggi della meccanica che sarebbero invarianti sotto $t \rightarrow -t$

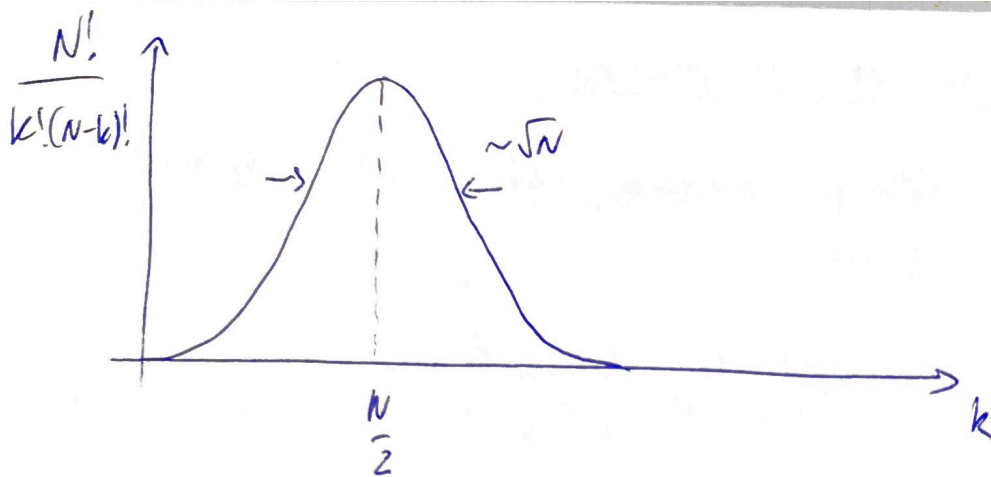
Differenza cruciale fra meccanica e termodinamica:

- MECCANICA: si interessa dei MICROSTATI, che sono tutti ~~uguali~~ ugualmente accessibili, equiprobabili
 - TERMODINAMICA: si interessa dei MACROSTATI, che NON sono equiprobabili
- Evoluzione SPONTANEA (=irreversibile) si ha verso il macrostato più probabile / con maggior numero di microstati che lo realizzano
- Quindi $\Delta S \geq 0$ dato che Ω aumenta

Nota: è un'evoluzione in senso STATISTICO (in media): la configurazione $[N_1, N_2]$ è assunta entro fluttuazioni microscopiche dei valori che si riflettono su fluttuazioni macroscopiche di p, P, T , ecc.

● $\Omega(k) = \frac{N!}{k!(N-k)!}$ ha un picco in $\frac{N}{2}$ con larghezza $\Delta N \sim \sqrt{N}$

Se ~~per~~ $|k - \frac{N}{2}| \gtrsim N$, $\Omega \rightarrow 0$ molto velocemente soprattutto per $N \gtrsim N_A$ come interessa a noi



Fluttuazioni dell'ordine di $\sim \frac{\sqrt{N}}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}} \rightarrow 0$ per $N \rightarrow \infty$

Quindi in senso statistico un sistema preparato in una QUALSIASI configurazione evolverà in modo da realizzare i macrostati più probabili \rightarrow applicato all'Universo termodinamico equivale al primo principio

Nota: esso non vieta in linea di principio di esplorare macrostati poco probabili, es. $[N10]$ vs $[\frac{N}{2} | \frac{N}{2}]$ per $N \sim N_A$

Tuttavia questi stati sono de facto impossibili da realizzare

es.
$$\frac{S[\frac{N}{2} | \frac{N}{2}]}{S[N10]} \approx \frac{N!}{(\frac{N}{2})! (\frac{N}{2})!} \sim 10^{23} \text{ per } N \sim N_A !!!$$

→ possibile dei livelli di ritorno

Anche se il tempo richiesto al gas per modificare la sua configurazione è molto piccolo (\sim ms), il tempo di attesa per vedere realizzato $[N10]$ è $\gg t_0 \sim 10^{17}$ s (tempo di vita dell'Universo)

Se ci fosse un tempo infinito eventualmente da qualche parte nell'Universo potrebbero realizzarsi questi macrostati estremi

In pratica le fluttuazioni in k per $[k|N-k]$ saranno di ordine $\sim \frac{1}{\sqrt{N}}$ relativo

- 1) generazione casuale dei microstati
- 2) conteggio dei microstati
- 3) distinguibilità degli elementi microscopici

1) Generazione casuale microstati

Per un gas questi sono gli urti: movimenti tanto veloci e certi tanto frequenti che il sistema perde rapidamente memoria delle configurazioni precedenti, mentre l'energia meccanica totale si ridistribuisce

Ipotesi ergodica: a date condizioni termodinamiche, lo stato di un sistema (microstato) può essere uno qualunque dei stati che soddisfanno le condizioni macroscopiche (macrostato)

Diavoletto di Maxwell: possiamo violare l'equiprobabilità dei microstati

$$\left[\frac{N}{2} \mid \frac{N}{2} \right] \longrightarrow [N \mid 0] ?$$



Voi siete diavoletti di Maxwell

In realtà il diavoletto stesso è un sistema fisico e si può dimostrare che di fatto la sua entropia deve aumentare più di quanto diminuisca quella del gas! $\Delta S_{\text{diavoletto}} > 0$! ($\Delta S_{\text{gas}} < 0$, $\Delta S_{\text{tot}} > 0$)

2) Conteggio dei microstati

Avremmo potuto usare altri criteri per definire un macrostato invece del numero di particelle a destra o sinistra, potenzialmente aumentando Ω dato che aumentiamo i gradi di libertà

$\Rightarrow \Omega$ è definita a meno di una costante moltiplicativa

$\Rightarrow S \propto \ln(\Omega)$ è definita a meno di una costante additiva proprio come abbiamo già visto!

Purchè la costante additiva sia la stessa per tutti i sistemi,
va tutto bene [ci interessa $\Delta S \propto \ln(\text{rapporti di } \Omega)$]

Tuttavia, se volessimo un criterio univoco per contare i microstati
di un sistema, ci serve fissare il valore della costante additiva!

Equivalentemente individuare il "punto zero", sistema per cui $S=0$

Il "terzo principio" in tante delle sue formulazioni alternative
fissa lo zero a un sistema costituito da un cristallo perfetto
allo zero assoluto

○ ○ ○ ○ ○
○ ○ ○ ○ ○
○ ○ ○ ○ ○
⋮

reticolo perfetto, a 0K
non c'è moto termico, so
ESATTAMENTE dove si trova

massima informazione

massimo ordine

no informazione mancante

(c'è un solo microstato possibile)

← ogni cristallo

$$\Rightarrow \boxed{S=0}$$

3) Distinguibilità degli elementi microscopici

Già in meccanica Newtoniana le particelle sono distinguibili (in linea
di principio) dato che le loro traiettorie sono determinate univocamente
dalle equazioni del moto → posso assegnare numeri d'ordine

In meccanica quantistica il discorso diventa più complesso
per via del principio di indeterminazione di Heisenberg

Tuttavia, si riesce ancora a trovare una definizione adeguata di
entropia che misura il disordine.