

## ENTROPIA, ATOMI & PROBABILITÀ

Si cerca di dare significato e interpretazione da un punto di vista atomico al secondo principio e, nella fattispecie, nelle legge termodinamica di aumento dell'entropia per trasformazioni di un sistema isolato.

La costruzione di questo schema richiede prima una serie di ragionamenti legati al conteggio discreto di configurazioni di oggetti collocati in determinate sequenze o ordinamenti.

Questo risulta necessario per dare interpretazione atomica alla tendenza naturale - spontanea mostrata da un gas occupando un volume più grande di quello iniziale durante un'espansione libera.

Si studia ancora il fenomeno di Joule (espansione adiabatica contro il vuoto di un gas considerato come ideale), nel quale risulta

$$\Delta U = Q - W = 0, \quad T_i = T_f = T, \quad V_f = \alpha V_i, \quad P_f = P_i / \alpha$$
$$\Delta S = nR \ln \alpha$$

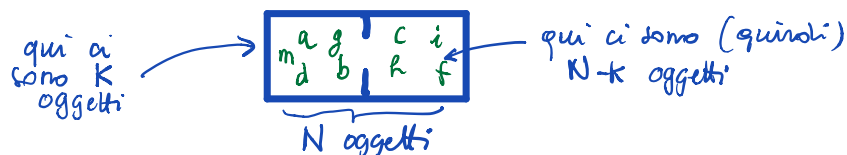
Nell'espansione succede che gli atomi del gas ( $N = nN_A$ ) si ritrovano a occupare un volume finale  $\alpha$  volte maggiore di quello iniziale.

Perché l'entropia (indice / misura di spontaneità della trasformazione) aumenta con il rapporto di espansione del volume?

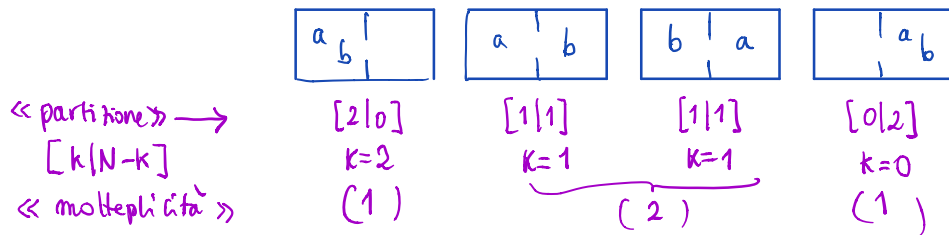
Si può rispondere facendo un semplice esercizio di conteggio dei modi di « sistemare » oggetti distinguibili (ma identici - anche se questa sembra una contraddizione ma è necessario specificarlo in presenza di « atomi classici ») in due contenitori (di eguale volume - anche questo è in realtà un dettaglio).

Gli oggetti sono « atomi » etichettati da  $a, b, c, d, \dots$  [però potrebbero essere caramelle, stelle, bottoni, carte da gioco o quello che si vuole] e pari in numero a  $N$ .

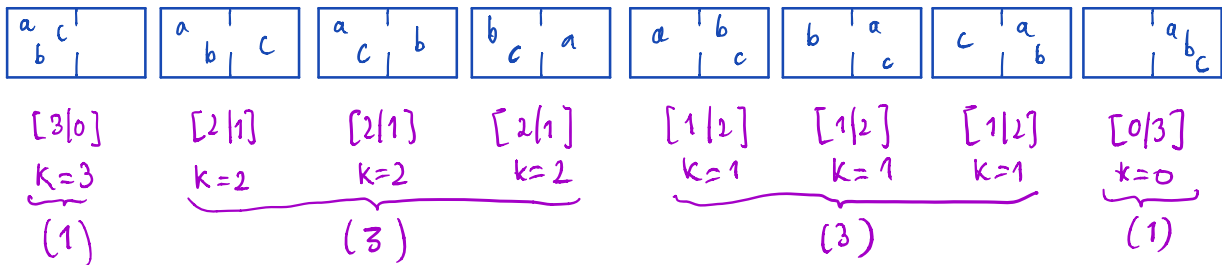
Questi  $N$  oggetti vanno ripartiti in due scatole - come accade nel gas che occupa i due settori del contenitore quando si lascia l'espansione libera:



Per esempio :  $N=2$  oggetti  $(a,b)$  possono essere disposti in questi 4 modi:



Per esempio :  $N=3$  oggetti  $(a,b,c)$  possono essere disposti in questi 8 modi:



In statistica si chiama il raggruppamento con un dato  $k$  (cioè la partitione  $[k|N-k]$ ) il **MACROSTATO**.

Un macrostato ha una molteplicità (modi di essere « realizzato ») che corrisponde ad altrettanti **MICROSTATI**.

Per  $N=3$  il macrostato  $[3|0]$  ha molteplicità 1 ed è realizzato dal singolo microstato con 3 oggetti a sinistra e nessuno a destra.

Per  $N=3$  il macrostato  $[2|1]$  ha molteplicità 3 ed è realizzato da tre microstati con 2 oggetti a sinistra e uno a destra  $(a,b,c \text{ in qualsiasi disposizione})$ .

In generale la molteplicità della partitione  $[k|N-k]$  è data dal numero di combinazioni senza ripetizioni di  $N$  oggetti presi  $k$  alla volta:

$$\text{molteplicità di } [k|N-k] = C_{N,k} = \frac{N!}{k!(N-k)!} = \binom{N}{k} \quad \leftarrow \text{coefficiente binomiale}$$

Considerando un dispositivo che riempie a caso le due caselle con  $N$  oggetti, la configurazione più probabile (« frequente ») è quella con maggior numero di realizzazioni. Il numero totale di casi possibili è  $2^N$ , per cui la probabilità del macrostato  $[k|N-k]$  è

$$P[k|N-k] = \binom{N}{k} / 2^N \quad \left[ \frac{\text{casi favorevoli}}{\text{casi possibili}} \right]$$

Si osserva in sostanza che « è più facile » ottenere configurazioni con oggetti sparsi equamente fra i due contenitori piuttosto che concentrati in uno o nell'altro.

Formalmente ciò si esprime in termini del maggior numero di microstati associati a macrostati nei quali  $k$  tende ad avvicinarsi al valore  $N/2$ .

Per esempio, per  $N=6$ ,  $C_{6,0} = C_{6,6} = 1$   
 $C_{3,3} = 20$

[il macrostato  $[3|3]$  è  
 20 volte più « numeroso » - quindi probabile  
 in un gioco di riempimento casuale dei  
 macrostati  $[6|0]$  e  $[0|6]$ ]



per  $N=20$ , lo sparpagliamento « equo » con macrostato  $[10|10]$  è  
 quasi 200 000 volte  $[184756]$  più probabile di quello « concentrato ».

Anche se la probabilità è definita poco sopra come rapporto fra casi favorevoli e possibili (definizione frequentista usuale), in questo contesto si preferisce parlare di « probabilità termodinamica » ovvero non normalizzata e pari proprio alle molteplicità del macrostato. Quello che qui interessa è il confronto fra differenti macrostati, ovvero dare risposta quantitativa alla domanda:

quanto più/meno facilmente - operando con una procedura casuale - si ottiene una configurazione  $[N|K]$  di occupazione rispetto un'altra (stesso  $N$ , differente  $K$ )?

Quindi, chiamando  $w_A$  la numerosità del macrostato  $A$ , qui interessa il confronto con un secondo macrostato  $B$  di numerosità  $w_B$ :

$$\frac{w_A}{w_B} = \frac{C(N, k_A)}{C(N, k_B)} = \frac{k_B! (N - k_B)!}{k_A! (N - k_A)!}$$

Notare che la massima occupazione (più probabile) si ottiene confrontando il macrostato  $[N|N/2]$  con il macrostato  $[N|0] \equiv [N|N]$ :

$$\frac{w_{[N/2|N/2]}}{w_{[N|0]}} = \frac{0! N!}{(N/2)! (N/2)!}$$

Se, per  $N=6$ , questo rapporto vale "solo" 20, per  $N=100$  diventa circa cento miliardi di miliardi di miliardi ( $10^{29}$ )...

Si cerca ora di introdurre formalmente e quantitativamente una grandezza in grado di misurare il grado di « dispersione » di un sistema inteso termodinamicamente.

Questa grandezza deve essere in qualche modo legata alla popolarità statistica ( molteplicità del macrostato ) del sistema: si pensa a una situazione « dispersa » quanto più facilmente e spontaneamente può essere realizzata ( esempio: numero di modi di avere « disordine » o « ordine » fra libri collocati in una libreria ), ma attenzione al criterio che definisce l'ordine.

Si considera una funzione  $\mathcal{Y}$  della molteplicità  $w$  che è

- monotona ( maggiore/minore molteplicità  $\leftrightarrow$  maggiore/minore disordine )
- estensiva ( il disordine di un sistema è somma del disordine delle sue parti ).

$\mathcal{Y} = \mathcal{Y}(w)$ ; presi due sistemi 1 e 2 si deve avere

$$\mathcal{Y}_1 = \mathcal{Y}(w_1), \mathcal{Y}_2 = \mathcal{Y}(w_2); \quad \mathcal{Y}_{TOT} = \mathcal{Y}_1 + \mathcal{Y}_2 = \mathcal{Y}(w_1) + \mathcal{Y}(w_2).$$

Se i sistemi sono indipendenti ( come lo sono le sottoparti di un sistema ), la numerosità del macrostato complessivo è

$$w_{TOT} = w_1 \cdot w_2$$

( le probabilità si moltiplicano ) per cui

$$\mathcal{Y}_{TOT} = \mathcal{Y}(w_1) + \mathcal{Y}(w_2) = \mathcal{Y}(w_{TOT}) = \mathcal{Y}(w_1 \cdot w_2).$$

La funzione  $\mathcal{Y}$  con le proprietà giuste è

$$\mathcal{Y}(w) = C \ln w.$$

Tornando al caso della doppia scatola e del confronto fra le configurazioni a massima e minima molteplicità ( $k = N/2$  e  $k = 0$  o  $N$ ), cioè fra i casi con massimo sparpagliamento e massima concentrazione

$$\Delta \mathcal{Y} = \frac{\mathcal{Y}(w_{[N/2][N/2]})}{\mathcal{Y}(w_{[N][0]})} = C \ln \frac{N!}{(\frac{N}{2})! (\frac{N}{2})!}$$

Qui i numeri in gioco saranno presto colossali ( $N \sim 10^{23}$ ) per cui si utilizza l'approssimazione di Stirling:

$$\ln N! \approx N \ln N - N \Rightarrow$$



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

$$= C \left[ N \ln N - N \ln \frac{N}{2} \right] = C \cdot N \ln 2$$

Questa è la VARIAZIONE del DISORDINE  $\mathcal{G}$  nel passaggio fra la configurazione « ordinata » a quella « disordinata ».

È dunque anche la variazione di disordine quando un gas di oggetti atomici passa dalla configurazione compressa in un volume  $V$  (moltiplicità 1) a quella espansa liberamente [a moltiplicità  $w = N/2$ ].

Si era trovato per l'espansione libera di un gas ideale

$$\Delta S = nR \ln 2 \quad (V_f/V_i = 2)$$

Come variazione di ENTROPIA. Confrontando con la variazione del « disordine » si associa proprio con quest'ultima grandezza statisticamente intesa con l'entropia, pur di scrivere  $C \cdot N = nR$  ovvero  $C = nR/N = R/N_A = k_B$  e quindi:

$$\mathcal{G} \equiv S \Rightarrow \boxed{S = k_B \ln w}$$

Questa è la relazione che dà significato statistico alla funzione di stato entropia.

L'interpretazione statistica (termodinamica, macroscopica) richiede di andare oltre il meccanismo microscopico della dinamica del singolo costituente atomico.

Per la meccanica (newtoniana) tutti gli stati sono egualmente accessibili, realizzabili, probabili. Infatti un assunto fondamentale è quello dell'equiprobabilità dei microstati di un sistema fisico.

La termodinamica è interpretata ai MACROSTATI, che NON sono equiprobabili. L'evoluzione SPONTANEA ( $\equiv$  irreversibile) di un sistema è verso il macrostato più probabile perché con maggior numero di microstati che lo realizzano. E questo fa aumentare l'entropia del sistema (isolato, o dell'universo).

NB il « motore » che genera il caso / caos sono i moltissimi URTI !

NB: è un'evoluzione nel senso STATISTICO (in media) del termine: la configurazione  $[N/2][N/2]$  è esposta entro fluttuazioni (microscopiche) di valori — che si riflettono su variazioni per esempio di densità, pressione ... quindi sui valori macroscopici medi.

Le fluttuazioni sono dell'ordine di  $\frac{1}{\sqrt{N}}$  (variazioni relative  $\frac{\sqrt{N}}{N}$ )  $\rightarrow 0$  per  $N \rightarrow \infty$ .

