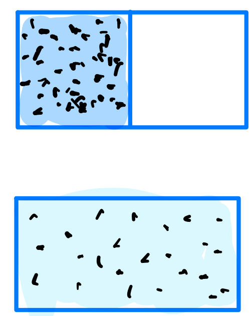
Costruiamo ora un modello microscopico (e dunque probabilistico, viste le premesse) del II principio della termodinamica e della funzione di stato che ne fornisce una realizzazione quantitativa.

Qui ci limiteremo a una giustificazione basata su uno specifico esempio di processo termodinamico non reversibile, ovvero l'espansione libera di Joule del gas ideale. Questo caso di studio fornirà comunque la chiave di lettura microscopica del II principio molto più generale.

La trasformazione che riprendiamo è quindi tale da portare irreversibilmente n moli del gas ideale dallo stato di equilibrio P, V, T a quello $P/2, 2V, T$ con $\Delta U = Q - W = 0$ e $\Delta S_{gas} = \Delta S_{univ} = nR \ln 2$



Vogliamo rispondere a queste domande in una visione microscopica, ovvero tenendo conto della natura "atomica" del gas secondo il modello cinetico:

- per quale motivo gli atomi del gas si muovono fino a occupare tutto il volume (2V) a disposizione quando la parete di separazione viene rimossa?
- Se si muovono liberamente, perché gli atomi non tornano "prima o poi" a occupare il volume iniziale (V)?
- C'entrano gli urti in tutto ciò? In che modo?
- Come mai il «grado di irreversibilità», misurato dalla variazione di entropia di Clausius, dipende dal logaritmo del rapporto tra i volumi?

Consideriamo il problema della collocazione di N oggetti in due contenitori uguali: anche gli "oggetti" (che qui saranno le biglie, oppure atomi, o caramelle o quello che si vuole) sono identici ma "distinguibili", ovvero è possibile etichettarli in qualche modo che ci consenta di sapere «da che parte stanno».

Gli N oggetti sono suddivisi nei due scomparti in modo di averne, in generale, $N-k$ a "sinistra" e i restanti k a "destra". Ovviamente $k=0$ [tutti gli oggetti a sinistra], $1, 2, \dots, N$ [tutti gli oggetti a destra].

A seconda di quanti sono gli oggetti da suddividere, il conteggio delle modalità di collocazione può essere fatto in modo esplicito relativamente semplice, utilizzando le regole fondamentali del calcolo combinatorio. Usiamo però delle convenzioni precise per indicare quello che ci serve per questo conteggio. Se $N=1$ c'è ben poco da contare: l'unico oggetto è o a sinistra oppure a destra.

Se $N=2$ indichiamo i due oggetti con l'insieme $\{a, b\}$ — i simboli sono "etichette" per distinguere i due oggetti che però sono identici.

Le possibilità sono queste 4: $\boxed{ab \mid /}$ $\boxed{a \mid b}$ $\boxed{b \mid a}$ $\boxed{/ \mid ab}$

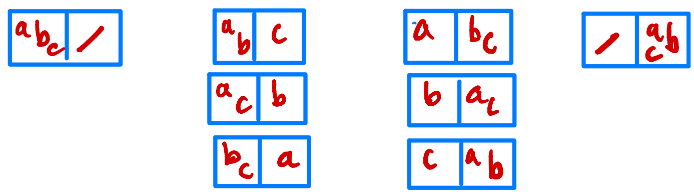
I casi con entrambe gli oggetti in un contenitore ($k=2$, $k=0$) li indichiamo con il simbolo $[2|0]$, $[0|2]$, i casi con un oggetto per parte ($k=1$) con il simbolo $[1|1]$.

Chiamiamo il simbolo $[N-k|k]$ partizione e il numero di modi di realizzare la partizione la sua molteplicità $W_{[N-k|k]}$

Con $N=2$ ci sono allora 3 partizioni con molteplicità 1 e 2:

$$W_{[2|0]} = W_{[0|2]} = 1 \; ; \quad W_{[1|1]} = 2$$

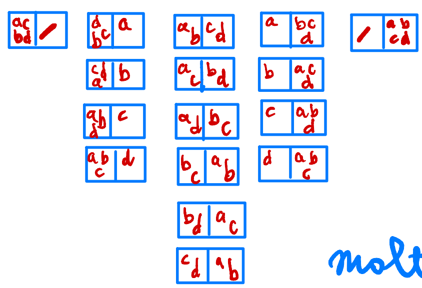
Prendiamo $N=3$: le possibilità esplicite sono queste



Ci sono in totale 8 realizzazioni suddivise in 4 partizioni :

	$[3\|0]$	$[2\|1]$	$[1\|2]$	$[0\|3]$
molteplicità	1	3	3	1

Per sicurezza ne vediamo ancora un altro, $N=4$:



Ci sono in totale 16 realizzazioni suddivise in 5 partizioni

	$W_{[4\|0]}$	$W_{[3\|1]}$	$W_{[2\|2]}$	$W_{[1\|3]}$	$W_{[0\|4]}$
molteplicità	1	4	6	4	1

In generale osserviamo che ci sono $N+1$ partizioni [cioè maniere di scrivere N come somma di due interi] e che il numero totale di possibili "realizzazioni" di $[N-k\,|\,k]$ oggetti è pari a 2^N. Vogliamo però anche determinare quanti sono i modi di riempire le due scatole a partire dalla partizione data con $N-k$ cose a "sinistra" e k a "destra".

Il risultato deriva dal calcolo combinatorio elementare (a sua volta basato sul principio di induzione): i modi di disporre N oggetti uguali (ma distinguibili) nella partizione $[N-k\,|\,k]$ sono le combinazioni "semplici" (ovvero senza permutazioni o disposizioni) di N oggetti presi k alla volta. Questo numero è dato dal coefficiente binomiale (Newton) che è anche ottenibile in modo elementare dal triangolo di Tartaglia :

molteplicità di $[N-k|k] \equiv W_{[N-k|k]} = \binom{N}{k} = C_{N,k} = \frac{N!}{k!(N-k)!}$

$$\begin{array}{c} 1 \\ 1\ 2\ 1 \\ 1\ 3\ 3\ 1 \\ 1\ 4\ 6\ 4\ 1 \\ 1\ 5\ 10\ 10\ 5\ 1 \\ \cdots \end{array}$$

ovvero per dato N le $N+1$ partizioni sono popolate in $\binom{N}{k}$ modi diversi.

Per cominciare a usare la terminologia più adatta alle questioni che interessano qui, una data partizione $[N-k|k]$ è detta MACROSTATO del sistema; ciascuna partizione è realizzata occupandola in $C_{N,k}$ modi ciascuno dei quali è un MICROSTATO associato al macrostato corrispondente.

Si può pensare/dire che gli N oggetti vengono disposti in $N+1$ macrostati $[N-k|k]$: non ci interessa di quali oggetti sono da una parte o dall'altra, ci basta dire che ce ne sono $N-k$ a "sinistra" e k a "destra": il macrostato ci dice quanti oggetti ci sono. Quando però vogliamo contare e individuare quali sono gli oggetti nei due lati usiamo i microstati corrispondenti (sono diversi proprio perché in essi contano i particolari oggetti collocati).

Nell'esempio di poco fa, con $N=4$ ci sono 5 macrostati, con 4, 3, 2, 1, 0 oggetti a sinistra; questi macrostati sono realizzati/popolati rispettivamente da 1, 4, 6, 4, 1 microstati (questi numeri sono i coefficienti binomiali $\binom{4}{k}$, $k=0,\dots,4$).

La domanda che ora si può fare è di tipo probabilistico: se dovessimo scommettere su uno specifico MICROSTATO, siccome ce ne sono 2^N (che è infatti il risultato della somma di tutti i coefficienti binomiali, $\sum_{k=0}^{N} \binom{N}{k} = 2^N$), e siccome sono per costruzione ugualmente probabili, la probabilità di ottenerlo è semplicemente $1/2^N$ (casi possibili).

Similmente, la probabilità di selezionare un dato MACROSTATO, ovvero l'insieme unione di $\binom{N}{K}$ microstati, è data dal rapporto

$$P_{[N-k|k]} = \frac{W_{[N-k|k]}}{2^N} = \frac{N!}{2^N k!(N-k)!}$$

ovvero tra il numero di microstati associati al macrostato $[N-k|k]$.

Questo numero esprime anche la probabilità di ottenere gli N oggetti disposti nelle due scatole nella partizione $[N-k|k]$ avendoli collocati in modo puramente casuale [per esempio, lanciando una moneta non truccata e mettendo l'oggetto a "sinistra" se esce testa oppure a "destra" se esce croce].

Se ne deduce subito che il macrostato più probabile è quello con massima molteplicità di microstati: quindi quello più « sparpagliato ». Vale la pena provare con dei numeri.

Se $N=4$, $P_{[4|0]} = \frac{\binom{4}{0}}{2^4} = \frac{1}{16}$; $P_{[2|2]} = \frac{\binom{4}{2}}{2^4} = \frac{\frac{4!}{2!2!}}{16} = \frac{6}{16}$

ovvero $[2|2]$ è 6 volte più probabile (= frequente, popolata) di $[4|0]$

se $N=8$, $P_{[8|0]} = \frac{\binom{8}{0}}{2^8} = \frac{1}{256}$; $P_{[4|4]} = \frac{\binom{8}{4}}{2^8} = \frac{\frac{8!}{4!4!}}{256} = \frac{70}{256}$

ovvero $[4|4]$ è 70 volte più probabile (= frequente, popolata) di $[8|0]$

se $N=20$, $P_{[20|0]} = \frac{1}{2^{20}} \sim 10^{-6}$; $P_{[10|10]} = \frac{\binom{20}{10}}{2^{20}} \sim \frac{2\times 10^5}{10^6} = 0.2$

$[10|10]$ è ~ 200.000 volte più probabile di $[20|0]$

se $N=40$, $P_{[40|0]} \sim 10^{-12}$; $P_{[20|20]} \sim \frac{10^{11}}{10^{12}}$ (~ 100 miliardi più probabile)

se $N=100 \Rightarrow 10^{29}$ più probabile $N=1000 \Rightarrow 10^{299}$ più probabile.

Notare che il numero di atomi nell'universo è $\sim 10^{80}$. E stiamo parlando di $N=1000$!

Anche se la probabilità frequentistica è definita come rapporto tra casi favorevoli e casi possibili, da qui in avanti (e, più nello specifico, in meccanica statistica) si utilizza come « probabilità termodinamica » direttamente il numero di microstati, anche perché ciò che di solito interessa è il rapporto tra probabilità associate a differenti macrostati:

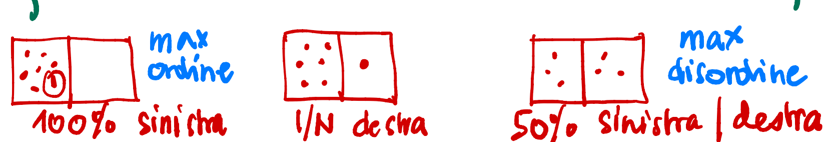
$$\frac{P_A}{P_B} = \frac{W_A/2^N}{W_B/2^N} = \frac{W_A}{W_B} = \frac{(N-k_A)!}{(N-k_B)!}\,\frac{k_B!}{k_A!}$$

Per esempio, abbiamo già calcolato questo rapporto delle probabilità tra i macrostati maggiormente popolato, [N/2 | N/2] e quello singolarmente popolato [N | 0]:

$$\frac{P_{[\frac{N}{2}|\frac{N}{2}]}}{P\,[N|0]} = \frac{W_{[\frac{N}{2}|\frac{N}{2}]}}{W[N|0]} = W\left[\tfrac{N}{2}\middle|\tfrac{N}{2}\right] = N!\Big/\left[(N/2)!\right]^2$$

Consideriamo ora una domanda che permette di introdurre un'idea sul grado di « informazione » accessibile sul sistema degli N oggetti disposti nei due contenitori secondo un dato macrostato [N−k, k]. La domanda chiede la probabilità di pescare un dato oggetto in uno dei due lati del contenitore: è possibile essere certi al 100% di avere successo (l'oggetto è in un determinato lato) solo se il macrostato è [N|0] o il suo "simmetrico" [0|N].

Si afferma anche che, in riferimento a questa domanda, c'è massima "informazione" o massimo "ordine" [sappiamo esattamente in quale lato del contenitore (non) si trova l'oggetto]:



Attenzione al fatto che parlare di ordine / informazione ha significato solamente specificando il criterio che ci si è dati per definire la domanda: se si parla di "lato del contenitore" allora la risposta è basata sulla molteplicità «posizionale» del macrostato. Però un altro criterio di ordine – indipendente – potrebbe essere, per esempio, relativo al colore dell'oggetto, o alla sua dimensione, o qualsiasi altra proprietà "tracciabile".

Nel caso di posizionamento a «sinistra» o a «destra» vale che:

Macrostato	Informazione (ordine)	Probabilità	Molteplicità
$[N \mid 0]$	max, 100%	1	1
$[N-1 \mid 1]$	diminuisce	$(N-1)/N$	N
...	...	...	...
$[N/2 \mid N/2]$	min, 50%	0,5	$N!/[(N/2)!]^2$

Diventa relativamente semplice (e conveniente) costruire una funzione che assegna un valore quantitativo alla mancanza di informazione o al grado di "disordine" del sistema in un dato macrostato, sempre in riferimento a una specifica domanda o a un criterio di (dis)ordine.

Indichiamo questa funzione con $\mathcal{S} = \mathcal{S}(W)$ stando attenti che

(a) $\mathcal{S}$ vari regolarmente con W (sia monotòna);

(b) i gradi di disordine di parti del sistema si sommino per dare il disordine totale (per cui $\mathcal{S}$ deve essere estensiva);

(c) la funzione $\mathcal{S}$ funziona in generale per qualsiasi insieme di oggetti, astratti o reali non importa (quindi $\mathcal{S}$ deve essere una funzione universale)

Partiamo allora da un sistema che è suddiviso in due parti indipendenti A e B.

Indichiamo le misure del disordine di A e B in due macrostati assegnati in questo modo:

$$\mathcal{S}_A \equiv \mathcal{S}(W_A)\ ;\quad \mathcal{S}_B \equiv \mathcal{S}(W_B).$$

Siccome $\mathcal{S}$ è <u>estensiva</u> allora

$$\mathcal{S}_{TOT} = \mathcal{S}_{A+B} = \mathcal{S}_A + \mathcal{S}_B = \mathcal{S}(W_A) + \mathcal{S}(W_B).$$

Adesso ricordiamo che A e B sono indipendenti: i W_A microstati che realizzano A sono conteggiati quindi indipendentemente da quelli che realizzano B in W_B. Quindi vale che

$$W_{TOT} = W_A \cdot W_B$$

come peraltro deve accadere per probabilità di eventi che sono indipendenti.

Complessivamente:

$$\mathcal{S}_{TOT} = \mathcal{S}(W_{TOT}) = \mathcal{S}(W_A \cdot W_B) = \mathcal{S}(W_A) + \mathcal{S}(W_B)$$

che è una proprietà matematica soddisfatta dal logaritmo (che prendiamo naturale per convenienza):

$$\mathcal{S}(W) = C \log W \qquad [C \text{ è una costante arbitraria}]$$

Per esempio, dati i macrostati di max/min numerosità, la differenza dei loro "disordini" è data da

$$\Delta\mathcal{S} = C\left[\log W_{[\frac{N}{2}|\frac{N}{2}]} - \cancelto{=0}{\log W_{[N|0]}}\right] = C \log \frac{N!}{[(N/2)!]^2}.$$

Conviene ora semplificare questo risultato pensando che N sia "realistico", ovvero molto grande. A questo scopo si può utilizzare l'approssimazione logaritmica di Stirling, secondo la quale vale la relazione

$$\log(N!) \approx N \log N - N \quad (N \text{ grande}).$$

Questa approssimazione fornisce errori relativi (e non assoluti) piccoli. La applichiamo all'espressione che fornisce il $\Delta\mathcal{S}$ sopra ricavato nel confronto tra i macrostati di massimo e minimo disordine:

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

$$\approx C\left\{N\log N - N - 2\left[\frac{N}{2}\log\frac{N}{2} - \frac{N}{2}\right]\right\} = C\left[N\log N - N\log\frac{N}{2}\right] = CN\log 2.$$

Ci ricolleghiamo ora al caso esplicito dell'espansione libera del gas quando esso raddoppia il suo volume: si tratta esattamente del confronto tra i due macrostati di minimo e massimo disordine "combinatorio", con il gas che in corrispondenza occupa il volume iniziale (tutti i suoi atomi "a sinistra") e poi quello finale doppio (metà atomi per lato).

L'entropia di Clausius, termodinamica, varia come ricordato di

$$\Delta S = nR\log 2$$

Possiamo confrontare questa variazione con quella della funzione "disordine" $\mathcal{S}$ e convincerci che sono le stesse pur di scegliere come costante a moltiplicare $CN = nR$, ovvero $C = nR/N = R/N_A = k_B$ (costante di Boltzmann).

Di conseguenza, la misura statistica del disordine, riferita al posizionamento degli atomi nei due lati del contenitore, è macroscopicamente e termodinamicamente coincidente con l'entropia del sistema nella forma

$$\boxed{S = \mathcal{S}(W) = k_B \log W}$$

Questa relazione, forse la più importante e suggestiva della fisica, afferma che l'entropia di Clausius è in realtà una misura « statistica » del disordine del sistema.

Il II principio della termodinamica, che prevede la non diminuzione di S in un sistema isolato che si avvicina spontaneamente (irreversibilmente) all'equilibrio, va interpretato come evoluzione spontanea verso stati di maggiore disordine statistico, ovvero con massima molteplicità del macrostato che descrive l'equilibrio (o, equivalentemente, lo stato con minore informazione configurazionale).

Le collisioni meccaniche tra gli atomi di fatto "esplorano" moltissimi microstati (ugualmente probabili) permessi dal sistema nel senso microscopico: questo non ha nulla di intrinsecamente irreversibile. Però, da un punto di vista macroscopico, solo le configurazioni realizzate da più microstati che vengono più frequentemente realizzate: queste corrispondono ai macrostati più disordinati statisticamente.

Questa lettura va sotto il nome di ipotesi « ergodica ».