

Il fatto che si parli di realizzazione, nel senso probabilistico del termine, degli stati con maggiore popolazione di microstati, implica che anche il principio di non diminuzione dell'entropia va inteso da un punto di vista statistico:

i processi sono irreversibili nel senso che la loro inversione non è proibita da leggi fondamentali microscopiche ma è (estremamente, di fatto) improbabile macroscopicamente.

Anche lo stato di equilibrio termodinamico (di massima entropia) va interpretato come tale in senso di media macroscopica, statistica, ma è dinamico, fluttuante a causa della continua alternanza casuale tra i vari microstati che realizzano macrostati di (quasi) equilibrio.

Questo comporta che, a determinate scale, i valori termodinamici macroscopici di equilibrio sono soggetti a fluttuazioni, tanto minori quanto più « robusto » statisticamente (cioè N grande) è il sistema e quanto più si è vicini all'equilibrio.

È fondamentale sottolineare qui il senso di "robustezza statistica" di cui si sta parlando in casi realistici.

La molteplicità massima dell'espansione del gas con raddoppio di volume è (per 1 mole, $N = N_A$)

$$W = \frac{N_A!}{[(N_A/2)!]^2} \stackrel{\text{Stirling}}{\sim} 2^{N_A} \sim 10^{10^{23}}$$

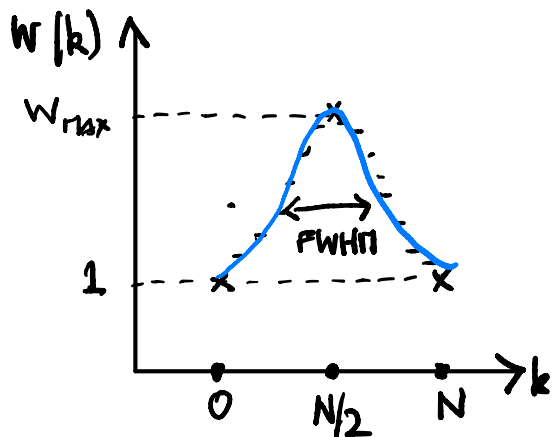
Questo è un numero inimmaginabile: si può scrivere come un 10 seguito da 10^{23} zeri. Dove lo proponiamo scrivere?

Su 10^{18} quaderni di 100 pagine con 1000 zeri ciascuna.

Se una cartiera produce 1 milione di tonnellate all'anno,

la dobbiamo far lavorare per 1 miliardo di anni per avere la carta necessaria per scrivere esplicitamente $\sim 10^{10^{23}}$

Le fluttuazioni probabilistiche attorno al valore atteso si possono stimare utilizzando la funzione che dà la molteplicità del macrostato, ovvero il coefficiente binomiale, al variare di k , cioè la $W = W(k) = N! / k!(N-k)!$



con $FWHM \sim \sqrt{N}$.

Il teorema del limite centrale ci assicura che per $N \rightarrow \infty$ la $W(k)$ tende a una curva gaussiana centrata su $N/2$ la cui varianza è $N/4$, ovvero è del tipo

$$W(k) \sim \exp\left[-2(k - N/2)^2 / N\right]$$

Per esempio, se $N=100 \Rightarrow \langle k \rangle = 50 \pm 5$ (10%)
 $N=10^4 \Rightarrow \langle k \rangle = 5000 \pm 50$ (1%)
 $N=10^6 \Rightarrow \langle k \rangle = 500,000 \pm 500$ (0.1%)

e così via. Se $N \sim N_A$ allora k ha valore di attesa $\sim 10^{23}$ con fluttuazione assoluta di $\sim 10^{12}$ atomi (1000 miliardi, che sono però una frazione di circa $1/10^{11}$ sul valore medio).

Va sottolineato che i singoli microstati sono ugualmente probabili, come già detto: il macrostato $[N_A/2 | N_A/2]$ (gas espanso) è "infinitamente" più probabile del macrostato $[N_A | 0]$ (gas compresso) ma tutti i microstati sono accessibili alla dinamica del sistema, anche quell'unico che definisce lo stato iniziale $[N_A | 0]$. Basta avere pazienza.

Molta pazienza: tempo richiesto $\sim t_{\text{citi}} \times W_{\text{MAX}} \sim t_{\text{citi}} \times 2^{N_A}$

Se $t_{\text{citi}} \sim 10^{-10}$ s (10 miliardi di "campioni" al secondo) \Rightarrow

$t_{\text{richiesto}} \sim 10^{N_A - 10} = 10^{N_A} \sim 10^{10^{24}}$. L'universo ha $\sim 10^{17}$ s di vita!

Questa « stima di improbabilità » vale ogni volta che si immagina di contravvenire al II principio ammettendo che l'entropia dell'universo associato possa diminuire: si può leggere infatti l'interpretazione statistica come rapporto tra probabilità termodinamiche,

$$\Delta S_{if} = k_B [\log W_f - \log W_i] = k_B \log (W_f / W_i)$$

ovvero $W_f = W_i e^{\Delta S_{if} / k_B}$.

La reversibilità è tale che $\Delta S_{if} = 0$ (per l'universo o se il sistema è isolato) per cui nel processo reversibile

$$W_f = W_i \quad \left(\begin{array}{l} \text{trasformazione reversibile} \\ \text{di un sistema isolato} \end{array} \right).$$

Il processo è invece spontaneo e irreversibile quando (sempre in riferimento all'universo) è $\Delta S_{if} > 0$, per cui

$$W_f > W_i :$$

lo stato finale è più probabile perché realizzato da un numero maggiore di microstati (è più "disordinato" macroscopicamente), come nel caso dell'espansione libera del gas: il processo inverso (compressione spontanea) implicherebbe una riduzione del numero di microstati che realizzano il macrostato finale (gas compresso) ed, equivalentemente, una riduzione dell'entropia dell'universo:

$$W_f < W_i \Leftrightarrow \Delta S_{if} < 0 \quad \left(\begin{array}{l} \text{compressione} \\ \text{spontanea} \end{array} \right).$$

Nel caso realistico di un "vero" gas con variazione associata di entropia dell'ordine di $\Delta S_{if} \sim R$ [non serve scrivere tipicamente n e $\log(V_f/V_i)$ per situazioni "tipiche"]

allora
$$W_f \sim W_i e^{\pm R/k_B} = W_i e^{\pm N_A}$$

o seconda che $\Delta S_{if} \geq 0$ [espansione o compressione].

La compressione spontanea è tale che $(W_f/W_i) \sim e^{-N_A}$ de \bar{e} , di fatto, zero senza pietà. Di nuovo, questo fatto non equivale a proibire lo stato finale compresso, non certo a partire da leggi meccaniche fondamentali. È una impossibilità statistica di fatto.

Anche una pallina che smette di rimbalzare o un oggetto frenato che smette di scivolare sono fenomeni irreversibili in senso solamente (ma definitivamente) statistico del termine.

Qui i conteggi dei microstati associati ai vari macrostati riguardano però la distribuzione spaziale (orientazione) delle velocità vettoriali degli atomi dell'oggetto: il moto iniziale ("orientato", ordinato, coordinato) è meno popolato di microstati che caratterizzano, dopo le forze dei rimbalzi o degli attriti, le velocità atomiche caotiche, sempre più disordinate: ci sono più modi di "disordinare" che di ordinare in questo senso per cui, anche in casi di dissipazione meccanica, $(W_f/W_i) \sim e^{N_A}$: questo

perdi l'energia cinetica iniziale \bar{e} dell'ordine di (poche, di solito) potenze di joule ($\sim \frac{1}{2} m v_{iniziale}^2$) e questa misura l'ordine di grandezza di ΔS che, di nuovo, va rapportata a $k_B = R/N_A \sim 1/N_A$ nella formula di Boltzmann.

Può la pallina ricominciare a rimbalzare o l'oggetto a scivolare? Sì, con probabilità dell'ordine di e^{-N_A} , cioè zero, di fatto. Questo aspetto permette di apprezzare microscopicamente la differenza fondamentale tra calore e lavoro: Q è distribuzione disordinata su moltissimi microstati, W è ordinata, su molti meno microstati. Per questo $W \rightarrow Q$ è "facile" ma $Q \rightarrow W$ no: serve "concentrazione statistica" di energia.

Lo stesso discorso può essere fatto quando si considera il verso spontaneo di flusso termico tra serbatoi a differente temperatura: questo avviene spontaneamente da T_{ALTA} a T_{BASSA} e la variazione di entropia è $\Delta S = Q(1/T_{BASSA} - 1/T_{ALTA})$.

Da un punto di vista microscopico-statistico, si può pensare che, a parità di energia trasferita, il serbatoio caldo varia la sua entropia meno di quello freddo:

a basse temperature ci sono meno microstati / possibilità di distribuire energia (si ricordi la distribuzione di Maxwell-Boltzmann per l'energia di un gas ideale) e dunque è più facile "disordinare" il serbatoio freddo.

I numeri in gioco si ripetono, perché $\Delta S \sim Q/T$ e $W_{fin}/W_{in} \sim e^{-N_A}$ (se si trasferisce da T_{ALTA} a T_{BASSA} , cioè spontaneamente).

Questo è l'enunciato di Clausius del II principio!

È opportuno insistere sull'idea «ergodica» già accennata: in essa si descrivono le grandezze macroscopiche della termodinamica come medie temporali (su tempi sufficientemente lunghi) di grandezze fluttuanti attorno a valori di equilibrio: le fluttuazioni sono originate a livello microscopico dalle dinamiche interne (interazioni, urti, vibrazioni, ...) del sistema che sono descritte dalle moltitudini dei microstati che si susseguono nel tempo realizzando i vari macrostati di interesse termodinamico.

L'ipotesi ergodica dice che le medie temporali coincidono con le medie sui microstati corrispondenti.

Questo funziona se i microstati sono ugualmente probabili, altrimenti si ammetterebbe in qualche misura a violazioni del II principio (basta pensare all'eventuale dominio di microstati che realizzano un macrostato «ordinato»).

Maxwell ha escogitato un esperimento immaginario nel quale dei meccanismi interni al processo sarebbero in grado di selezionare e far prevalere determinati microstati così violando sia l'ipotesi ergodica che, di conseguenza, il II principio. Può, per esempio, favorire il passaggio di atomi in direzione tale da generare un flusso termico non spontaneo e dunque contro il II principio. Però, per farlo il meccanismo (un "diavoleto") avrebbe più entropia di quanto ne abbia dissipata. Il II principio è salvo.

C'è anche un commento da fare relativamente alla possibilità (e necessità) di includere nella caratterizzazione microscopico-statistica di un sistema molti gradi di libertà simultaneamente (non solo la posizione degli atomi, ma anche le loro velocità ed energie, rotazioni, vibrazioni, spin, ...). Ciò fa sì che il conteggio dei microstati cresca; ma questo avviene in modo relativamente semplice: se i vari gradi di libertà sono indipendenti, la molteplicità totale del macrostato risulterà espressa come prodotto delle molteplicità associate ai vari gradi di libertà,

$$W_{TOT} = W_A \times W_B \times W_C \times \dots$$

e, corrispondentemente, l'entropia di Boltzmann si estende come somma dei vari contributi:

$$S_{TOT} = S_A + S_B + S_C + \dots$$

Questo suggerisce che sia possibile pensare a uno "zero" dell'entropia. Lo si fa in fisica quantistica con un cristallo ideale a 0K, quando allora $S(0) = 0$ (è il teorema di Nernst). Ma è più complicato di così.

A proposito di meccanica quantistica, quando si opera in questo contesto le statistiche utilizzate fin qui a ora e le molteplicità dei macrostati vanno modificate (ci sono nuovi tipi di statistica a seconda dello "spin" delle particelle). Ciò che non cambia è la $S = k_B \log W$!