

Addendum su Entropia microscopico e macroscopico

Ciullo

Abstract

La seguente dispensina completa la parte relativa all'approccio statistico all'entropia del testo consigliato [1], ampliandola con il testo di Focardi *et al* [2].

Contents

1	Entropia e Probabilità	1
1.0.1	Esempio	6
2	Equilibrio Termodinamico	6
3	Entropia e Disordine	7
	Bibliography	9

1 Entropia e Probabilità

Il concetto di stato viene usato con significati diversi nella Dinamica dei sistemi e in Termodinamica: mentre nel primo caso lo stato è considerato noto quando si conoscono gli stati dinamici (cioè le equazioni vettoriali del moto) dei singoli costituenti il sistema (ad esempio le singole molecole di un gas) e si parla quindi di microstato, in Termodinamica esso è individuato dai valori di alcune variabili macroscopiche (e si parla anche di macrostato). È quindi ovvio che allo stesso stato termodinamico di un dato sistema possano corrispondere moltissimi microstati diversi.

La meccanica statistica permette di valutare il numero w_i di microstati corrispondenti al medesimo stato termodinamico (i-esimo).

Le considerazioni seguenti, relative a un caso particolare (un gas) e a una semplificata descrizione dei suoi microstati, sono volte a illustrare tale interpretazione e permettono di rendere plausibile l'esistenza di una relazione, ipotizzata per la prima volta da Boltzmann, fra l'*entropia* di un sistema in un dato stato termodinamico e il numero w_i di microstati di tale stato. Da questo punto di vista, l'evoluzione spontanea di un sistema isolato verso stati di maggior entropia corrisponde alla sua tendenza, in assenza di interazioni con l'esterno, a portarsi nello stato che ha la maggior probabilità termodinamica.

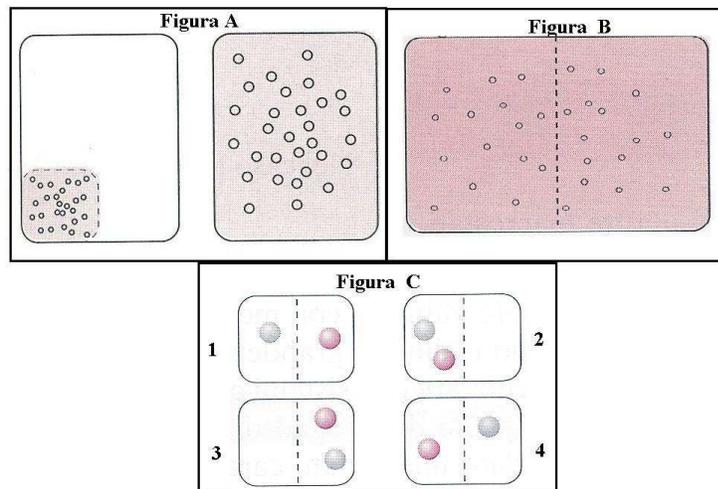


Figure 1: Esempi di configurazione di macrostati e microstati

Consideriamo, ad esempio, la situazione di un gas che occupi inizialmente solamente una parte di un contenitore (figura A). Sappiamo che, una volta lasciato libero di espandersi, il gas va a occupare progressivamente tutto il volume disponibile; ci sorprenderebbe molto vederlo restare in una zona limitata, all'interno di quella a disposizione. La situazione finale, in cui il sistema si attesta con fissati valori delle coordinate macroscopiche, viene detta di equilibrio termodinamico.

Come descrivere questi fatti da un punto di vista microscopico?

Supponendo che le molecole del gas abbiano interazioni trascurabili, si può utilizzare un modello di gas perfetto. Nei limiti in cui lo spazio può essere considerato omogeneo e isotropo, possiamo ritenere che ogni molecola si muova liberamente attraverso tutte le posizioni che le sono accessibili, il suo stato meccanico microscopico essendo fissato da posizione, velocità e accelerazione, in funzione del tempo.

Per introdurre il concetto di microstato consideriamo una divisione ideale

in due parti del contenitore del gas. la metà di sinistra e quella di destra (figura B). Si può dire di conoscere un possibile microstato del gas quando sappiamo, di ciascuna molecola, se si trova nella prima o nella seconda metà del volume disponibile. Ciò significa saper riconoscere ogni singola molecola, e saper individuare dove si trova. Un possibile macrostato, invece, potrebbe essere definito dal numero di molecole che si trovano a sinistra e di quelle che si trovano a destra: in questo caso, come è chiaro, le molecole sono in qualche modo indistinguibili.

È evidente che, fissato un certo microstato, a esso corrisponde un fissato (unico) macrostato, Scambiando fra loro due qualsiasi molecole, che si trovano una a sinistra, l'altra a destra, cambia il microstato ma non il macrostato. A ogni macrostato corrispondono più microstati di cui cercheremo di valutare il numero. Per semplificare i calcoli, supponiamo che il gas sia costituito solo di due molecole: i microstati possibili sono quattro e sono rappresentati in figura C, dove le due molecole sono indicate con pallini di diverso colore. I microstati 1 e 4 appartengono allo stesso macrostato, caratterizzato da una molecola per ognuno dei due volumi di destra e di sinistra. In questo caso i macrostati sono tre. Si noti che, anche con due sole molecole, il macrostato cui corrisponde una distribuzione più uniforme delle molecole su tutto il volume possiede un numero maggiore di microstati.

Se non vi sono ragioni a priori per cui qualcuno dei microstati sia preferito, ci si deve aspettare che il sistema passi mediamente lo stesso tempo in ciascuno di essi. Ciò vuol dire che la probabilità di trovare il sistema in un particolare macrostato è proporzionale al numero di microstati che gli competono.

Aumentando il numero di molecole, cosa si otterrebbe?

Ci aiuta il calcolo combinatorio. Date N molecole, il numero di combinazioni possibili per cui n stanno nel volume di sinistra e le rimanenti $(N - n)$ in quello di destra risulta:

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

su un totale di $w_T = 2^N$ combinazioni possibili.

Nel caso precedentemente trattato di $N = 2$ abbiamo:

$$w_0 = 1; \quad w_1 = 2; \quad w_2 = 1; \quad w_T = 4.$$

Di seguito riportiamo i valori analoghi nel caso $N=10$.

<i>Macrostate</i>	5e5	4e6; 6e4	3e7; 7e3	2e8; 8e2	1e9; 9e1	0e10; 10e0
w_i	252	210	120	45	10	1

Assumendo (arbitrariamente) come distribuzione (abbastanza) uniforme delle molecole su tutto il volume la situazione in cui con una tolleranza del 20% , metà di esse si trovano da una parte e metà dall'altra, si ha che tale condizione è verificata per le combinazioni 5e5, 4e6, e 6e4, cui corrisponde una probabilità pari a

$$\frac{252 + 2 \cdot 210}{1024} = \frac{672}{1024} = 66\%$$

In pratica il sistema passa il 66% del suo tempo nei tre macrostati suddetti.

Aumentando il numero di molecole le probabilità relative degli stati abbastanza simmetrici crescono rapidamente; con numeri come quello di Avogadro il sistema passa gran parte del suo tempo con le molecole distribuite su tutto il volume. Infatti, la probabilità che le molecole occupino soltanto una metà del volume disponibile è sempre di $\frac{1}{2^N}$ del tutto trascurabile, non appena N cresca un po'. Il gas, dunque riempie gradatamente tutto il volume a disposizione per un fatto probabilistico: gran parte dei possibili microstati corrisponde a questa situazione macroscopica.

Il macrostato cui è associato il maggior numero di microstati viene chiamato stato di equilibrio.

L'esempio trattato vuol essere solo indicativo, in quanto il numero w_i di microstati (di un certo macrostato i) può essere valutato con modelli diversi, più o meno sofisticati. In ogni caso, il suo ordine di grandezza può essere espresso da un numero enorme, quando si ha a che fare con sistemi composti da un numero di molecole dell'ordine di quello di Avogadro.

Il numero di microstati corrispondenti a un dato macrostato caratterizza quindi la probabilità w_i di uno stato termodinamico (a meno di un fattore di normalizzazione, dato dal numero totale di microstati possibili). Nel caso in cui un gas perfetto occupi inizialmente metà del volume disponibile e quindi, con una espansione libera, diffonda in tutto il volume, i valori di w_i corrispondenti allo stato iniziale I e a quello finale F sono rappresentati (a meno del suddetto fattore) da:

$$w_I = 1 \quad w_F = \frac{N!}{\left(\frac{N}{2}\right)!} \quad (1)$$

$$(2)$$

e w_F è il massimo valore di w , come è già stato ampiamente discusso. La situazione di equilibrio in cui il sistema si viene a trovare alla fine di questa trasformazione spontanea è peraltro caratterizzata, nella descrizione macroscopica, dal massimo valore dell'entropia del sistema compatibile con la sua energia. Si può quindi stabilire un parallelismo fra le proprietà della probabilità termodinamica e quelle della funzione entropia S . Boltzmann dimostrò che sussiste la relazione:

$$S = k \ln w \quad (3)$$

ove la costante di proporzionalità k è la stessa introdotta precedentemente $k = \frac{R}{N_A}$ chiamata appunto, in suo onore, costante di Boltzmann. La dimostrazione della equazione (3) esula dagli scopi di questo corso, ma è interessante mostrare che, ammessa l'esistenza di una relazione funzionale fra S e w , questa deve essere di tipo logaritmico.

A tale scopo, consideriamo il sistema come insieme di due parti 1 e 2, e indichiamo con S_1 (S_2) e w_1 (w_2) le relative entropie e probabilità termodinamiche degli stati in cui essi si trovano. Per la proprietà di additività dell'entropia è $S = S_1 + S_2$; inoltre, poiché il numero di microstati corrispondenti al macrostato considerato del sistema complessivo è uguale al prodotto dei numeri di microstati associati agli stati termodinamici delle sue parti, risulta $w = w_1 \cdot w_2$. Quindi, indicata con f la funzione che esprime S in termini di w , si deve avere $f(w_1 \cdot w_2) = f(w_1) + f(w_2)$. È facile verificare che la funzione logaritmo gode di tale proprietà.

L'esempio riportato nella sottosezione 1.0.1 mostra che effettivamente essa è l'unica funzione dotata delle proprietà corrispondenti al significato fisico della relazione ipotizzata, che soddisfa il suddetto requisito.

Si ha allora $S = C \ln w$, ove C è una costante di proporzionalità. L'analisi condotta sull'espansione libera di un gas perfetto che raddoppia il proprio volume permette di concludere che tale costante coincide con quella di Boltzmann k . In tale caso, dalle 2 e 3, si ricava $\Delta S = C \ln \frac{w_F}{w_I} = C \ln \frac{N!}{(\frac{N}{2}!)^2}$ da cui, utilizzando la formula di Stirling ($\ln x! \approx x \cdot \ln x - x$, valida per $x \gg 1$), si ottiene $\Delta S = C \cdot N \cdot \ln 2$, ove N è il numero delle molecole del gas ($N = \nu \cdot N_A$). D'altra parte, dal punto di vista macroscopico per un'espansione libera abbiamo trovato che la variazione di entropia del gas è $\Delta S = \nu \cdot R \cdot \ln \frac{V_f}{V_i} = \nu \cdot R \cdot \ln 2$. Uguagliando le due espressioni di ΔS si ricava $C = \frac{R}{N_A} = k$.

1.0.1 Esempio

Dimostrare che ogni funzione continua e derivabile f , che soddisfi la relazione $f(w_1 \cdot w_2) = f(w_1) + f(w_2)$, per ogni coppia di numeri reali positivi w_1 e w_2 , è proporzionale alla funzione $\ln w$.

La condizione indicata implica ovviamente $f(1) = 0$ e (applicata per $w_1 = x$, $w_2 = 1 + \epsilon$) impone che sia $f(x + x\epsilon) = f(x) + f(1 + \epsilon)$. Se ϵ è un infinitesimo del primo ordine, gli sviluppi di Taylor (al primo ordine) permettono di scrivere, a meno di infinitesimi di ordine superiore, la relazione :

$$\begin{cases} f(x + x\epsilon) \approx f(x) + x \epsilon f'(x) \\ f(x + x\epsilon) \approx f(x) + f(1 + \epsilon) \approx f(x) + \epsilon f'(1) \end{cases}$$

Di conseguenza, posto $C = f'(1)$ si trova:

$$x f'(x) \equiv C \Rightarrow f'(x) \equiv \frac{C}{x} \Rightarrow f(x) = C \ln x$$

2 Equilibrio Termodinamico

In questo paragrafo abbiamo discusso in dettaglio, in termini probabilistici, il significato dell'aumento dell'entropia di un sistema isolato, collegato alle trasformazioni spontanee che ne accompagnano l'evoluzione verso lo stato di equilibrio. Analoga interpretazione può essere data anche per l'aumento dell'entropia dell'universo termodinamico in corrispondenza a una qualunque trasformazione del sistema interagente con il suo ambiente: in questo caso è l'universo a evolvere verso stati termodinamicamente più probabili, anche se il sistema, alla fine della trasformazione, può trovarsi in uno stato meno probabile di quello iniziale.

È interessante anche confrontare l'interpretazione del concetto di equilibrio in Termodinamica con quello di equilibrio stabile in Meccanica: in entrambi i casi si tratta di situazioni in cui certe grandezze risultano avere valori minimi o massimi, compatibili con altre caratteristiche del sistema (di modo che l'aspetto comune di tali situazioni di equilibrio risulta essere la tendenza del sistema a ritornare in una configurazione del genere anche dopo che una piccola perturbazione lo ha allontanato da essa. Nello studio della dinamica abbiamo associato questa condizione (per i sistemi conservativi) alle situazioni in cui è minima l'energia potenziale di interazione. questa la situazione descritta per esempio dal punto di equilibrio stabile. In Termodinamica invece, per i sistemi isolati, l'equilibrio corrisponde al massimo dell'entropia compatibile con l'energia del sistema. Nel caso di sistemi non isolati, si individuano altre funzioni di stato termodinamico che assumono

un ruolo analogo. Ad esempio, si può dimostrare che l'energia libera di Helmholtz ($F = E_{int} - T \cdot S$) a seguito di trasformazioni di sistemi non isolati termicamente, ma a volume costante, all'equilibrio termodinamico l'energia libera F ha valore minimo. Tale energia libera svolge così, in Termodinamica, un ruolo analogo a quello svolto dall'energia potenziale in Meccanica. Se il sistema è in equilibrio (termodinamico), l'energia libera ha un valore minimo (compatibilmente con i vincoli esterni). Analogamente, se si mantengono costanti pressione e temperatura, lo stesso ruolo viene svolto dall'energia libera di Gibbs ($G = E_{int} - T \cdot S + p \cdot V \equiv H - T \cdot S$), dove ad H si dà il nome di Entalpia.

3 Entropia e Disordine

A un maggior numero di microstati (e quindi a una maggior probabilità del macrostato), si fa anche corrispondere il concetto di maggior disordine. La tabella seguente serve a chiarire tale corrispondenza. Essa mostra che le situazioni ordinate hanno scarsa probabilità. mescolando le carte di un mazzo, è improbabile che esse ne vengano fuori ordinate per valore, e magari per colore; buttando dei mattoni a terra, è improbabile che ne venga fuori una casa già strutturata; mettendo a contatto corpi diversi, è improbabile che essi assumano, ciascuno, una propria diversa temperatura.

Ordine (Bassa Probabilità)	Disordine (Alta Probabilità)
Carte di mazzo nuovo	Carte mescolate
Mattoni di una casa	Mattoni accatastati
Corpi a T diversa	Corpi alla stessa T

Poiché in termini di microstati l'entropia viene definita come.

$$S = k \ln w$$

si dice anche che l'entropia è una misura (logaritmica) del numero di stati accessibili al sistema, cioè una misura del disordine. In altre parole, nel caso di un sistema isolato, l'entropia permette di valutare quanto un sistema sia distante dallo stato più probabile (cioè, macroscopicamente, dallo stato di equilibrio termodinamico).

Infine, considerazioni analoghe a quelle fin qui sviluppate sono state introdotte anche nella teoria dell'informazione, per dare una misura del grado di incertezza associato alla descrizione statistica di un sistema, e nelle scienze

economiche, per caratterizzare l'evoluzione dei cosiddetti sistemi macroeconomici.

L'entropia ed il disordine richiederebbero maggiori approfondimenti. Alcuni ricercatori hanno dimostrato che per i cristalli liquidi l'aumento di entropia è collegato ad un maggiore "ordine". È opportuno ritornare all'inizio delle definizioni:

l'Entropia è ciò che viene definito dall'equazione $dS = \frac{\delta Q}{T}$. Dal punto di vista macroscopico l'entropia è il rapporto del calore acquisito sulla temperatura, la variazione di entropia indica la quantità di energia immessa nel sistema che non partecipa al lavoro meccanico.

Nell'approccio statistico l'entropia è una funzione della probabilità statistica. Quindi è la misura della probabilità per un dato macrostato, sicché una maggiore entropia indica uno stato a maggiore probabilità.

Quindi anche l'associare in modo semplicistico l'entropia al disordine è un mito popolare che in alcuni casi può creare confusione.

Infine nel caso di un gas perfetto tale corrispondenza può essere appropriata, mentre in alcuni sistemi bisogna verificarne l'appropriatezza.

References

- [1] J. Walker D. Halliday, R. Resnick. *FONDAMENTI DI FISICA Meccanica e Termologia*. Casa Editrice Ambrosiana VI edizione, Milano, 2006.
- [2] A. Uguzzoni S. Focardi, I. Massa. *FISICA GENERALE Meccanica e Termodinamica*. Casa Editrice Ambrosiana, Milano, 2003.