

Statistica, entropia e temperatura

Giampaolo Co'

Dipartimento di Matematica e Fisica "E. De Giorgi", Università di Lecce,
Istituto di Fisica Nazionale di Fisica Nucleare, sezione di Lecce.

Nei testi, e nei corsi, di Fisica Generale in cui è presentata la termodinamica, il legame tra entropia e configurazioni microscopiche del sistema è raramente discusso. In questo articolo, utilizzando un sistema modello nel quale ogni particella può acquisire solo due valori di energia, mostro come la configurazione di equilibrio sia quella enormemente più probabile tra tutte le possibili configurazioni che il sistema può esplorare. Descrivo poi l'equilibrio termodinamico tra due di questi sistemi modello, e definisco l'entropia e la temperatura in termini della configurazione di equilibrio. Queste definizioni statistiche di entropia e temperatura sono legate a quelle normalmente considerate in termodinamica da un termine costante: la costante di Boltzmann. I quattro principi della termodinamica sono conseguenze immediate delle definizioni statistiche dell'entropia e della temperatura.

Il sistema modello

Il sistema che considererò è costituito da un grande numero di particelle, confrontabile con quello

di Avogadro. Ognuna di queste particelle può acquisire solo due valori di energia. Per semplicità di discussione indicherò con frecce all'insù o all'ingiù i due stati energetici di ogni particella

↑ con energia $+m$
↓ con energia $-m$

Ad esempio, una particella di questo tipo potrebbe essere un magnete microscopico quantizzato, che ha la possibilità di essere allineato o anti-allineato ad un campo magnetico esterno. Le due posizioni del magnete corrispondono a due diversi valori dell'energia. Per semplicità chiamerò *spin* sù e giù le due posizioni del magnete.

Chiamo N il numero di particelle (magneti) che compongono il sistema, e per semplicità nella discussione faccio l'ipotesi che N sia pari.

Se le disposizioni dello spin delle varie particelle sono selezionate in modo casuale, il loro numero è dato da

$$(\uparrow_1 + \downarrow_1)(\uparrow_2 + \downarrow_2)(\uparrow_3 + \downarrow_3) \cdots (\uparrow_N + \downarrow_N)$$

e quindi è 2^N . Chiamo *configurazione* una specifica sequenza in cui la direzione dello spin di ogni particella è specificato. Ipotizzo che ogni configurazione sia equiprobabile, quindi la probabilità di trovare una particolare configurazione

è $1/(2^N)$.

L'energia totale del sistema è legata solo alla differenza tra il numero delle particelle con spin all'insù, e quelle con spin all'ingiù, non alla specifica configurazione considerata. In altre parole, l'energia è indipendente da quali siano le particelle con spin all'insù e all'ingiù, ma solo dalla loro differenza.

Per convenienza, definisco, il valore zero dell'energia quello dello stato in cui metà delle particelle ha spin all'insù, e l'altra metà ha spin all'ingiù. Chiamo s il numero di particelle con spin all'insù che eccede $N/2$. Il numero delle particelle con energia $+m$ è

$$N_{\uparrow} \equiv \frac{1}{2}N + s ,$$

e quelle con spin $-m$ è

$$N_{\downarrow} \equiv \frac{1}{2}N - s .$$

Definisco l'eccesso di spin come

$$N_{\uparrow} - N_{\downarrow} = 2s ,$$

unica quantità statistica da cui dipende l'energia del sistema, che, data la scelta dello zero è $E = 2sm$.

Nel caso di 3 particelle, le configurazioni accessibili distinte da energie diverse sono

$$(\uparrow + \downarrow)^3 = \uparrow\uparrow\uparrow + 3\uparrow\uparrow\downarrow + 3\downarrow\downarrow\uparrow + \downarrow\downarrow\downarrow ,$$

dove ogni termine della somma precedente ha energia diversa rispetto agli altri. C'è uno stato con energia $3m$, ci sono tre stati con energia m , tre stati con energia $-m$, e uno stato con energia $-3m$.

In generale, per un numero di N particelle le configurazioni possibili sono espresse dallo sviluppo binomiale

$$\begin{aligned} (\uparrow + \downarrow)^N &= \uparrow^N + N\uparrow^{N-1}\downarrow \\ &+ \frac{1}{2}N(N-1)\uparrow^{N-2}\downarrow^2 + \dots \\ &= \sum_{t=0}^N \frac{N!}{(N-t)!t!} \uparrow^{N-t}\downarrow^t . \end{aligned}$$

Cambiando gli estremi della somma posso

riscrivere l'espressione precedente come

$$(\uparrow + \downarrow)^N = \sum_{s=-1/2N}^{1/2N} \frac{N!}{(\frac{1}{2}N + s)!(\frac{1}{2}N - s)!} \uparrow^{\frac{1}{2}N+s} \downarrow^{\frac{1}{2}N-s} .$$

Il coefficiente di questa somma è il numero di stati in cui il numero di particelle con spin all'insù è N_{\uparrow} e quelle con spin all'ingiù è N_{\downarrow} . Ognuno di questi stati ha la stessa energia.

Definisco la *funzione molteplicità* come

$$\begin{aligned} w(N, s) &\equiv \frac{N!}{(\frac{1}{2}N + s)!(\frac{1}{2}N - s)!} \\ &= \frac{N!}{(N_{\uparrow})!(N_{\downarrow})!} , \end{aligned} \quad (1)$$

la cui normalizzazione è, ovviamente,

$$\sum_{s=-1/2N}^{1/2N} w(N, s) = 2^N . \quad (2)$$

Dal punto di vista numerico, il calcolo $N!$ per grandi valori di N è problematico. Per questo motivo è prassi comune usare l'approssimazione di Stirling. Nell'appendice mostro come, utilizzando questa approssimazione, si ottiene la seguente espressione della funzione di molteplicità

$$w(N, s) \simeq w(N, 0) \exp(-2s^2/N) , \quad (3)$$

con

$$w(N, 0) = \frac{N!}{(\frac{1}{2}N)!(\frac{1}{2}N)!} \simeq \left(\frac{2}{\pi N}\right)^{\frac{1}{2}} 2^N . \quad (4)$$

Nella Tabella 1 presento il confronto tra i valori di $w(N, 0)$ calcolati esattamente e con l'approssimazione (4) per vari valori di N fino a 100. L'ultima colonna è il rapporto

$$\Delta = \frac{|\text{esatto} - \text{approssimato}|}{\text{esatto} + \text{approssimato}} .$$

Si nota che l'accuratezza dell'approssimazione migliora aumentando il valore di N , qui limitato a 100 per il limite dell'accuratezza numerica nel calcolo di $N!$ in doppia precisione. I tempi di calcolo con i moderni computer da tavolo sono dell'ordine del secondo. Bisogna considerare che

i valori di N che formano i sistemi che vogliamo descrivere sono dell'ordine di 10^{22} , 10^{23} .

N	esatto	approssimato	Δ
10	2.5200E+02	2.5837E+02	1.2479E-02
20	1.8476E+05	1.8708E+05	6.2473E-03
30	1.5512E+08	1.5642E+08	4.1659E-03
40	1.3785E+11	1.3871E+11	3.1247E-03
50	1.2641E+14	1.2704E+14	2.4998E-03
60	1.1826E+17	1.1876E+17	2.0832E-03
70	1.1219E+20	1.1259E+20	1.7856E-03
80	1.0751E+23	1.0784E+23	1.5625E-03
90	1.0383E+26	1.0412E+26	1.3889E-03
100	1.0089E+29	1.0114E+29	1.2500E-03

Tabella 1: Confronto numerico dell'approssimazione (4).

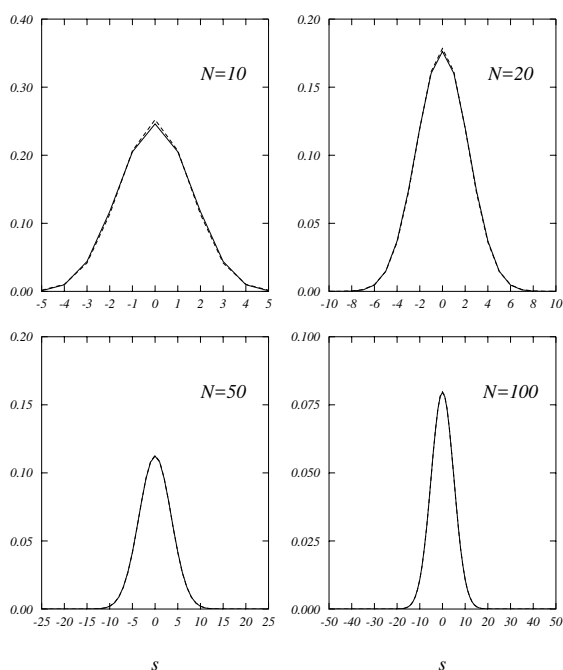


Figura 1: Distribuzioni $w(N, s)$ ottenute con l'equazione (3) per diversi valori di N . Le righe continue mostrano il risultato ottenuto usando l'espressione esatta di $w(N, 0)$, mentre le linee tratteggiate l'espressione approssimata. Tutte le curve sono normalizzate ad 1.

Nella Figura 1 mostro l'andamento della funzione $w(N, s)$, Eq. (3), in funzione di s per quattro diversi valori di N . In questa figura confronto anche i risultati ottenuti usando l'espresso-

ne esatta di $w(N, 0)$, linee continue, con quella approssimata, linee tratteggiate.

Si vede come l'approssimazione diventi sempre più valida con l'aumentare del valore di N . Per grandi valori di N diventa numericamente accettabile sostituire la somma dell'equazione (2) con un integrale, e poiché

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \exp(-x^2) = \pi^{1/2},$$

l'espressione è normalizzata a 2^N . Per poter confrontare i risultati ottenuti con diversi valori di N , tutte le curve mostrate in Figura 1 sono state divise per 2^N , quindi sono tutte normalizzate all'unità.

Per questioni estetiche non ho mostrato tutto l'intervallo dei valori possibili di s , intervallo che si estende da $-N$ a N . Mi interessa far notare come l'ampiezza della curva, che è una gaussiana, si riduca aumentando il valore di N . Il valore di w si riduce di un fattore $1/e$ quando

$$s^2 = \frac{1}{2}N \iff \frac{s}{N} = \left(\frac{1}{2N}\right)^{1/2}$$

La quantità $(1/(2N))^{1/2}$ indica quanto sia stretta la gaussiana. L'ampiezza della distribuzione diminuisce aumentando il numero di particelle. Per $N = 10^{22}$ si ha un valore di circa 10^{-11} .

Contatto termico

Utilizzerò il modello presentato precedentemente per costruire due sistemi che messi in contatto termico raggiungono l'equilibrio termodinamico.

Le ipotesi che userò per la descrizione di questo processo sono le seguenti.

- Definisco **chiuso** un sistema con energia costante, definito, e costante, numero di particelle e volume costante. Tutti i valori dei parametri esterni che potrebbero modificare il sistema, ad esempio la pressione esercitata da un pistone, sono costanti.
- Uno stato, che corrisponde a quella che ho chiamato configurazione, è accessibile se le sue proprietà sono compatibili con le specifiche fisiche del sistema. Questa ipotesi vuol

dire che le tradizionali leggi di conservazione delle quantità fisiche, ad esempio l'energia, il momento angolare e, nel nostro caso, anche il numero di particelle, sono rispettate da tutti gli stati accessibili dal sistema.

- Un sistema chiuso ha uguale probabilità di trovarsi in uno qualunque dei possibili stati accessibili. In altre parole, tutti gli stati accessibili sono ugualmente probabili.
- La dinamica interna del sistema è tale che lo stato, accessibile, in cui si trova il sistema cambi in continuazione.
- Dato un tempo sufficiente, il sistema esplorerà tutti gli stati accessibili occupando la stessa quantità di tempo in ognuno di loro.

Considero due sistemi chiusi \mathcal{A}_1 e \mathcal{A}_2 ognuno caratterizzato dal numero delle particelle che lo compone, N_1 e N_2 rispettivamente, e dall'energia U_1 e U_2 . Tradizionalmente, in termodinamica U è il simbolo che identifica l'energia del sistema. I due sistemi vengono messi in contatto termico, cioè in modo che energia e particelle possano fluire da un sistema all'altro, e formano un nuovo sistema chiuso $\mathcal{A}(N, U)$, con $N = N_1 + N_2$ e $U = U_1 + U_2$.

Faccio l'ipotesi che i sistemi \mathcal{A}_1 e \mathcal{A}_2 siano i sistemi modello che ho descritto nel paragrafo precedente. Inoltre, ipotizzo che in entrambi i sistemi le energie dei due stati accessibili ad ogni particella, caratterizzati da \uparrow e \downarrow , siano uguali. Quindi, per ogni sistema, il valore dell'energia è dato dall'eccesso di spin $2s_1$ e $2s_2$, rispettivamente per \mathcal{A}_1 e \mathcal{A}_2 .

Ipotizzo, inoltre, che quando i due sistemi entrano in contatto termico tra loro ci sia una piccola interazione tra le particelle che permetta di scambiare le direzioni dello spin delle particelle di un sistema rispetto all'altro. Dopo il contatto termico, il valore dell'energia totale del sistema unificato

$$U = U_1 + U_2 = 2(s_1 + s_2)m ,$$

rimane costante. Nell'evoluzione successiva, $s = s_1 + s_2$ rimane costante nel tempo anche se, singolarmente, s_1 e s_2 continuano a variare a causa della piccola interazione che scambia la direzione degli spin dei due sistemi in equilibrio termico.

La funzione di molteplicità al momento del contatto è

$$w(N_1, s_1) w(N_2, s_2) = w(N_1, s_1) w(N_2, s - s_1) ,$$

dove

$$w(N, s) = \frac{N!}{(\frac{1}{2}N + s)!(\frac{1}{2}N - s)!} .$$

Se ad un certo istante solo una particella di \mathcal{A}_1 con spin \uparrow scambia la direzione del proprio spin con una particella di \mathcal{A}_2 , la funzione di molteplicità diventa

$$w_1(N_1, s_1 + 1) w_2(N_2, s - s_1 - 1) .$$

La funzione di molteplicità del sistema \mathcal{A} è data dalla somma di tutte le possibili configurazioni ottenibili scambiandosi le direzioni dello spin, e mantenendo costanti i valori dell'energia ed il numero totale di particelle,

$$w(N, s) = \sum_{s_1 = -\frac{1}{2}N_1}^{\frac{1}{2}N_1} w_1(N_1, s_1) w_2(N_2, s - s_1) \quad (5)$$

dove ho considerato $N_1 < N_2$. Ho chiamato configurazione il prodotto di w_2 con w_1 per un valore fissato di s_1 .

C'è un valore di s_1 , che chiamerò s_1^m per il quale $w_1 w_2$ ha un massimo. Chiamo *configurazione più probabile* quella corrispondente a questo massimo. Se il numero di particelle del sistema è grande, dell'ordine del numero di Avogadro, il valore della configurazione più probabile è molto più grande di quello delle altre. La configurazione più probabile appare come un picco particolarmente stretto ed alto nella distribuzione delle configurazioni contenute nella somma (5) in funzione di s_1 . Il fatto che un termine della somma sia estremamente maggiore di tutti gli altri spinge ad utilizzare l'approssimazione in cui la configurazione più probabile sostituisce tutta la somma

$$w(N, s) \simeq w_1(N_1, s_1^m) w_2(N_2, s - s_1^m) .$$

Per poter stimare la validità di questa approssimazione dal punto di vista quantitativo, uso il sistema modello presentato nel paragrafo prece-

dente e l'espressione (3) per descrivere w_1 e w_2 . In questo caso ottengo

$$\begin{aligned} & w_1(N_1, s_1) w_2(N_2, s - s_1) \\ = & w_1(N_1, 0) w_2(N_2, 0) \exp\left(-\frac{2s_1^2}{N_1} - \frac{2s_2^2}{N_2}\right) \\ = & w_1(N_1, 0) w_2(N_2, 0) \\ & \exp\left(-\frac{2s_1^2}{N_1} - \frac{2(s - s_1)^2}{N_2}\right) \end{aligned}$$

Il valore di s_1 in cui questa funzione ha un massimo può essere calcolato cercando il punto di massimo del logaritmo della funzione.

$$\begin{aligned} & \log [w_1(N_1, s_1) w_2(N_2, s - s_1)] \\ = & \log [w_1(N_1, 0) w_2(N_2, 0)] \\ & - \frac{2s_1^2}{N_1} - \frac{2(s - s_1)^2}{N_2}, \end{aligned}$$

quindi il valore di s_1 che cerchiamo deve soddisfare la condizione

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial s_1} \{\log [w_1(N_1, s_1) w_2(N_2, s_2)]\} \\ = & -\frac{4s_1}{N_1} + \frac{4(s - s_1)}{N_2} = 0. \end{aligned}$$

Lo zero della derivata prima si ha per $s_1 = s^m$ con

$$\frac{s_1^m}{N_1} = \frac{s - s_1^m}{N_2} = \frac{s_2^m}{N_2} = \frac{s}{N}.$$

Calcolando la derivata seconda si può verificare che il valore di $w_1 w_2$ per il quale $s_1 = s^m$ è massimo.

Questo significa che, usando i nostri sistemi modello, nella somma (5), che esprime la funzione di molteplicità del sistema totale, il termine maggiore è dato da

$$\begin{aligned} (w_1 w_2)_{\max} &= w_1(N_1, s_1^m) w_2(N_2, s - s_1^m) \\ &= w_1(N_1, 0) w_2(N_2, 0) \exp\left(-\frac{2s^2}{N}\right). \end{aligned}$$

Considero un numero di particelle che compongono i sistemi \mathcal{A}_1 e \mathcal{A}_2 dell'ordine di 10^{22} . Questo è anche l'ordine di grandezza del numero dei valori che s_1 può assumere, quindi il numero dei termini dell'espressione (5).

Per comprendere quanto sia stretta l'ampiezza della funzione di molteplicità $w(N, s)$ attorno al massimo, considero uno spostamento dal punto s_1^m di una frazione $\delta = 10^{12}$. Questo è un valore

molto piccolo, $\delta/N \sim 10^{-10}$ volte più piccolo del dominio dei valori accessibili a s_1 . Con questi numeri $2\delta^2/N = 200$, quindi il valore di $w_1 w_2$ si riduce di $e^{-400} \sim 10^{-174}$ rispetto al massimo. Questo significa che il picco della configurazione di massima probabilità è estremamente stretto e che il massimo è enormemente grande rispetto agli altri valori di $w_1 w_2$.

La probabilità di trovare il sistema con una deviazione maggiore di $\delta = 10^{12}$ rispetto al punto di massimo s_1^m si ottiene integrando la coda della distribuzione $w_1 w_2$ da $s_1 = \delta$ a $s_1 = N_1/2$, e moltiplicando per 2, vista la simmetria della funzione.

Per il valore indicato abbiamo che questa probabilità è dell'ordine di 10^{-152} . Dal punto di vista statistico il sistema deve evolvere in 10^{152} configurazioni per poterne trovare almeno una che si discosti da quella della posizione s_1^m di un valore maggiore di $\delta/N_1 = 10^{-10}$. Se la dinamica del sistema è tale da fargli cambiare configurazione ogni 10^{-12} secondi, ci vorranno, mediamente, 10^{140} secondi perchè il sistema si possa trovare in una configurazione differente da quella massima, di equilibrio. Questo tempo è da confrontare con l'attuale età dell'universo di 10^{18} secondi.

Equilibrio termico

Le considerazioni fatte per il sistema modello possono essere generalizzate. Nella discussione precedente ho usato l'eccesso di spin s , numero quantizzato, per definire l'energia del sistema. D'ora in poi userò direttamente l'energia U .

La molteplicità di un sistema chiuso prodotto dal contatto termico di due sistemi è data da

$$w(N, U) = \sum_{U_1} w_1(N_1, U_1) w_2(N_2, U_2)$$

dove rimane costante l'energia totale $U = U_1 + U_2$ ed il numero di particelle $N = N_1 + N_2$.

La configurazione di massima probabilità domina le proprietà del sistema. Le piccole variazioni attorno a questa configurazione possono essere descritte come

$$(dw)_{\max} = \left(\frac{\partial w_1}{\partial U_1}\right)_{N_1} w_2 dU_1 + w_1 \left(\frac{\partial w_2}{\partial U_2}\right)_{N_2} dU_2,$$

dove i sottoindici N_1 , e per conseguenza $N_2 = N - N_1$ rimangono costanti. Divido l'espressione precedente per $w_1 w_2$ e uso la relazione $dU_2 = -dU_1$ dovuta alla conservazione dell'energia

$$\frac{1}{w_1} \left(\frac{\partial w_1}{\partial U_1} \right)_{N_1} = \frac{1}{w_2} \left(\frac{\partial w_2}{\partial U_2} \right)_{N_2},$$

risultato che può essere espresso come

$$\left(\frac{\partial \log w_1}{\partial U_1} \right)_{N_1} = \left(\frac{\partial \log w_2}{\partial U_2} \right)_{N_2}.$$

Definisco l'entropia come

$$\sigma \equiv \log w(N, U), \quad (6)$$

quindi la condizione di equilibrio termico può essere espressa come

$$\left(\frac{\partial \sigma_1}{\partial U_1} \right)_{N_1} = \left(\frac{\partial \sigma_2}{\partial U_2} \right)_{N_2}. \quad (7)$$

L'uguaglianza (7) che mette in relazione due quantità in equilibrio termico, spinge a definire la temperatura τ come

$$\frac{1}{\tau} = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial U} \right). \quad (8)$$

Nelle definizioni (6) e (8) l'entropia è un numero puro e la temperatura ha le dimensioni di un'energia. Queste non sono le quantità comunemente utilizzate in termodinamica. Quella che in termodinamica è operativamente definita temperatura assoluta T è legata alla temperatura fondamentale τ dalla costante di Boltzmann k_B

$$\tau = k_B T \quad ; \quad k_B = 1.381 \times 10^{-23} \text{ J / K}$$

e quindi l'entropia termodinamica S è definita come

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right) \quad ; \quad S = k_B \sigma$$

e ha le dimensioni di energia.

L'incremento dell'entropia

Considero il cambiamento del valore dell'entropia $\Delta\sigma$ quando un certo ammontare di energia

ΔU passa dal sistema 1 al sistema 2.

$$\begin{aligned} \Delta\sigma &= \left(\frac{\partial \sigma_1}{\partial U_1} \right)_{N_1} (-\Delta U) + \left(\frac{\partial \sigma_2}{\partial U_2} \right)_{N_2} (\Delta U) \\ &= \left(-\frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2} \right) \end{aligned}$$

Questo cambiamento dell'entropia è positivo quando $\tau_1 > \tau_2$, cioè quando il flusso di energia va dal sistema con temperatura maggiore a quello con temperatura minore.

In generale, l'entropia globale aumenta quando due sistemi sono portati in equilibrio termico. Per rendersi conto di questo basta considerare che nell'espressione

$$w(N, U) = \sum_{U_1} w_1(N_1, U_1) w_2(N_2, U - U_1)$$

c'è anche la configurazione iniziale che i due sistemi avevano prima di entrare in contatto termico tra loro

$$w_1(N_1, U_1^0) w_2(N_2, U - U_1^0)$$

dove ho indicato con U_1^0 e $U - U_1^0$ le energie iniziali dei due sistemi. Dato che tutti i termini della somma sono positivi, è evidente che

$$w(N, U) \geq w_1(N_1, U_1^0) w_2(N_2, U - U_1^0)$$

Il sistema, dopo il contatto termico, dato che tutti gli stati finali sono accessibili con la stessa probabilità, evolve nella configurazione di probabilità massima, quindi

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{finale}} &\simeq \log(w_1 w_2)_{\text{max}} \\ &\geq \sigma_{\text{iniziale}} = \log(w_1 w_2)_0 \end{aligned} \quad (9)$$

che indica la legge di aumento dell'entropia di un sistema chiuso.

Il processo che conduce all'equilibrio termico non è istantaneo ma richiede del tempo nel quale il sistema si trova in configurazioni intermedie tra quella iniziale e quella di equilibrio, con valori intermedi dell'entropia che, in questo senso, può essere considerata come funzione del tempo.

Termodinamica

La grande costruzione della termodinamica classica, sviluppatasi soprattutto nella seconda metà

del diciottesimo secolo e nella prima del diciannovesimo, è fatta senza considerare la struttura microscopica dei sistemi termodinamici. La termodinamica classica ignora la meccanica statistica, e richiede l'introduzione di quattro principi, che però sono ben compresi, e giustificati, dalla descrizione statistica del comportamento microscopico delle particelle che compongono il sistema. Qui di seguito, enuncerò, in corsivo, i principi termodinamici, e poi presenterò la loro interpretazione statistica.

• **Principio zero**

Due sistemi sono in equilibrio termico se, e solo se, sono uguali le loro temperature. Due sistemi in equilibrio termico con un terzo sistema sono in equilibrio termico tra loro.

Questa non è altro che una delle conseguenze della condizione di equilibrio (7) espressa in termini di definizione di entropia e temperatura

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \log w_1}{\partial U_1}\right)_{N_1} &= \left(\frac{\partial \log w_3}{\partial U_3}\right)_{N_3} \\ &= \left(\frac{\partial \log w_2}{\partial U_2}\right)_{N_2} \end{aligned}$$

che implica $\tau_1 = \tau_3 = \tau_2$.

• **Primo principio**

Il calore è un forma di energia.

Nella visione statistica il calore è un'entità superflua poiché tutti i fenomeni sono descritti in termini di energia del sistema. Questa affermazione non è altro che asserire la conservazione dell'energia totale in un processo termodinamico.

• **Secondo principio**

È impossibile realizzare una trasformazione il cui unico risultato sia il trasferimento di calore da un corpo ad un altro avente temperatura più elevata. (Clausius)

È impossibile realizzare una trasformazione il cui unico risultato sia la produzione di lavoro a spese del calore prelevato da un'unica sorgente. (Kelvin-Planck)

Le due formulazioni sono conseguenze della legge dell'aumento dell'entropia (8), che in maniera meno rigida può essere formulato affermando che: se un sistema chiuso è in una configurazione di non equilibrio, la

conseguenza più probabile è che l'entropia del sistema continui a crescere monotonicamente in istanti successivi di tempo fino a portare all'equilibrio il sistema, situazione in cui il valore dell'entropia raggiunge suo il massimo.

• **Terzo principio**

Vicino allo zero assoluto, tutte le reazioni in un sistema in equilibrio interno avvengono senza scambio di entropia (Nerst).

L'entropia di tutti i sistemi in equilibrio interno è la stessa allo zero assoluto, e può quindi essere considerata nulla (Planck).

Il contributo all'entropia di un sistema da ogni aspetto del sistema che è in equilibrio termodinamico tende a zero quando la temperatura tende a zero (Simon).

Queste affermazioni sono conseguenza della definizione statistica di entropia, ipotizzando che lo stato fondamentale del sistema abbia una molteplicità definita. Se la molteplicità del sistema nello stato fondamentale è $w(0)$, il corrispondente valore dell'entropia è $\sigma(0) = \log w(0)$ per $\tau \rightarrow 0$.

Appendice: calcolo di $w(N, s)$ con l'approssimazione di Stirling

Ricavo le espressioni (3) e (4) usando l'approssimazione di Stirling per grandi numeri [1]

$$\log N! \simeq \frac{1}{2} \log(2\pi) + \left(N + \frac{1}{2}\right) \log N - N$$

Considero l'espressione di $w(N, s)$

$$\log(w) = \log(N!) - \log[(N/2+s)!] - \log[(N/2-s)!]$$

Usando la formula di Stirling per il primo termine ottengo

$$\begin{aligned} \log N! &\simeq \frac{1}{2} \log(2\pi) \\ &+ \left(\frac{N}{2} + s + \frac{N}{2} - s + \frac{1}{2}\right) \log N \\ &- \left(\frac{N}{2} + s + \frac{N}{2} - s\right) \end{aligned}$$

Aggiungendo e togliendo $1/2 \log N$ posso riscrivere l'espressione precedente come

$$\begin{aligned} \log N! &\simeq \frac{1}{2} \log\left(\frac{2\pi}{N}\right) \\ + \left(\frac{N}{2} + s + \frac{1}{2} + \frac{N}{2} - s + \frac{1}{2}\right) \log N \\ - \left(\frac{N}{2} + s + \frac{N}{2} - s\right) \end{aligned}$$

Per gli altri due termini ottengo

$$\begin{aligned} \log\left[\left(\frac{N}{2} + s\right)!\right] &= \frac{1}{2} \log(2\pi) + \\ \left(\frac{N}{2} + s + \frac{1}{2}\right) \log\left(\frac{N}{2} + s\right) &- \left(\frac{N}{2} + s\right) \end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned} \log\left[\left(\frac{N}{2} - s\right)!\right] &= \frac{1}{2} \log(2\pi) + \\ \left(\frac{N}{2} - s + \frac{1}{2}\right) \log\left(\frac{N}{2} - s\right) &- \left(\frac{N}{2} - s\right) \end{aligned}$$

Usando le tre espressioni derivate sopra, ottengo per w

$$\begin{aligned} \log(w) &\simeq \frac{1}{2} \log[1/(2\pi N)] \\ - \left(\frac{N}{2} + s + \frac{1}{2}\right) \log\left[\left(\frac{N}{2} + s\right)/N\right] \\ - \left(\frac{N}{2} - s + \frac{1}{2}\right) \log\left[\left(\frac{N}{2} - s\right)/N\right] \end{aligned}$$

Riscrivo gli ultimi due logaritmi

$$\begin{aligned} \log\left[\left(\frac{N}{2} + s\right)/N\right] &= \log\left[\frac{1}{2}(1 + 2s/N)\right] \\ &= -\log 2 + \log(1 + 2s/N) \\ &\simeq -\log 2 + (2s/N) - (2s^2/N^2) + \dots \end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned} \log\left[\left(\frac{N}{2} - s\right)/N\right] \\ \simeq -\log 2 - (2s/N) - (2s^2/N^2) + \dots \end{aligned}$$

dove ho usato l'approssimazione

$$\log(1+x) = x - \frac{1}{2}x^2 + \dots$$

valida per $x \ll 1$.

Riarrangiando i vari termini ottengo

$$\begin{aligned} \log(w) &\simeq \frac{1}{2} \log[1/(2\pi N)] \\ - \left(\frac{N}{2} + s + \frac{1}{2}\right) &[-\log 2 + (2s/N) - (2s^2/N^2)] \\ - \left(\frac{N}{2} - s + \frac{1}{2}\right) &[-\log 2 - (2s/N) - (2s^2/N^2)] \end{aligned}$$

e quindi

$$\begin{aligned} \log(w) &\simeq \frac{1}{2} \log[1/(2\pi N)] \\ - N \left[-\log 2 - \frac{2s^2}{N^2}\right] \\ - 2s \frac{2s}{N} - \left(-\log 2 - \frac{2s^2}{N^2}\right) \\ &= \frac{1}{2} \log[1/(2\pi N)] + (N+1) \log 2 \\ + N \frac{2s^2}{N^2} - \frac{4s^2}{N} - \frac{2s^2}{N^2} \end{aligned}$$

Trascurando l'ultimo termine $\sim s^2/N^2$

$$\log(g) \simeq \frac{1}{2} \log[2/(\pi N)] + N \log 2 - 2s^2/N$$



[1] C. Kittel, H. Kroemer: *Thermal Physics*. W. H. Freeman & Co., New York (1980).



Giampaolo Co': Professore associato di Fisica Nucleare presso l'Università del Salento si occupa di teorie a molti corpi applicate allo studio della struttura dei nuclei atomici.

