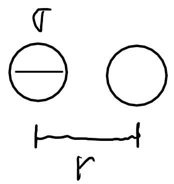
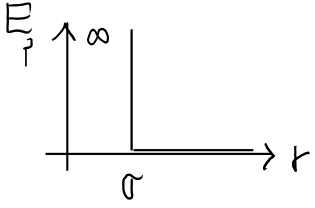
INTERPRETAZIONE MICRO DELL'ENTROPIA

Variabili di stato:

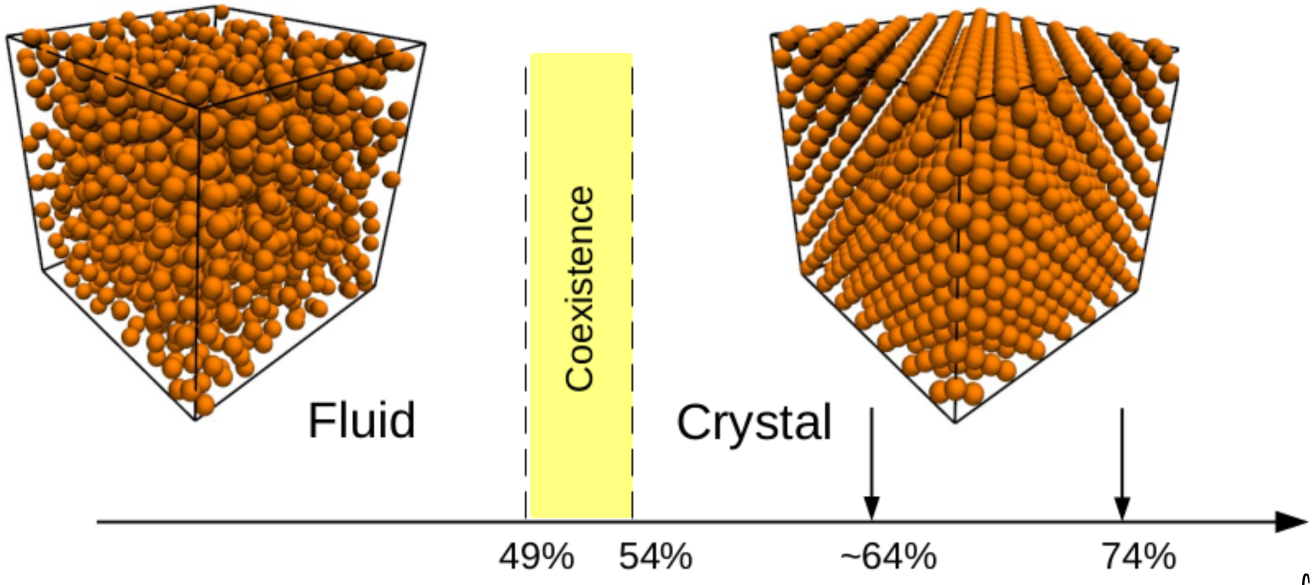
- P → urti delle particelle sulle pareti → forza media
- T → agitazione termica → energia cinetica micro $E_c^{(cm)}$ (sottratto quella del CM)
- U → energia totale micro → $E_c^{(cm)} + E_p^{(cm)} = U$
- S → ?

Sfere dure:





$$E_p(r) = \begin{cases} \infty & r<\sigma \\ 0 & r\geq\sigma \end{cases}$$



ϕ ~ densità

frazione di impaccamento

Dinamica molecolare → integrazione numerica delle eq. del moto delle particelle

Phase Transition for a Hard Sphere System

B. J. Alder and T. E. Wainwright
University of California Radiation Laboratory, Livermore, California

(Received August 12, 1957)

A CALCULATION of molecular dynamic motion has been designed principally to study the relaxations accompanying various nonequilibrium phenomena. The method consists of solving exactly (to the number of significant figures carried) the simultaneous classical equations of motion of several hundred particles by means of fast electronic computors. Some of the

Berni Alder '57

$S_{cristallo} > S_{fluido}$ ⇒ entropia non è sempre misura del disordine

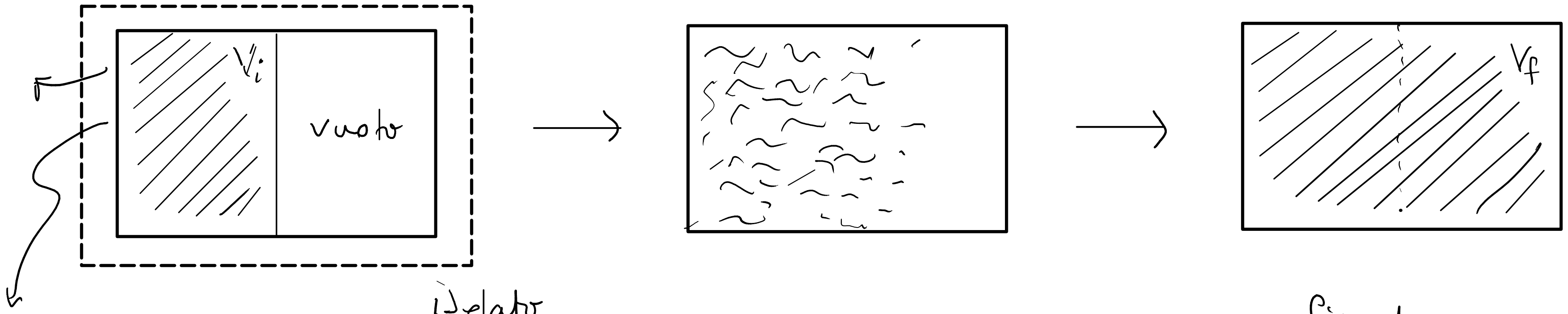
Stato		Realizzazione micro
U, V, N, P, T	$\longleftarrow$	$\{\vec{r}_1, \vec{r}_2, \ldots, \vec{v}_1, \vec{v}_2, \ldots\}$
[macro-stato]		[micro-stato]

Cit. Rovelli → sfocatura

→ S è legata al n. di realizzazioni micro compatibili con uno stato

Espansione libera → prototipo trasf. irreversibile

$V_f > V_i$



iniziale

finale

$$\delta W = -\underbrace{P_{est}}_{=0}\, dV$$

I pr.: $\Delta U = \underset{=0}{W} + \underset{=0}{Q} = 0 \Rightarrow \underline{U_f = U_i}$

$$dU = \delta W + \delta Q \Rightarrow \delta Q = dU - \delta W$$
$$= dU + P\,dV$$

II pr.: $\Delta S = \int_i^f dS = \int_i^f \frac{\delta Q}{T} = \int_i^f \frac{1}{T} dU + \int_i^f \frac{P}{T} dV = C_V \int_{U_i}^{U_f} \frac{dU}{U} + nR \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V}$

$dS = \frac{\delta Q}{T}$ $\underline{QS}$

g.p.
$U = C_V T$
$PV = nRT = Nk_B T$

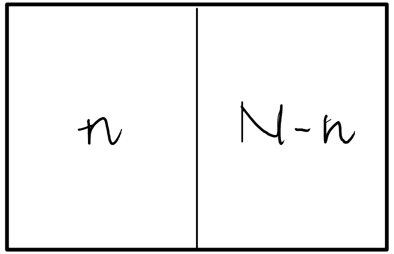
$$= \underbrace{C_V \ln \frac{U_f}{U_i}}_{=0} + nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

↳ $\underline{T_f = T_i}$ g.p.

$$\Delta S = N k_B \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) > 0 \Rightarrow \underline{\text{irrev.}}$$

$V_f = 2V_i$ $\quad \Delta S = N k_B \ln 2$

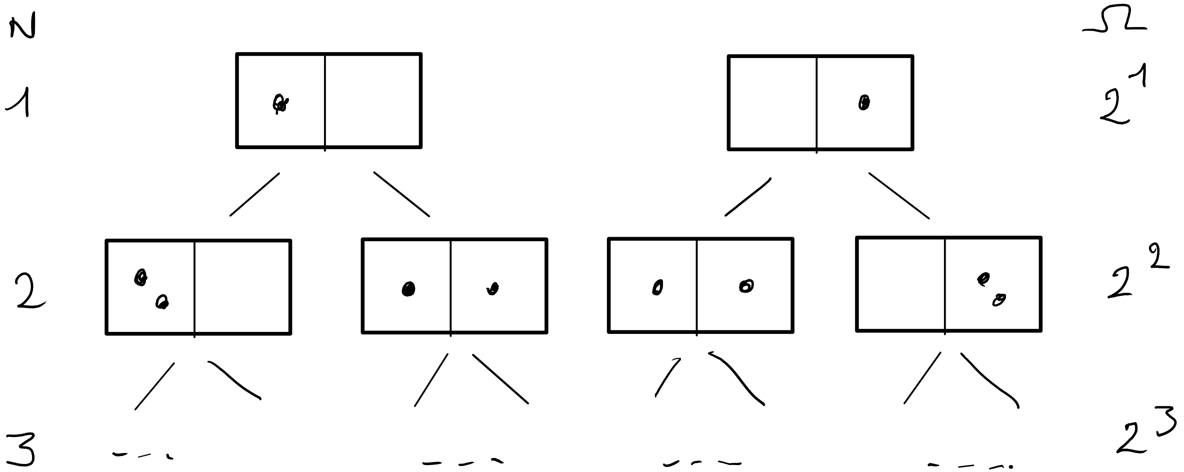
Modello: discretizzo posizione particelle a sx a dx (ignoro velocità)



n. totale di realizzazioni microscopiche

$$\Omega = 2^N$$

Stato → n



Arrangiamenti

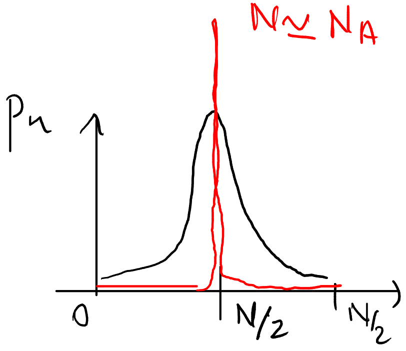
Combinazioni → non tengo conto dell'ordine

$$\frac{N!}{(N-n)!} \rightarrow \frac{N!}{(N-n)!\,n!} \equiv C^N_n = \binom{N}{n}$$

N. realizzazioni micro

$$w_n = \binom{N}{n} \qquad \left[\text{Nota: } \sum_{n=0}^{N} \binom{N}{n} = 2^N = \Omega \right]$$

Prob. di uno stato n (realizzazioni equiprobabili)



$$p_n = \frac{w_n}{\Omega}$$

Es: $N=4$ $p_0 = p_4 = 0.0625$, $p_1 = p_3 = 0.25$, $p_2 = 0.375$

$N=12$: $W_0=1$, $W_6=924$, $\Omega=4096$ $\rightarrow$ $p_0=p_{12}=2\times10^{-4}$ $\quad p_6=0.22$

$N\approx N_A$: $P_0=P_{N_A}=\frac{1}{2^{N_A}}=2^{-10^{23}}\approx 10^{-10^{22}}$ $\rightarrow$ origine irreversibilità!

Entropia di Boltzmann (realizzazioni micro equi-probabili) $\rightarrow$ isolato

$S_n \sim \ln W_n$ $\quad$ log del n. di realizzazioni micro

$$\boxed{S \equiv K_B \ln W}$$

$\rightarrow$ ln per coerenza con l'estensività di S

$\uparrow$ costante di Boltzmann

$\boxed{1}\boxed{2} \longrightarrow W_1 \cdot W_2 \qquad S = S_1 + S_2$

$W_1 \quad W_2$

II pr: equilibrio corrisponde allo stato più probabile $\rightarrow$ massimizza W

S $\rightarrow$ misura della nostra ignoranza o incertezza circa lo stato microscopico del sistema

Es. espansione libera $W_i = N \rightarrow W_f = \frac{N}{2}$ $\qquad$ Appross. di Stirling: $\ln N! \approx N\ln N - N$

$$\Delta S = S_f - S_i = K_B \ln W_f - K_B \ln W_i = K_B \ln\left[\frac{N!}{(N/2!)^2}\right] - K_B \underbrace{\ln 1}_{=0} = K_B \ln N! - 2K_B \ln\left(\frac{N}{2}\right)!$$

$$\approx NK_B \ln N - NK_B - 2K_B \frac{N}{2}\ln\frac{N}{2} + NK_B = NK_B \cancel{\ln N} - NK_B \cancel{\ln} N + NK_B \ln 2 = \underline{Nk\ln 2} \quad \square$$