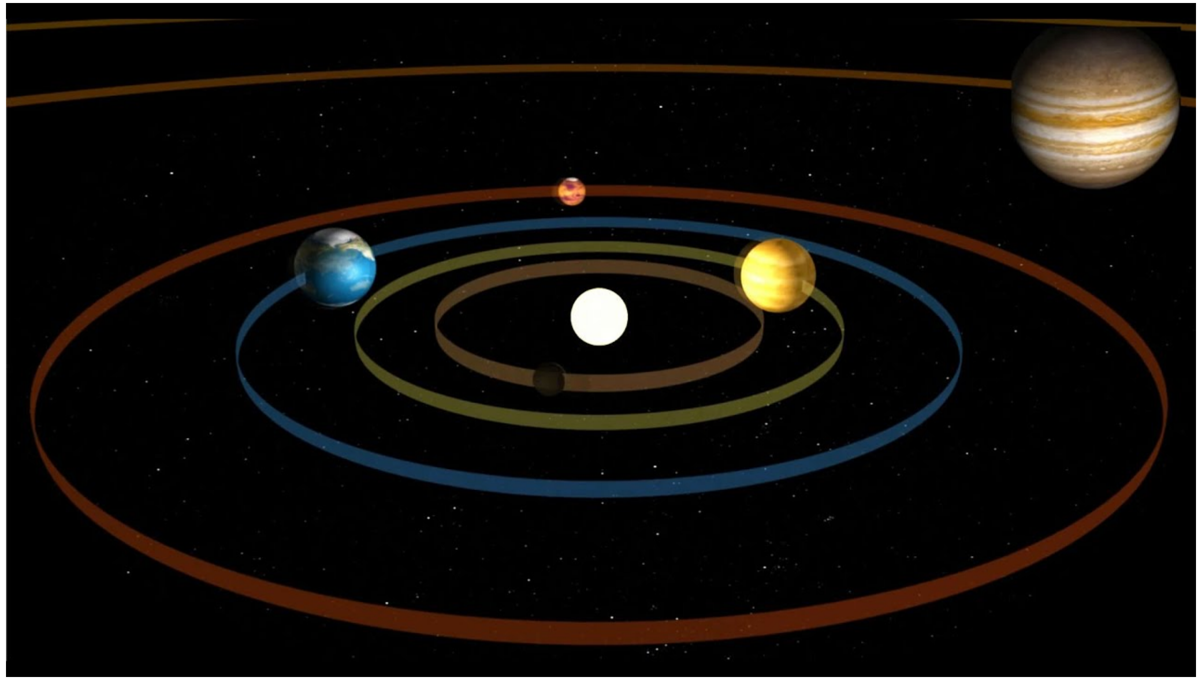
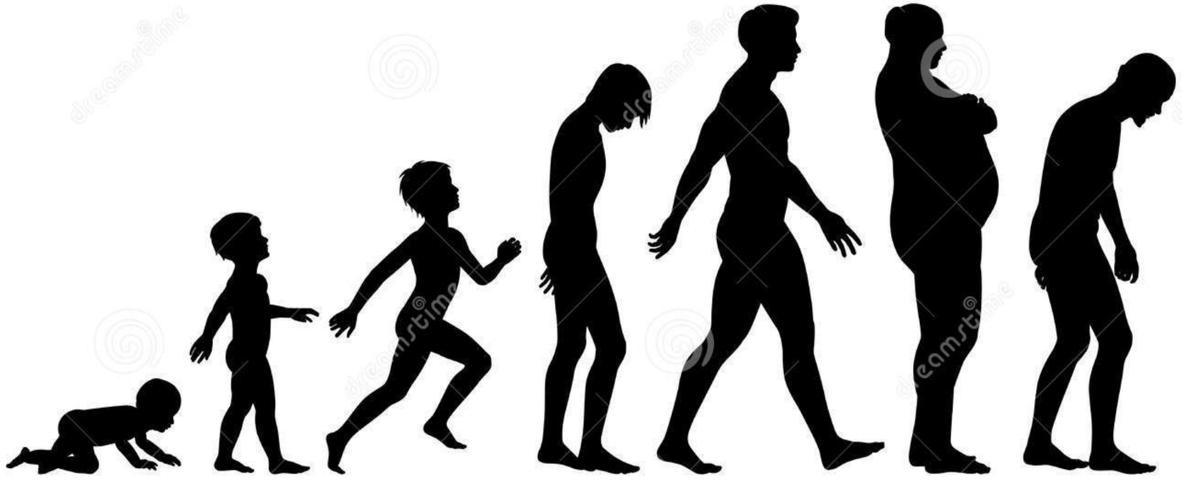
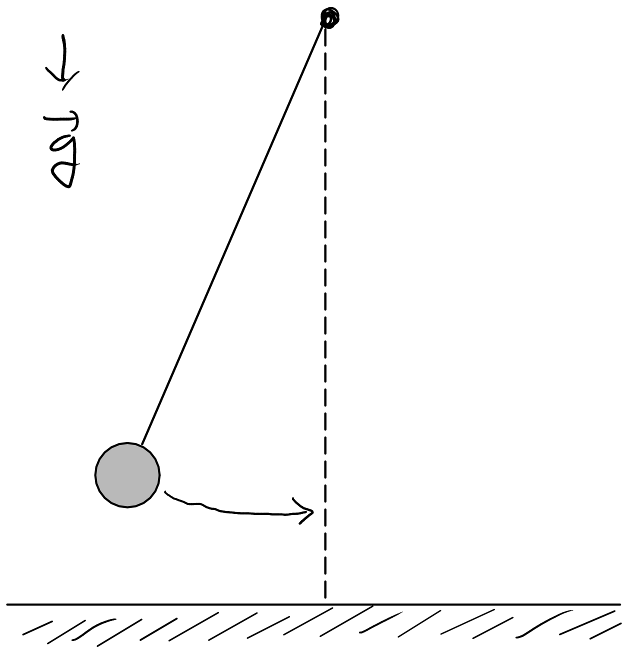
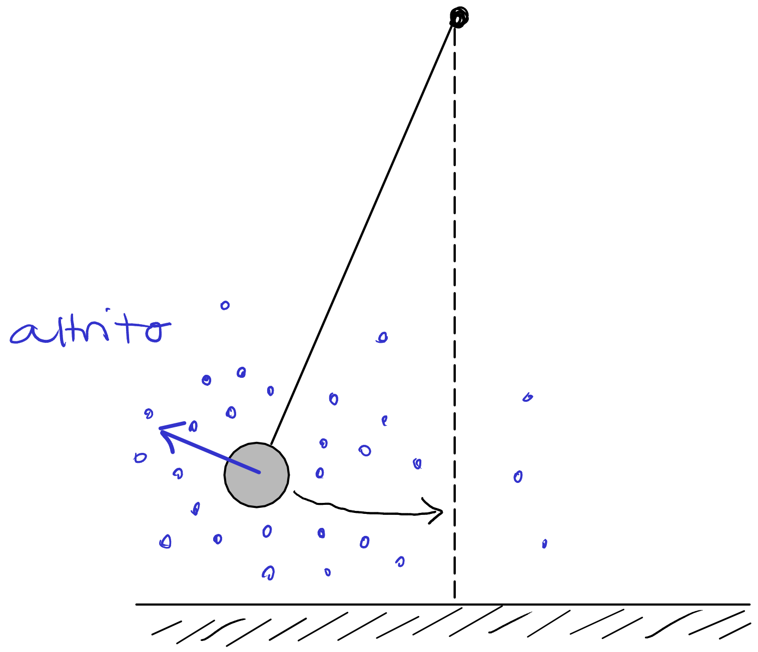
II PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA





Reversibilità e irreversibilità in dinamica newtoniana





oscillatore armonico

$$\frac{d^2x}{dt^2} = -kx$$

$$t \to t' = -t \qquad \frac{d}{dt} \to \frac{d}{dt'} = -\frac{d}{dt}$$

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{dx}{dt}\right) = \frac{d^2x}{dt'^2} = -kx$$

attrito viscoso

$$\frac{d^2x}{dt^2} = -kx - \eta \frac{dx}{dt}$$

$$t \to t' = -t$$

$$\frac{d^2x}{dt'^2} = -kx + \eta \frac{dx}{dt'}$$

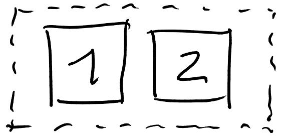
Reversibilità e irreversibilità in termodinamica

$$dU = \delta Q + \delta W$$

ENTROPIA

A scuola mi avevano detto che è l'energia che fa girare il mondo. Ma c'è qualcosa che non torna. L'energia si conserva. Se si conserva, che bisogno abbiamo di procurarcene di nuova? Perchè non usiamo sempre la stessa? Non è di energia che abbiamo bisogno, è di bassa entropia. Senza bassa entropia, l'energia si diluirebbe in un calore uniforme e il mondo andrebbe al suo stato d'equilibrio, dove non c'è distinzione tra passato e futuro. ["L'ordine del tempo", C. Rovelli, p.137]

Alla ricerca dell'entropia ...



solidi

$dV_1 = 0$
$dV_2 = 0$

isolato

$$dU_{\{1,2\}} = dU_1 + dU_2 = 0 \qquad \text{(isolato)}$$

$$\delta Q_1 + \delta Q_2 = 0$$

$$\delta Q_2 = -\delta Q_1$$

$$\left.\begin{array}{lll} T_1 > T_2 : & \delta Q_1 < 0 & \delta Q_2 > 0 \\ T_1 < T_2 : & \delta Q_1 > 0 & \delta Q_2 < 0 \end{array}\right\} \text{spontanee}$$

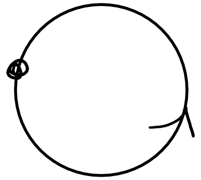
Sadi Carnot
~ 1820

$$\frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2} = \delta Q_1 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$T_1 > T_2$: > 0

$T_1 < T_2$: > 0

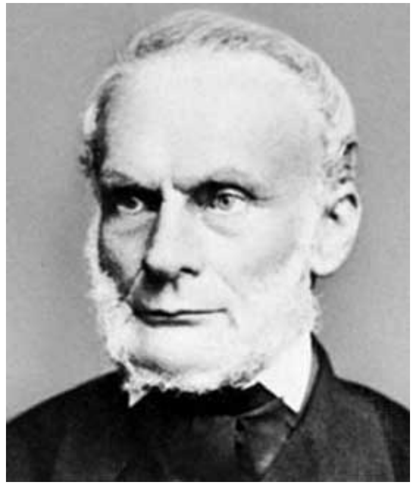
$i = f$



$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \Rightarrow \frac{\delta Q}{T}$$ è esatto ed è il differenziale di una variabile di stato

$\Downarrow$

ENTROPIA



Rudolph Clausius
~ 1850 – 1860

Secondo principio: ogni sistema macroscopico è caratterizzato da una variabile di stato, S, detta entropia, additiva ed estensiva tale che

$$dS \geq 0$$

se il sistema è isolato.

Motto: entropia dell'universo non diminuisce.

Trasf. da i a f: $\Delta S = \int_i^f dS$

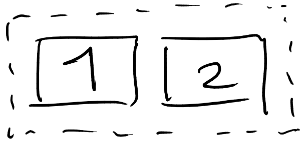
Espressione del differenziale di S per una trasf. QS: $dS = \frac{\delta Q}{T}$ SI: $\frac{J}{K}$

Additiva: $S_{\{1,2\}} = S_1 + S_2$ $dS_{\{1,2\}} = dS_1 + dS_2$

Estensiva: $N \to N' = \lambda N$, $V \to V' = \lambda V$ $(N/V = \text{cost}) \Rightarrow S \to S' = \lambda S$ $\lambda \in \mathbb{R}$

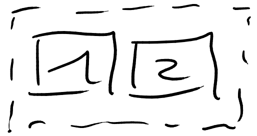
Isolato: $dS \geq 0$

Equilibrio: $dS = 0$ isolato



$$dS_{tot} = dS_1 + dS_2 \overset{V=\text{cost},\ QS}{=} \frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2} = \delta Q_1 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = 0 \Rightarrow T_1 = T_2$$

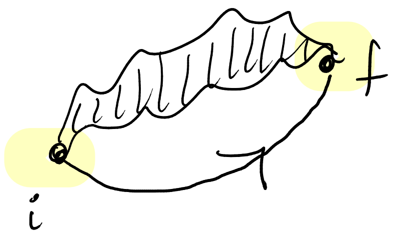
Trasformazione irreversibile: $dS > 0$ isolato



$$dS_{tot} = \delta Q_1 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) > 0$$

$T_1 > T_2 \Rightarrow \delta Q_1 < 0$ $\quad$ $T_1 < T_2 \Rightarrow \delta Q_2 > 0$

Trasformazione reversibile: $dS = 0$ isolato



$$\Delta S = \int_i^f dS \rightarrow S \text{ è variabile di stato}$$

↑

QS immaginaria

Equazione fondamentale

$S = S(U, V, N)$ $\rightarrow$ eq. fondamentale per il sistema

$$\begin{cases} dU = \delta W + \delta Q = -P\,dV + \delta Q \\ dS = \dfrac{\delta Q}{T} \Rightarrow \delta Q = T\,dS \end{cases}$$

(QS) + $N = \text{cost}$

$$\Rightarrow \boxed{dU = -P\,dV + T\,dS}$$

$$T\,dS = dU + P\,dV$$

$$\boxed{dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV}$$

eq. fond. in forma differenziale

$\downarrow$ $\downarrow$

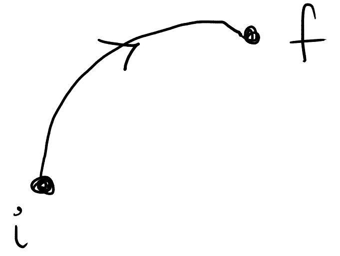
equazioni di stato

Es.: **eq. fondamentale di un gas perfetto**

g.p. $\quad N = \text{cost} \quad$ QS

$$dS = \frac{1}{T}\,dU + \frac{P}{T}\,dV$$

$$\begin{cases} PV = N k_B T \quad \rightarrow \quad \dfrac{P}{T} = \dfrac{N k_B}{V} & (1) \\[2ex] U = C_V T \quad \rightarrow \quad \dfrac{1}{T} = \dfrac{C_V}{U} & (2) \end{cases}$$



$$dS = C_V \frac{dU}{U} + N k_B \frac{dV}{V}$$

$$\Delta S = S_f - S_i = \int_i^f dS = \int_i^f C_V \frac{dU}{U} + \int_i^f N k_B \frac{dV}{V} = C_V \int_{U_i}^{U_f} \frac{dU}{U} + N k_B \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V}$$

$$S_f = S_i + C_V \ln \frac{U_f}{U_i} + N k_B \ln \frac{V_f}{V_i}$$

$$S = S_0 + C_V \ln U + N k_B \ln V$$

I principio

$dU = 0$

isolato

II principio

$dS \geq 0$

$dU = \delta W + \delta Q$ non isolato $dS = \frac{\delta Q}{T}$ (QS)

III principio

$\lim_{T \to 0} S = \text{cost}$

Richiami sulle trasformazioni termodinamiche

$dS \geq 0$ isolato

Trasf. ciclica : $i = f$ (stato)

Trasf. quasi-statica : successione di stati di equilibrio del sistema

Trasf. reversibile : isolato $dS = 0$ ($S = \text{cost}$)

Trasf. irreversibile : isolato $dS > 0$ (S aumenta)

Es.:

1) Una trasformazione ciclica è reversibile?

ciclica $\not\Rightarrow$ reversibile

2) Una trasformazione quasi-statica è reversibile?

QS $\not\Rightarrow$ reversibile

3) Una trasformazione adiabatica è reversibile?

$\delta Q = 0 \not\Rightarrow$ reversibile

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

1), 2), 3): NON NECESSARIAMENTE

MACCHINE TERMICHE

- motori : riceve calore $\Rightarrow$ produce lavoro meccanico
- frigoriferi, pompe di calore : riceve lavoro meccanico $\Rightarrow$ scambia calore

Macchina termica : sistema in cui una sostanza compie una trasformazione ciclica scambiando calore e lavoro con uno o più sistemi esterni ad essa

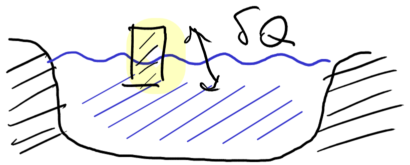
- mono-fase
- bi-fase

- chiuso
- aperto

- mono-termiche
- bi-termiche

- sostanza
- dispositivo meccanico
- sorgente di calore

serbatoio di energia → termostato



es. lago
T=cost

es. atmosfera
T= cost

$$\delta Q + \delta Q_t = 0$$

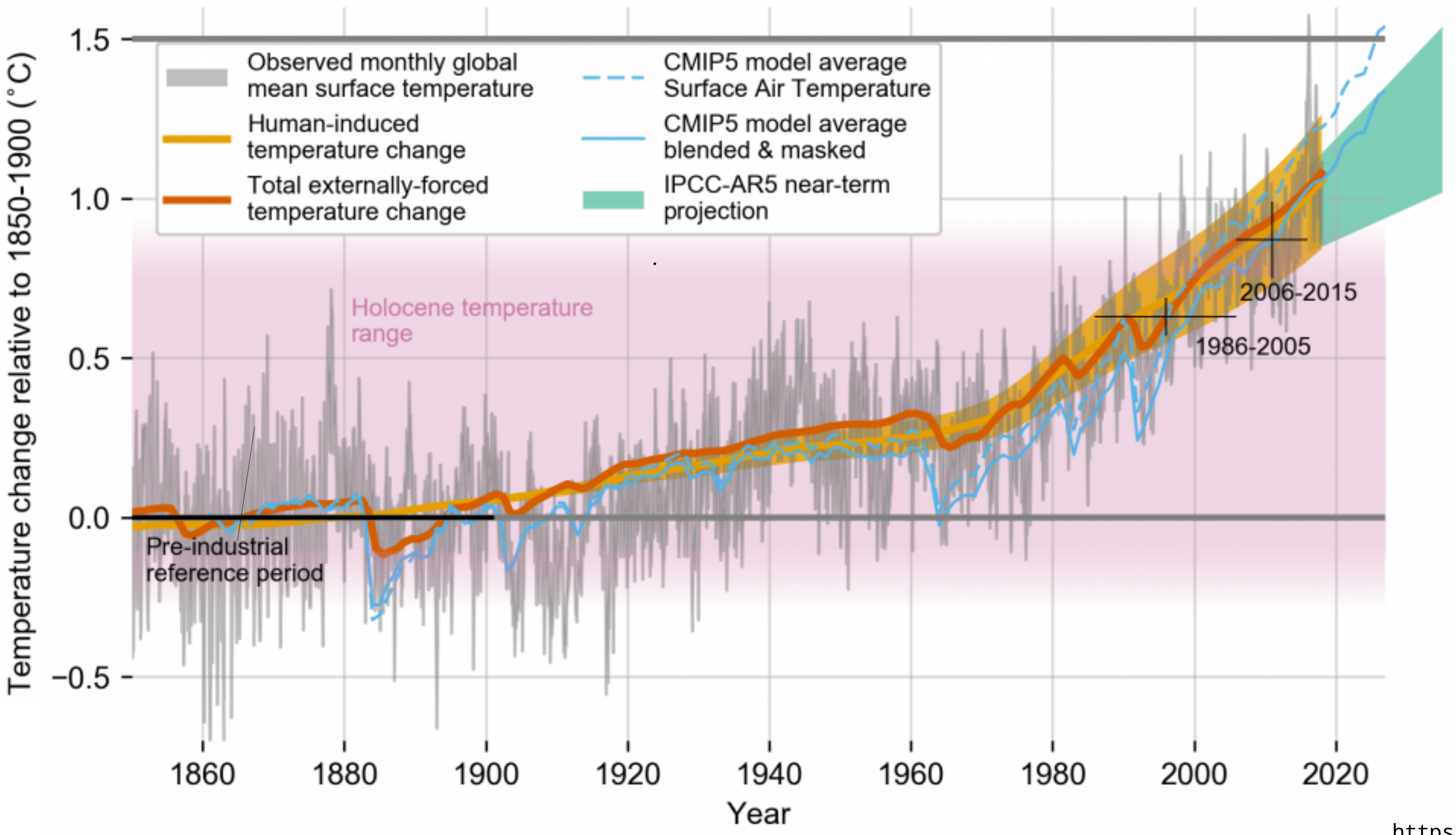
$$\delta Q + C_t \, dT_t = 0$$

$$dT_t = -\frac{\delta Q}{C_t} \to 0 \qquad C_t \to \infty$$

termostato : $C = \infty$

$\Downarrow$

QS

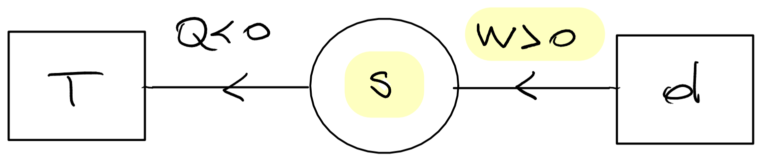


ipcc

https://www.ipcc.ch/

Macchine mono-termiche : perchè sono inutili ?

Sostanza scambia Q, W in contatto con un solo termostato



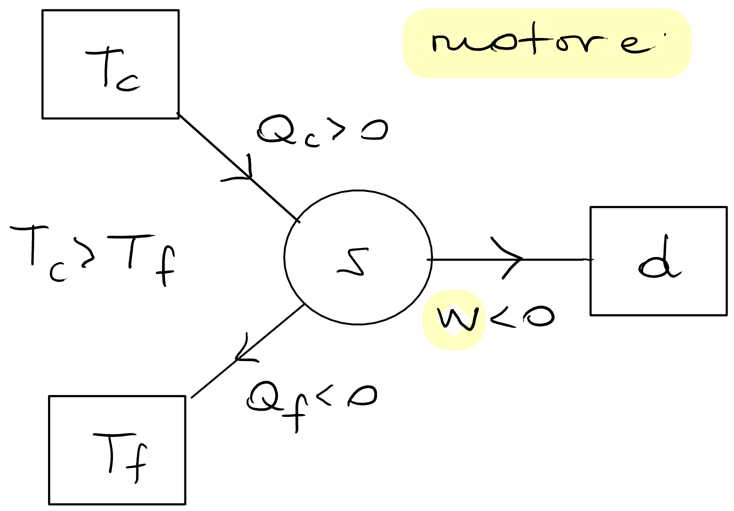
termostato sostanza dispositivo

non può essere un motore!

$$\begin{cases} \Delta U = Q + W = 0 & (\text{ciclo}) \Rightarrow Q = -W \\ \underbrace{\Delta S}_{=0} + \Delta S_t + \underbrace{\Delta S_d}_{=0} \geq 0 & (\text{II pr.}) \end{cases}$$

$$\Delta S_t = \int \frac{\delta Q_t}{T} = \frac{1}{T} Q_t = -\frac{Q}{T} = \frac{W}{T} \geq 0$$

Macchine bi-termiche



motore

Es: macchina a vapore
sostanza : H_2O
termostato caldo : caldaia
termostato freddo : ambiente esterno

Efficienza motore

$$e = \frac{\text{utile}}{\text{speso}} \qquad e = -\frac{W}{Q_c} > 0$$

Es.: motore $Q_c = 2\,kJ$ per ciclo e $Q_f = -1.5\,kJ$. $e = ?$ $W = ?$

$$\Delta U = Q_c + Q_f + W = 0 \quad \text{ciclo}$$

$$W = -Q_c - Q_f = -2\,kJ + 1.5\,kJ = -0.5\,kJ < 0$$

$$e = -\frac{W}{Q_c} = \frac{Q_c + Q_f}{Q_c} = 1 + \frac{Q_f}{Q_c} = 1 - \frac{1.5\,kJ}{2\,kJ} = 0.25 = 25\,\%$$

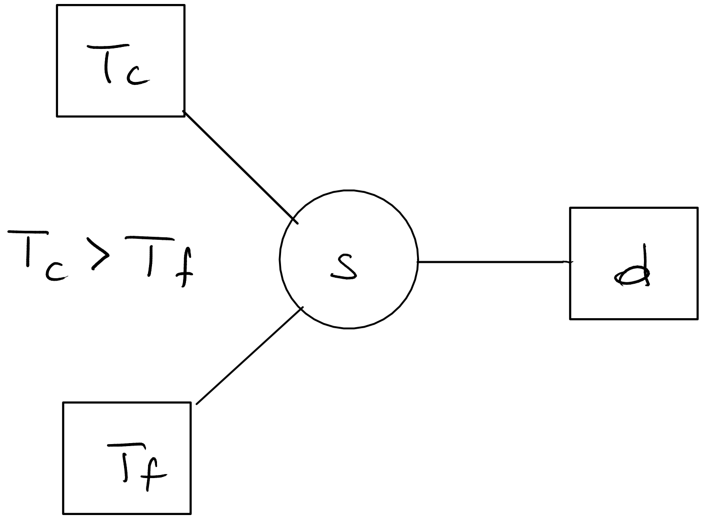
Motore: $e = 1 + \frac{Q_f}{Q_c} \leq 1$

Potenza : durata ciclo Δt

$$P = -\frac{W}{\Delta t} \qquad SI: \frac{J}{s} = W \quad [\text{Watt}]$$

Disuguaglianza di Clausius

Sostanza che scambia Q_c, Q_f, W su un ciclo.



$$\begin{cases} \Delta U = Q_c + Q_f + W = 0 & \text{(ciclo)} \\ \underbrace{\Delta S}_{=0} + \Delta S_{tc} + \Delta S_{tf} + \underbrace{\Delta S_d}_{=0} \geq 0 & \text{(II pr.)} \end{cases}$$

$$\Delta S_{tc} = \int \frac{\delta Q_{tc}}{T_c} = \frac{1}{T_c} Q_{tc} = -\frac{Q_c}{T_c} \qquad \Delta S_{tf} = -\frac{Q_f}{T_f}$$

$$-\frac{Q_c}{T_c} - \frac{Q_f}{T_f} \geq 0 \qquad \frac{Q_f}{T_f} + \frac{Q_c}{T_c} \leq 0 \qquad \square$$

Efficienza motore:

$$e = -\frac{W}{Q_c} = \frac{Q_c + Q_f}{Q_c} = 1 + \frac{Q_f}{Q_c} \leq 1 - \frac{T_f}{T_c} \qquad e_{max} = 1 - \frac{T_f}{T_c} \text{ trasformazioni reversibili}$$

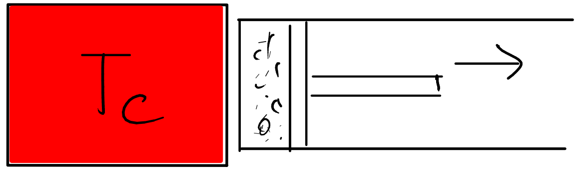
$$\frac{Q_f}{T_f} \leq -\frac{Q_c}{T_c} \rightarrow \frac{Q_f}{Q_c} \leq -\frac{T_f}{T_c}$$

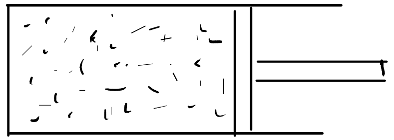
⚠ Kelvin

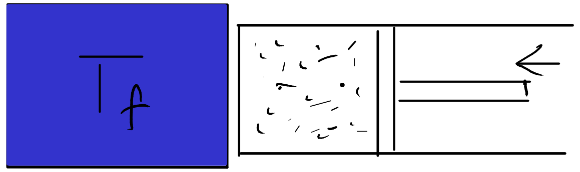
Ciclo di Carnot

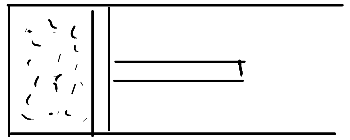
Macchina bi-termica, $e = e_{max}$, trasf. reversibili $A \to B \to C \to D \to A$

Sostanza = gas

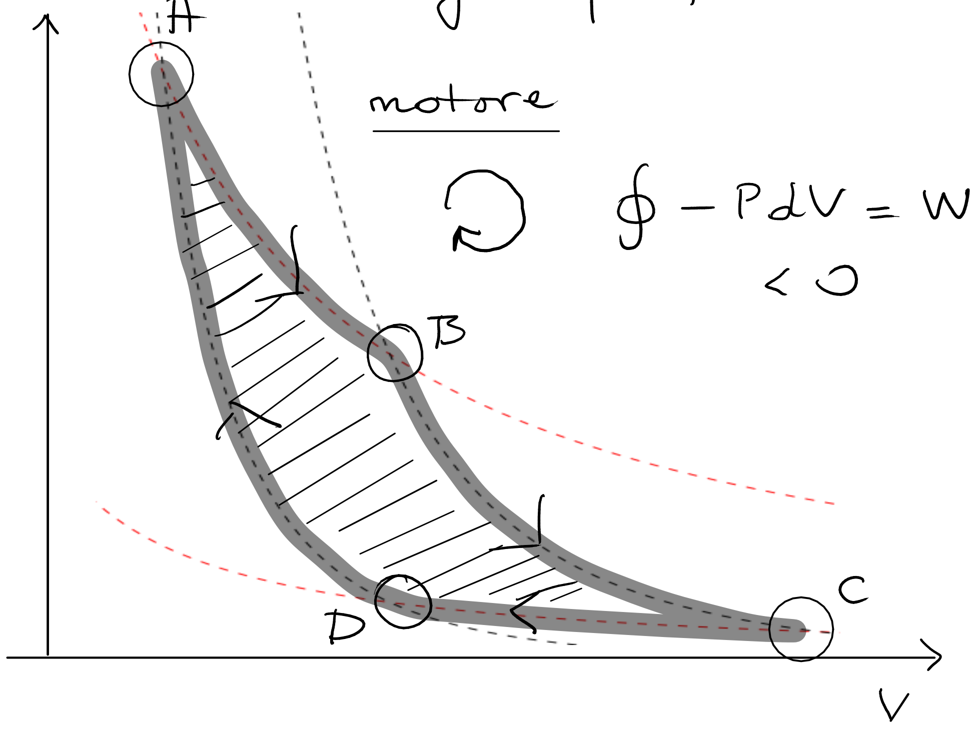
$A \to B$  espansione isoterma $Q_{AB} > 0$ $W_{AB} < 0$ $[Q_c]$

$B \to C$  espansione adiabatica $Q_{BC} = 0$ $W_{BC} < 0$

$C \to D$  compressione isoterma $Q_{CD} < 0$ $W_{CD} > 0$ $[Q_f]$

$D \to A$  compressione adiabatica $Q_{DA} = 0$ $W_{CD} > 0$

gas perfetto



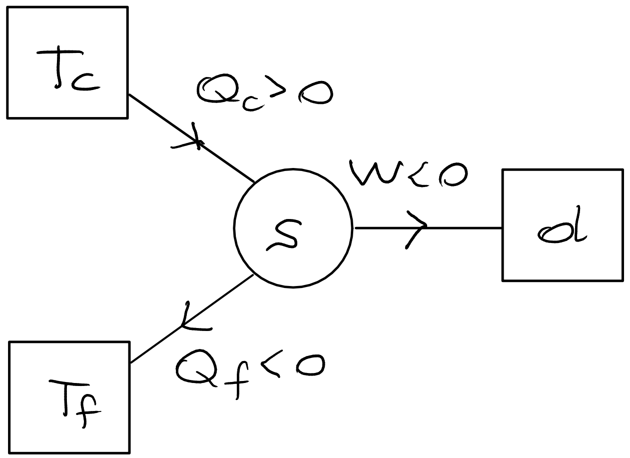
$\oint -PdV = W < 0$

- isoterma : $P = \frac{nRT}{V} \sim \frac{1}{V}$

$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{C_v + nR}{C_v} = 1 + \frac{nR}{C_v} > 1$

- adiabatica + QS : $PV^{\gamma} = cost \Rightarrow P \sim \frac{1}{V^{\gamma}}$

motore



efficienza

$$e = -\frac{W}{Q_c} \leq 1 - \frac{T_f}{T_c}$$

↑

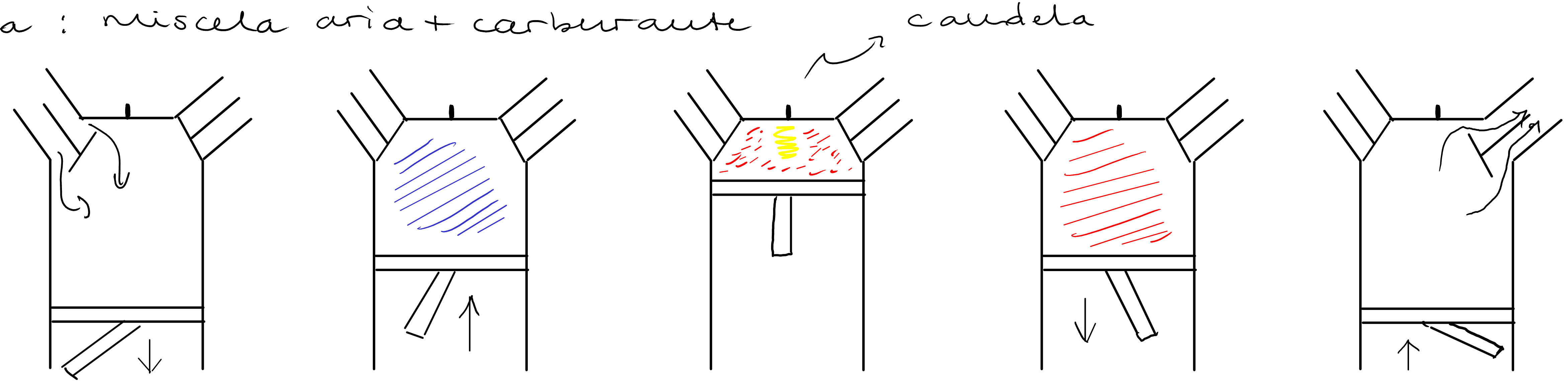
II pr.

Es.: $T_f = 300\,K$ $T_c = 600\,K$ $e_{max} = 50\%$

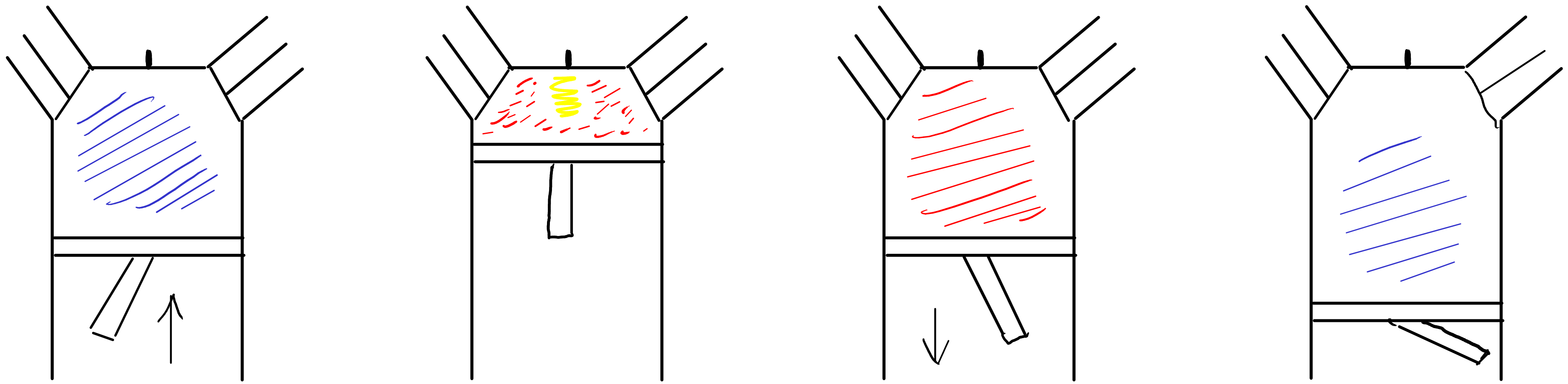
$T_c = 1200\,K$ $e_{max} = 75\%$

Motore a combustione: ciclo di otto

Sostanza: miscela aria + carburante



$0 \to 1$ aspirazione | $1 \to 2$ compressione | $2 \to 3$ esplosione | $3 \to 4$ espansione | $4 \to 0$ scarico



$1 \to 2$ | $2 \to 3$ | $3 \to 4$ | $4 \to 1$

chiuso

Modello del ciclo di otto

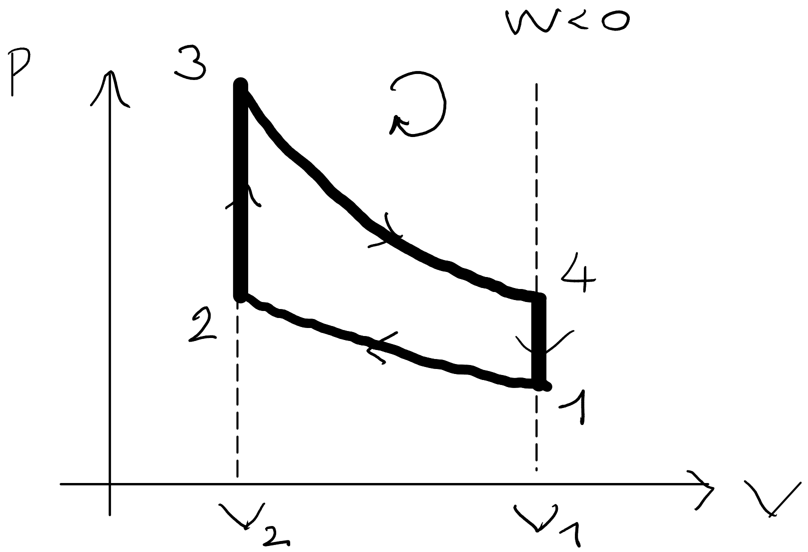
$\begin{cases} \text{sostanza = gas perfetto biatomico} \\ \text{sistema chiuso} \\ \text{trasformazioni QS} \end{cases}$ $\qquad \gamma = \frac{c_p}{c_v} = \frac{7}{5} = 1.4$

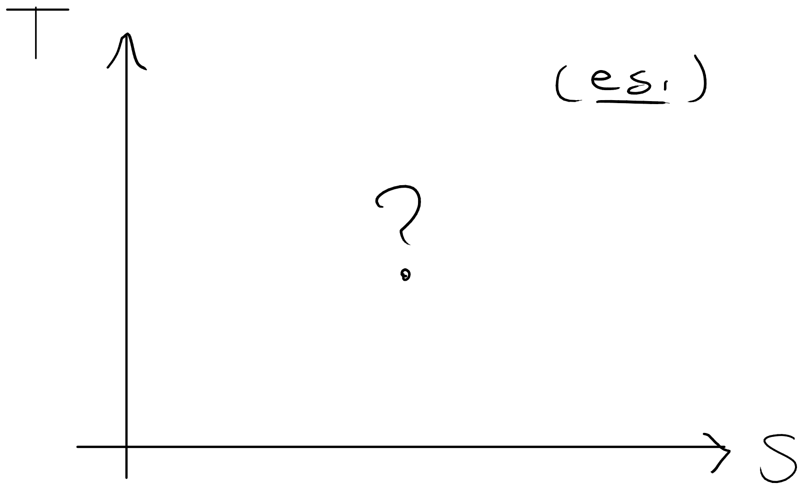
$1 \to 2$: compressione adiabatica : $Q_{12} = 0$

$2 \to 3$: riscaldamento iscoro : $Q_{23} = Q_c$

$3 \to 4$: espansione adiabatica : $Q_{34} = 0$

$4 \to 1$: raffreddamento iscoro : $Q_{41} = Q_f$





$PV^\gamma = \text{cost}$ (g.p., $\delta Q = 0$, QS)

$P \sim \frac{1}{V^\gamma}$

$S = S(U, V)$ g.p.

rapporto di compressione :

$x = V_1 / V_2 > 1$

$$Q_{23} = \int_2^3 \delta Q = \int_{T_2}^{T_3} C_v \, dT = C_v (T_3 - T_2) = Q_c \qquad P V^{\gamma} = \text{cost} \qquad P \sim \frac{T}{V}$$

$$Q_{41} = \int_4^1 \delta Q = \dots = C_v (T_1 - T_4) = Q_f \qquad T V^{\gamma - 1} = \text{cost}$$

Efficienza

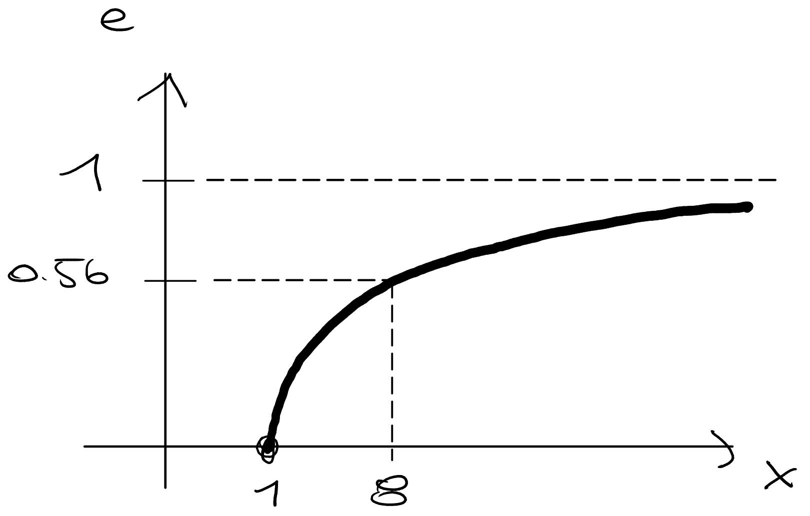
$$e = \frac{-W}{Q_c} = \frac{Q_c + Q_f}{Q_c} = 1 + \frac{Q_f}{Q_c} = 1 + \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} = 1 + \frac{T_1 - T_4}{T_4 x^{\gamma-1} - T_1 x^{\gamma-1}} =$$

$$W + Q_c + Q_f = 0$$

$$-W = Q_c + Q_f$$

$$= 1 - \frac{(T_4 - T_1)}{(T_4 - T_1) x^{\gamma-1}} = 1 - \frac{1}{x^{\gamma-1}} \qquad \square$$

$$\begin{cases} T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} \Rightarrow T_2 = T_1 \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} = T_1 x^{\gamma-1} \\ T_3 V_3^{\gamma-1} = T_4 V_4^{\gamma-1} \Rightarrow T_3 = T_4 \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} = T_4 x^{\gamma-1} \end{cases}$$

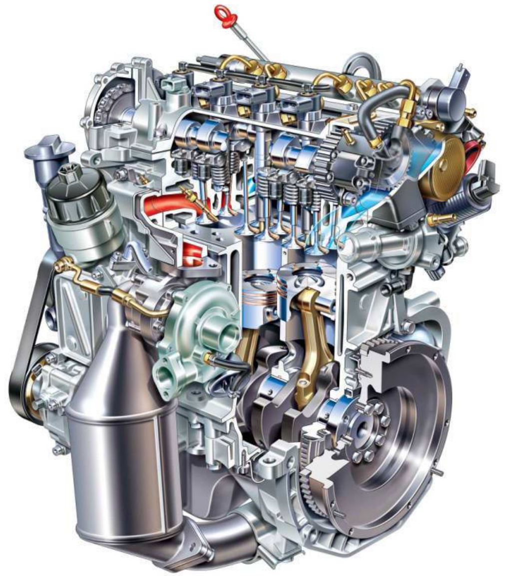


$$e = 1 - \frac{1}{x^{\alpha}} \qquad \alpha = 0.4$$

$$x = 8 \Rightarrow e = 1 - \frac{1}{8^{0.4}}$$

MOTORI

Macchina a vapore



Motore a combustione

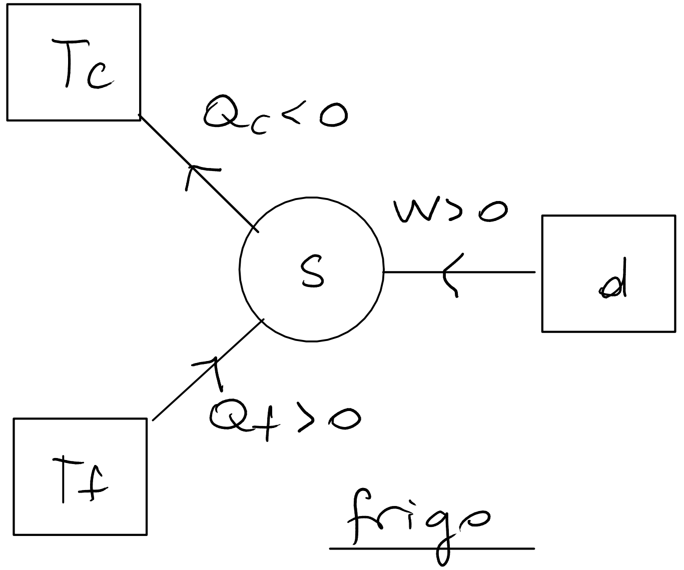
FRIGORIFERI / POMPE DI CALORE

Climatizzatore

Frigorifero

Pompa di calore

Frigorifero



- Sostanza : fluido
- dispositivo : compressore
- sorgente di calore fredda da raffreddare : interno
- sorgente di calore calda : ambiente esterno

→ termostati $T_c > T_f$

Efficienza

$$e = \frac{\text{utile}}{\text{spese}} = \frac{Q_f}{W} = -\frac{Q_f}{Q_f + Q_c} = -\frac{1}{1+\frac{Q_c}{Q_f}}$$

$Q_c < 0$
$Q_f > 0$

$W + Q_f + Q_c = 0$

$W = -Q_f - Q_c$

Disuguaglianza di Clausius :

$$\frac{Q_f}{T_f} + \frac{Q_c}{T_c} \leq 0$$

$$\frac{Q_c}{T_c} \leq -\frac{Q_f}{T_f} \rightarrow \frac{Q_c}{Q_f} \leq -\frac{T_c}{T_f} \rightarrow \frac{Q_c}{Q_f} = -\frac{T_c}{T_f} - \varepsilon \qquad \varepsilon > 0$$

$$e = -\frac{1}{1+\frac{Q_c}{Q_f}} = -\frac{1}{1-\frac{T_c}{T_f}-\varepsilon} = \frac{1}{\frac{T_c}{T_f}-1+\varepsilon} \leq \frac{1}{\frac{T_c}{T_f}-1}$$

$$e_{max} = \frac{1}{\frac{T_c}{T_f}-1}$$

Es.: $T_f = -5°C = 268\ K$

$T_c = 50°C = 323\ K$ $\Rightarrow$ $e_{max} = \dfrac{1}{\frac{323}{268}-1} = 4{,}9$

Rendimento : $\dfrac{e}{e_{max}} \leq 100\%$

Bilancio energetico : $Q_c + Q_f + W = 0$ $\quad Q_c = -Q_f - W$

$$-Q_c = Q_f + W > Q_f$$

$\downarrow$

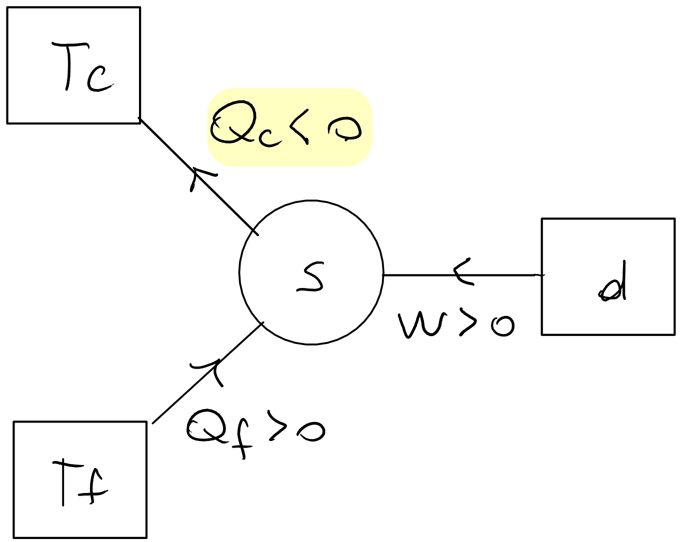
calore ceduto all'ambiente

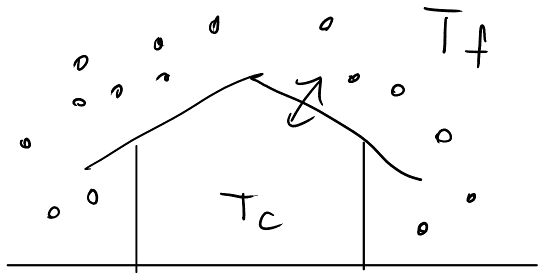
$$-Q_c > Q_f$$

Il calore ceduto all'ambiente esterno è maggiore (in valore assoluto) di quello estratto dalla sorgente fredda (es. interno casa)

$\Rightarrow$ ad ogni ciclo, riscaldiamo l'ambiente!

Pompa di calore





Efficienza:

$$e = \frac{\text{utile}}{\text{speso}} = \frac{-Q_c}{W} = \frac{-Q_c}{-Q_c - Q_f} = \frac{1}{1 + \frac{Q_f}{Q_c}}$$

$$\le \dots = \frac{1}{1 - \frac{T_f}{T_c}} \qquad \square$$

(es.)

Es: frigo, $P = 200\,W$ potenza, $T_f = -5°C$, $T_c = 50°C$

$$P = \frac{W}{\Delta t}$$

Calore latente di cristallizzazione: $L = 320\ J/g$

Durata di un ciclo: Δt -

Trasformazioni reversibili: $e = e_{max}$

Determina la massa di ghiaccio prodotta per unità di tempo a partire da H_2O a $0°C$

- II Newton

ERRORE

$$\Sigma|\vec{F}| = m \cdot a \qquad \not\parallel \quad \times$$

$$\Sigma \vec{F} = m\vec{a}$$

$$|\Sigma \vec{F}| = m|\vec{a}|$$

$$\Sigma |\vec{F}| = ma$$

o che

$$\cancel{\left(\Sigma|\vec{F}| = m \cdot \vec{a}\right)}$$ ho

- UNITÀ DI MISURA :

$$M = \frac{|\vec{g}||\vec{r}|^2}{G} = \frac{(9.81 \frac{m}{s^2})(6 \times 10^6)^2 m}{6.674 \times 10^{-11} \ N m^2/kg^2} = 5.29 \times 10^{24} \approx 10^{25} \quad \times$$

UNITÀ DI MISURA

$$M \approx 10^{25}$$

• Vettori – scalari :

ERRORE

$$\vec{v}_1 = \frac{\rho_b \cdot V_b \cdot g}{\xi}$$

$$\vec{v} = \frac{\rho_b V_b g}{\xi}$$

$$-kx = m \cdot \vec{a} \rightarrow \frac{d^2x}{dt^2} = -\frac{k}{m}x$$

non puoi uguagliare un vettore e uno scalare x diagramma

$$-kx = m\vec{a}$$

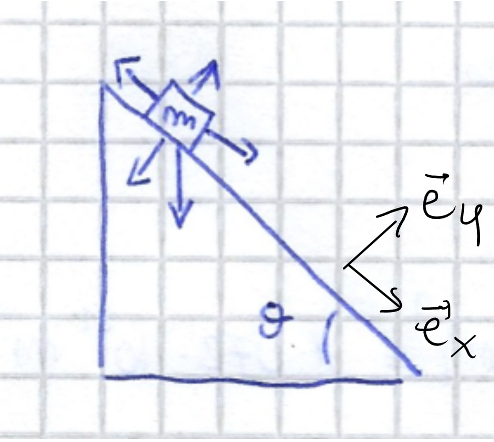
$$\frac{\vec{F}_d}{\vec{N}} \leq \mu_s$$

che cosa è il rapporto tra 2 vettori ??

$$\mu_s = \frac{\vec{F}_a}{\vec{N}}$$

$$|\vec{F}_a| \leq \mu_s |\vec{N}|$$

- Definire e usare base $\vec{e}_x$, $\vec{e}_y$ per esprimere i vettori



diag. corpo libero

N

Fa ⟵ ⟶ $mg\,\text{sen}\,\vartheta$

$mg\cos\vartheta$

II Newton

segno?

$\Sigma_x : \; mg\,\text{sen}\,\vartheta + Fa = m \cdot a$

segno?

$\Sigma_y : -mg\cos\vartheta + N = 0$

- Ipotesi ⇒ conclusioni

sapendo che $\frac{d^2x}{dt^2} = -\frac{k}{m}\,x$

da cosa?

delle x e delle y → da che cosa?

Noto che $\vec{n} = mg\cos\vartheta$; $\vec{f}_s = mg\,\text{sen}\,\vartheta$

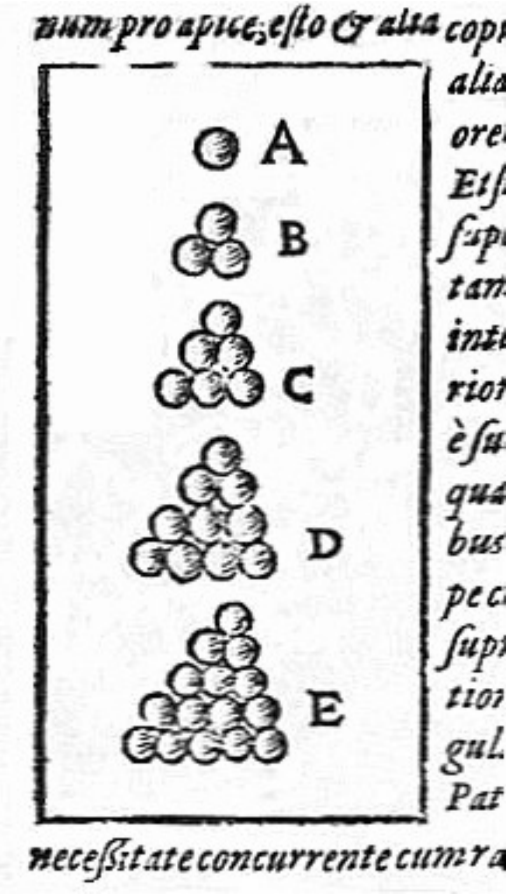
forza normale ; forza di attrito statico

g

Devi partire da $\Sigma\vec{F} = m\vec{a} = \vec{0}$

So che affinché il blocco sia "fermo"

ϑ



Keplero 1611

Congettura di Keplero

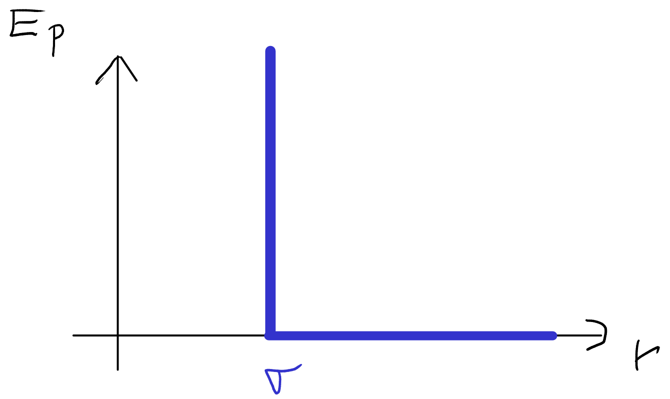
Fcc 74%

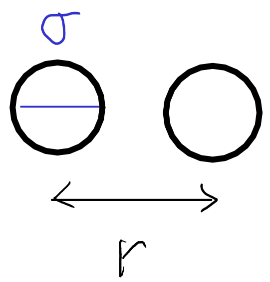
When presenting the progress of his project in 1996, Hales said that the end was in sight, but it might take "a year or two" to complete. In August 1998 Hales announced that the proof was complete. At that stage, it consisted of 250 pages of notes and 3 gigabytes of computer programs, data and results.

Despite the unusual nature of the proof, the editors of the *Annals of Mathematics* agreed to publish it, provided it was accepted by a panel of twelve referees. In 2003, after four years of work, the head of the referee's panel, Gábor Fejes Tóth, reported that the panel were "99% certain" of the correctness of the proof, but they could not certify the correctness of all of the computer calculations.

Hales (2005) published a 100-page paper describing the non-computer part of his proof in detail. Hales & Ferguson (2006) and several subsequent papers described the computational portions. Hales and Ferguson received the Fulkerson Prize for outstanding papers in the area of discrete mathematics for 2009.

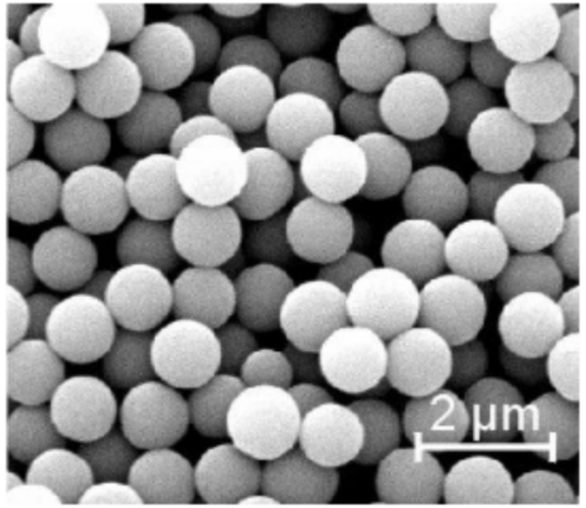
Modello di sfera dura





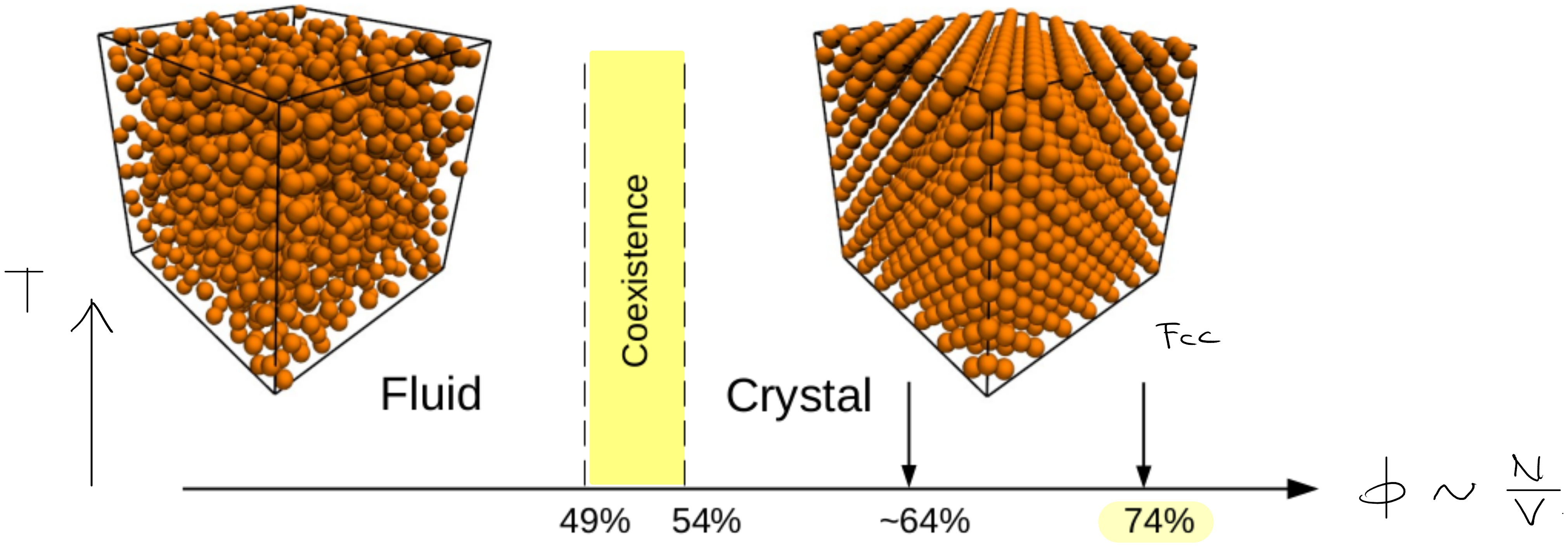
$$E_p = \begin{cases} 0 & r > \sigma \\ \infty & 0 \leq r \leq \sigma \end{cases}$$

sospensioni colloidale



particelle di PMMA

Diagramma di fase $\rightarrow$ ϕ = frazione di impaccamento



$S_{cristallo} > S_{fluido}$!!

per $\phi > 54\%$

Phase Transition for a Hard Sphere System

B. J. Alder and T. E. Wainwright

University of California Radiation Laboratory, Livermore, California

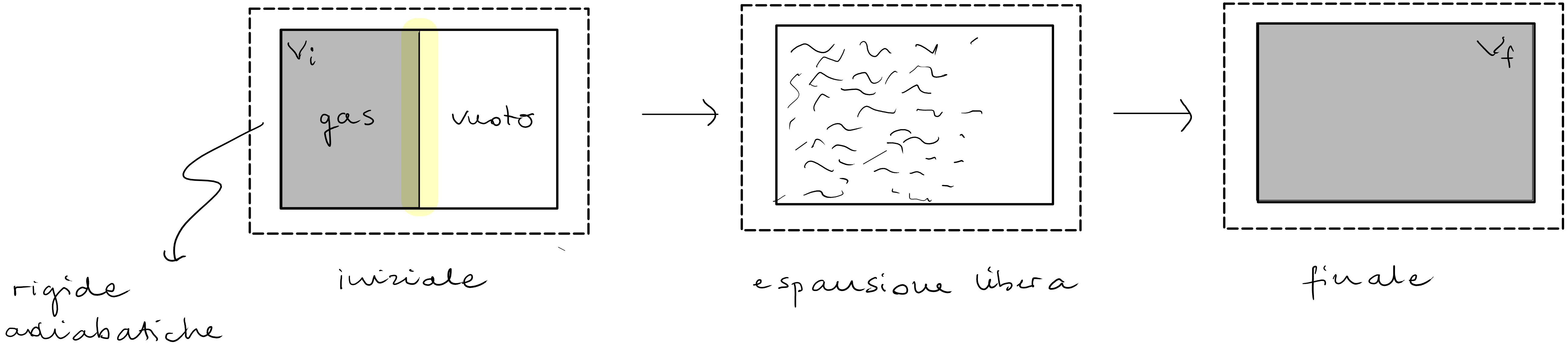
(Received August 12, 1957)

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

Dinamica molecolare: integrazione numerica delle eq. di Newton

Espansione libera di un gas perfetto



Trasf. adiabatica è reversibile ? NO $\qquad dS = \frac{\delta Q}{T}$ QS

$$\delta Q = dU - \delta W$$
$$= dU + PdV$$

Variazione di S del gas

$$\Delta S = \int_i^f dS \underset{\uparrow}{=} \int_i^f \frac{\delta Q}{T} = \int_i^f \frac{dU}{T} + \int_i^f \frac{PdV}{T}$$

trasf. immaginaria QS

$$U = C_v T$$

mono: $U = \frac{3}{2} nRT$

$$= \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_V}{T} dT + \int_{V_i}^{V_f} \frac{nR}{V} dV = C_V \ln \frac{T_f}{T_i} + nR \ln \frac{V_f}{V_i} = nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

$\Delta U = 0$
$T_f = T_i$

$$V_f = 2V_i : \quad \boxed{\Delta S = nR \ln 2} > 0$$

$\Rightarrow$ irreversibile!

INTERPRETAZIONE MICROSCOPICA DELL' ENTROPIA

Macro

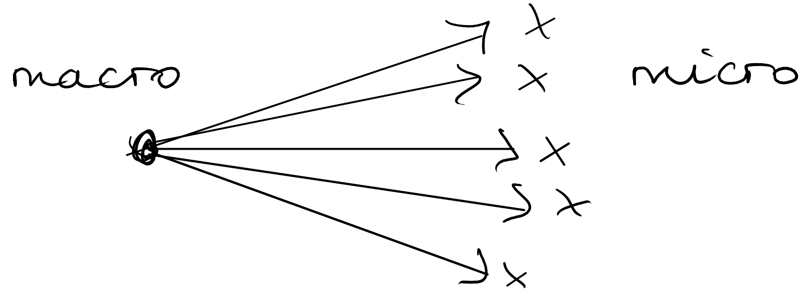
$\{ P, T, V, N, U, S \}$

macro-stato

Micro

$\{ \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{v}_1, \dots, \vec{v}_N \}$

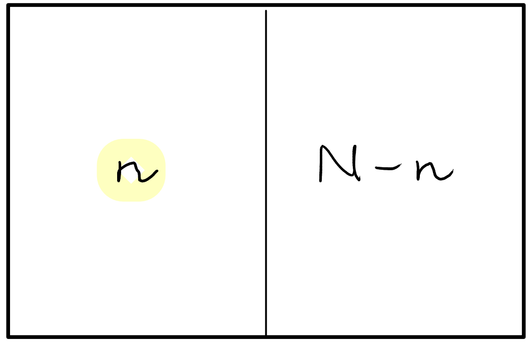
micro-stato



sfocatura

misura del grado di "sfocatura" del sistema

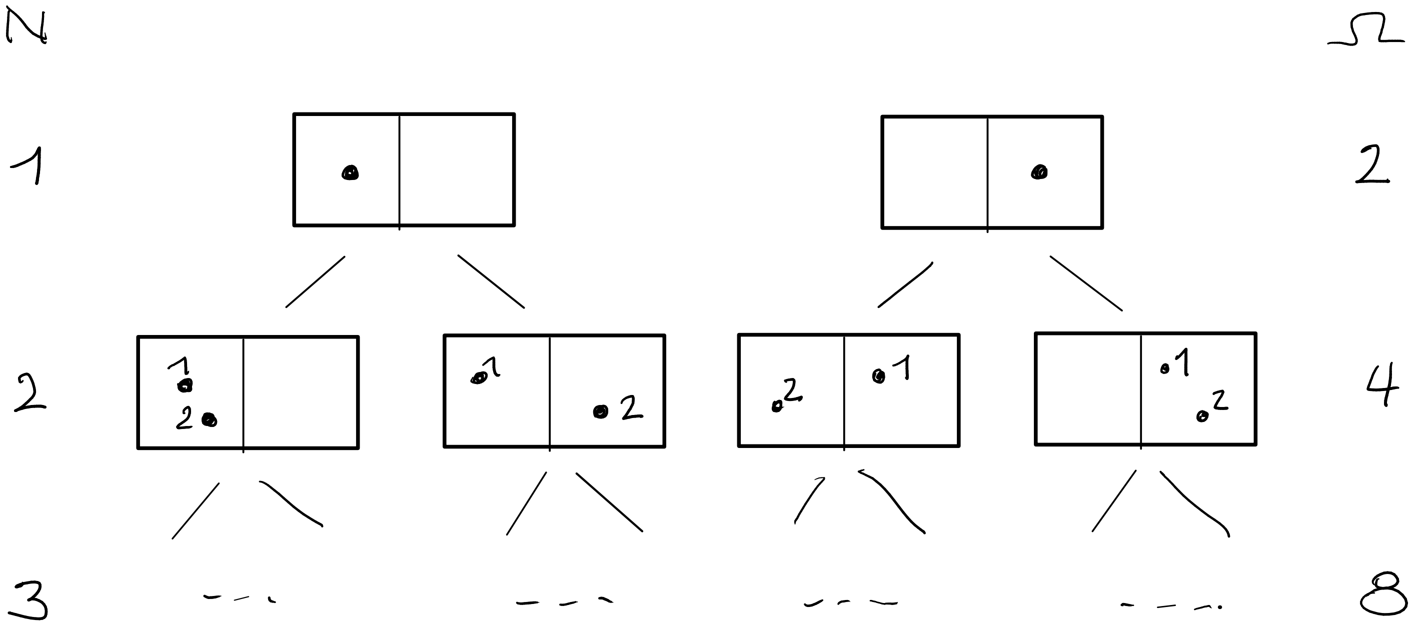
Modellizzazione schematica



numero totale di micro-stato per N dato

$$\Omega = 2^N$$

macro-stato: n



Combinazioni di n oggetti a partire da N

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

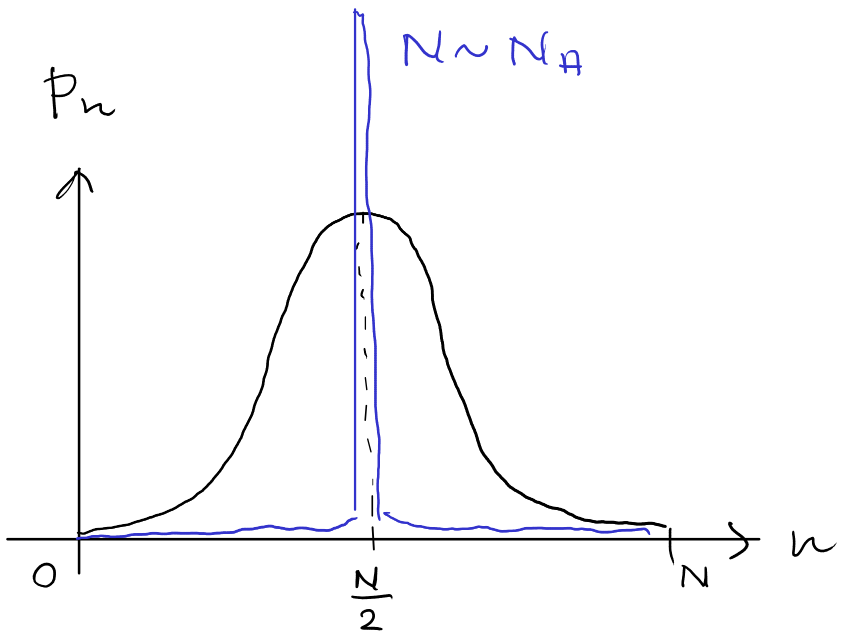
n. di micro-stati

coeff. binomiale

$$\Omega = \sum_{n=0}^{N} C^N_n = 2^N$$

Probabilità di un macro-stato

$$P_n = \frac{W_n}{\sum_{n=0}^{N} W_n} = \frac{W_n}{2^N}$$

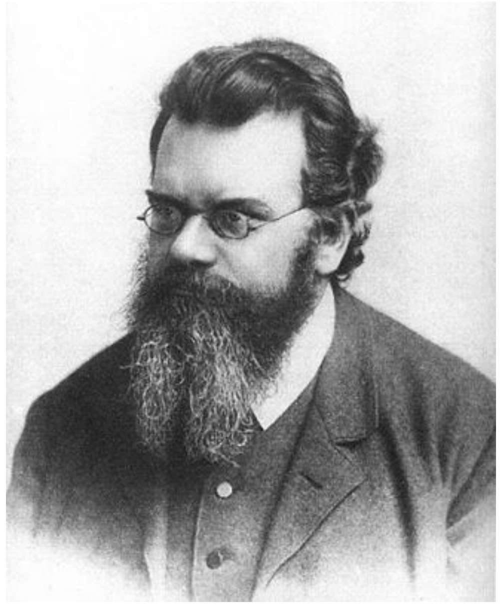


$$p_N = \frac{W_N}{2^N} = \frac{1}{2^N} = 2^{-N}$$

$$N \approx N_A \Rightarrow p_N \approx 2^{-10^{23}} \approx 10^{-10^{22}}$$

Entropia di Boltzmann

contare n. micro-stati compatibili con un macro-stato



Ludwig Boltzmann
1844 – 1906

$$S \sim \ln W \qquad\qquad \boxed{S = k_B \ln W}$$

$\ln W$: n. micro-stati $\qquad$ k_B: costante di Boltzmann

→ sistema isolato (micro-stati equiprobabili)

S additiva

$\boxed{1}\boxed{2}$

$W_1 \quad W_2$

$$S_{\{1,2\}} = S_1 + S_2 \qquad W_{\{1,2\}} = W_1 \cdot W_2$$

$$S_{\{1,2\}} = k_B \ln W_{\{1,2\}} = k_B \ln W_1 + k_B \ln W_2$$
$$= S_1 + S_2 \quad \square$$

Equilibrio: S ha un massimo!

→ stato più probabile $\qquad$ ↳ ignoranza (teoria dell'informazione)

Entropia misura l'incertezza circa lo stato microscopico del sistema

Es. espansione libera

$$\Delta S = \underset{\substack{\uparrow \\ \text{finale}}}{S_{\frac{N}{2}}} - \underset{\substack{\uparrow \\ \text{iniziale}}}{S_N} = k_B \ln\left[\frac{N!}{\left(\frac{N}{2}\right)!\left(\frac{N}{2}\right)!}\right] - \overbrace{k_B \ln\left(\frac{N!}{\underset{\substack{\uparrow \\ 1}}{0!}\,N!}\right)}^{=\,0}$$

$$= k_B \ln(N!) - 2 k_B \ln\left[\left(\frac{N}{2}\right)!\right]$$

Approssimazione Stirling $(N \gg 1)$: $\ln(N!) \approx N \ln N - N$

$$\Delta S \approx k_B N \ln N - \cancel{k_B N} - \cancel{2} k_B \left(\frac{N}{\cancel{2}}\right) \ln \frac{N}{2} + \cancel{k_B N}$$

$$= k_B N \ln N - k_B N \ln \frac{N}{2} = k_B N \ln 2 \qquad \square$$