Entropia e irreversibilità

Leggi di Newton sono reversibili. Esempi:

a) Così un pendolo da una posizione iniziale *A* oscilla sempre più piano fino a fermarsi nello stato *B*

b) una biglia che cade da un tavolo rimbalza fino a fermarsi

c) o una cellula che si sviluppa per divenire un fiore o la Luna che si allontana inesorabilmente

Si sostiene che un Fisico *pretenderebbe* che una successione di eventi “opposti”: pendolo spontaneamente in moto da *B* allo stato *A ecc.* fino alla ricomposizione della Terra primordiale prima della collisione che generò la Luna non contraddirebbe le leggi della Fisica.

Evidente assurdità: → ma logicamente è necessario che il sistema sia costituto da un numero finito di componenti elementari, quali le molecole della biglia, e completamente isolati dal resto dell’Universo.

Semplice uscita dal “paradosso”: impossibile isolare dal resto dell’Universo una sua parte e ignorare: quanto avviene su *Alpha Centauri* o fra le lontane e *vaghe stelle dell’Orsa*

Insoddisfacente risposta

Fisica richiede spiegazioni quantitative, e quindi verificabili oggettivamente “provando e riprovando”.

GALILEO rifiutò dar ragione delle maree per influenza di Luna giungendo a criticare perfino Keplero.

“*Ma tra tutti gli uomini grandi che sopra tal mirabile effetto di natura hanno filosofato, più mi meraviglio del Keplero che di altri, il quale, d’ingegno libero e acuto e che aveva in mano i moti attribuiti alla Terra, abbia poi dato orecchio ed assenso a predominii della Luna sopra l’acqua, ed a proprietà occulte, e simili fanciullezze*”

E aveva ragione: non avendo evidenza alcuna dei campi di forza generati da masse (di materia o elettricità) gli parve rinunciare alla comprensione di un fenomeno invocando influssi astrali.

Non conosceva forse appieno l’*Astronomia Nova*, come Keplero ebbe a dolersi, ove era una legge di influenza del Sole sugli astri erranti a fondamento della legge delle aree ellittiche.

Se irreversibilità = complessità di moti non percepibili deve essere comprensibile senza ricorrere a nozioni metafisiche, ossia nell'ambito modesto e ristretto di un laboratorio o di piccolo contenitore

Clausius (1850) consideró il calore, entità allora definita solo a mezzo di misure (calorimetri) e suppose legge

È impossibile trasferire, come unico risultato di una trasformazione ciclica, quantità di calore da un corpo a temperatura più bassa ad uno a temperatura più alta.

Importante novità che elimina la possibilità di considerare il calore come misura di una quantità convervata interna ad un corpo e che può essere trasformata a volontà in lavoro meccanico.

"calore-temperatura" ≠ "massa-altezza"

Implica esistenza di una grandezza fisica *entropia*.

Forse la prima grandezza introdotta sulla base di un ragionamento e non definita da strumento di misura. bensì come grandezza che discende da considerazioni filosofiche, non tecniche ma logiche conseguenze delle ipotesi.

Indica la (im)possibilità di riportare un sistema *isolato termicamente* (“adiabaticamente”) che ha subito una trasformazione da uno stato A ad uno B indietro di nuovo ad A adiabaticamente e senza alcun cambiamento esterno.

Se l’entropia dello stato A, $S(A)$, é diversa da quella $S(B)$ dello stato B questo è impossibile.

Dunque entropia $\Rightarrow$ irreversibilità.

Subito BOLTZMANN (1866), CLAUSIUS (1871): quale il significato della funzione entropia, e quindi dell'irreversibilità, dalla meccanica newtoniana? MAXWELL (1860,1866).

L'ipotesi di base può sembrare curiosa:
si suppone che i moti siano tutti periodici !.

Venne poi (1872) l'equazione di BOLTZMANN che $\Rightarrow$ funzione della configurazione meccanica delle molecole che, almeno nei gas rarefatti isolati, non poteva che crescere o restare costante.

Alle critiche rispose che un sistema perfettamente isolato ritornerebbe allo stato iniziale ma in un tempo davvero enorme, stimato per un cm^3 di H_2 in condizioni normali a $\sim 10^{10^{19}}$ secondi ovvero a $\sim 10^{10^{19}}$ età dell'Universo: sì grande da essere "indipendente" dall'unità di misura del tempo.

Tuttavia le conseguenze della periodicità del moto, le relazioni universali della Termodinamica, restano verificabili senza attendere tempi così lunghi. Motivo:

perchè le grandezze fisiche hanno lo stesso valore indipendentemente dalla configurazione microscopica

E quindi mostrano in media esattamente lo stesso valore e uguale al valore medio.

L'irreversibilità insita nella Termodinamica non è incompatibile con le leggi della Meccanica, ma ne è una conseguenza.

Un moto periodico in cui ogni dato evolve assumendo successivamente *tutti* gli stati microscopici possibili riflette la sua concezione di una realtà discreta: per BOLTZMANN era inconcepibile uno spazio-tempo continuo.

Considerava il calcolo infinitesimale come un'approssimazione alle normali operazioni di somma e differenza !

In spazio tempo discreto il numero $\mathcal{N}$ di stati possibili è finito $\Rightarrow$ evoluzione é una loro *permutazione a un solo ciclo* e ritorna dopo $\mathcal{N}$ unità di tempo allo stato di partenza.

Ma non ogni osservabile raggiunge il suo valore medio in un tempo breve: e.g. una molecola selezionata in media è al centro del contenitore, ma ...

In definitiva la Termodinamica dell'equilibrio si può fondare su

1) concezione discreta dello spazio tempo
2) ipotesi che ogni stato evolva visitando successivamente gli altri: è l'*ipotesi ergodica*, da ἔργον e εἶδος

L'ipotesi condude a

$$\langle F \rangle = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{C} F(C)$$

$\Rightarrow$ media calcolata con distribuzione uniforme sulle fasi.

La equazione di Boltzmann diventa una equazione che descrive l'evoluzione irreversibile verso il loro valore medio delle osservabili termodinamiche: ne prevede il raggiungimento su rapida scala di tempo: non tiene conto di quello che avviene su scale di tempo molto più lunghe sulle quali si manifestano i fenomeni di ricorrenza. Alle obiezioni si può far riferimento a Tommaso d'Aquino, a proposito dell'immutabilità dei cieli:

potrebbe qualcuno dire che se il cielo è corruttibile per natura, tuttavia è tanto diuturno che tutto il tempo di cui si può avere memoria non basta a comprendere la sua mutazione

La questione ora é se sia possibile una “Termodinamica del non equilibrio”, fondata sulla dinamica microscopica, almeno per lo studio degli stati stazionari dei sistemi soggetti a forze non conservative e in contatto con”termostati”.

Solo negli anni ’80 il problema della ricerca di relazioni universali fra grandezze associate a stati stazionari fuori equilibrio è stato posto per interpretare i risultati di simulazioni.

Lo scopo é cercare relazioni *universali*.

Miraggio é certo stato di definire una grandezza fisica, quale l’entropia per stati stazionari.

L’importanza é nelle moderne nanotecnologie e nella biofisica: ove sono misure riproducibili su sistemi microscopicamente grandi suscettibili quindi di un trattamento statistico ma molto piccoli dal punto di vista macroscopico da rendere evidenti i fenomeni nuovi e sorprendenti (altrimenti “impossibili”).

La estensione dell’entropia a stati stazionari di non equilibrio si é rivelata infruttuosa; ma appare ovvio (oggi) che la situazione non é diversa dal caso di sistemi in equilibrio.

Differenza: fuori equilibrio é sempre presente dissipazione d'energia, *indispensabile* per l'azione di forze non conservative.

Così una cellula in uno stato stazionario in un nutriente l'energia acquisita per le sue funzioni venga dissipata nell'ambiente consentendole di mantenersi in stato stazionario.

In uno spazio tempo discreto la dissipazione ha una semplice interpretazione: l'evoluzione di uno stato microscopico non visita tutti gli stati possibili.

Esistono stati iniziali che non ritornano più. Sono transienti

ma ogni moto che si svolge vistando un numero finito di stati possibili diventa necessariamente periodico. E allora le medie temporali delle osservabili potranno essere calcolate attribuendo uguale peso a tutti gli stati del moto periodico:

Si dice che il sistema ammette un attrattore $\mathcal{A}$, appunto costituito dagli stati sull'orbita del moto periodico

$$\langle F \rangle = \frac{1}{\mathcal{N}_{\mathcal{A}}} \sum_{C \in \mathcal{A}} F(C)$$

Fuori equilibrio le ipotesi di Boltzmann restano valide

(1) l'insieme degli stati microscoppici possibili é finito
(2) $\mathcal{A}$ contiene un'unica orbita periodica (ipotesi ergodica!)

Tutti i moti raggiungono (a condizioni esterne fissate) stato stazionario in cui non c'é preferenza fra gli stati dell'attrattore.

Ma come caratterizzare l'attrattore?:

che non é più l'insieme di "tutti" gli stati microscopici possibili. E allora come procedere?

Idea: teoria della turbolenza. Anni ’70 $\rightarrow$, Ruelle, la teoria degli “attrattori strani”. Trasposta al caso in esame significa sostituire l’ipotesi ergodica con *l’ipotesi caotica* (Cohen, GG):

a) Si immaginano gli stati C raggruppati in “celle” $E_1, \ldots, E_n$:

b) $C_0 \rightarrow C_1 \rightarrow C_2 \rightarrow C_3 \ldots$ è il moto di C_0 e C_i e al tempo i è in E_{σ_i}: definizione $\sigma = (\ldots, \sigma_{-1}, \sigma_0, \sigma_1, \ldots)$ è la storia di C_0.

c) Se in E_σ c’è uno stato C che dopo una unità di tempo si trova in E'_σ si dice la transizione dalla cella E_σ alla $E_{\sigma'}$ è possibile

d) Se $\sigma = (\ldots, \sigma_{-1},, \sigma_0, \sigma_1, \ldots)$ è tale che tutte le transizioni σ_i, σ_{i+1} sono possibili allora σ é a storia di uno stato C_0

e) *Transitività*: esiste un tempo t tale che se $t' > t$ la transizione da una qualsiasi cella E_σ ad un'altra $E_{\sigma'}$ in un tempo t' è possibile

Si possono dare semplici esempi di sistemi con questa proprietà e l'ipotesi caotica é che sia "sempre" vera.

Interesse dell'ipotesi: $\rightarrow$ implica proprietà universali: delle quali il primo esempio fu il *teorema di fluttuazione* stazionario.

Si definisce l'entropia prodotta per unità di tempo

$$\sigma = \sum_i \frac{Q_i}{k_B T_i}$$

ove Q_i= calore ceduto all'i-mo termostato.

Sia $\sigma_+ > 0$ il valore medio, allora la σ al variare del tempo fluttua attorno a σ_+ e la sua media su un tempo τ di

$$p - 1 = \frac{1}{\tau} \sum_{j=1}^{\tau} \frac{\sigma(C_j) - \sigma_+}{\sigma_+}$$

con probabilità Probabilità$_\tau(p)$

allora le probabilità del valore p rispetto a quella di $-p$ sono collegate dalla *relazione di fluttuazione*, (di COHEN e GG)

$$\frac{\text{Probabilità}_\tau(p)}{\text{Probabilità}_\tau(-p)} = e^{\tau p \sigma_+}$$

universale, senza parametri liberi, se $\sigma_+ > 0$ e se il moto é reversibile.

Importanza: assenza di ogni dettaglio sulla struttura del sistema. Universalità.

Esempio: Dato un intervallo di tempo $[-\frac{1}{2}\tau, \frac{1}{2}\tau]$, una funzione $t \to \varphi(t)$ e una osservabile $F(x)$ per semplicità dispari nelle velocità: $F(x) = -F(Ix)$.

La relazione di fluttuazione $\Rightarrow$ possibilità di misura quantitativa della irreversibilità in uno stato stazionario fuori equilibrio:

Quale é la probabilità che $|F(x(t)) - \varphi(t)| < \varepsilon$, che F segua il profilo φ a meno di errore ε prefissato *mentre* la produzione di entropia é $(\sigma_+ \pm \varepsilon)$? $\to$ (GG)

$$\frac{\text{Probabilità}_\tau(|F(x(t)) - \varphi(t)| < \varepsilon|\, \sigma_+)}{\text{Probabilità}_\tau(|F(x(t)) + \varphi(-t)| < \varepsilon\,|\, -\sigma_+)} \underset{\tau\to\infty}{\sim} 1$$

per quasiasi φ e F il processo $\varphi(t)$ in presenza di tasso di produzione di entropia σ_+ si presenta con la stessa probabilità del processo "inverso" in presenza di produzione opposta.

“Per osservare l’acqua risalire una cascata con uguale probablità di vederla scendere “basta” porsi in uno stato in cui la produzione di entropia é $-\sigma_+$.

In altre parole l’irreversibilità é controllata direttamente e in modo universale (ossia indipendente dal sistema che si studia e dal processo che si vorrebbe invertire) dal tasso di produzione di entropia.