Approfondimenti

Rinaldo Rui

ultima revisione:
15 luglio 2024

3 Secondo Principio della Termodinamica

3.8 Lezione #16

3.8.1 Microstati e macrostati, Entropia di Boltzman

Prendiamo in considerazione un generico sistema idrostatico, caratterizzato da definiti valori di pressione, temperatura e volume. Pur non conoscendo le funzioni di stato termodinamico che lo descrivono, possiamo comunque associare al nostro sistema un particolare **Macrostato** termodinamico, caratterizzato appunto dai valori, misurati di p, V e T. Se ora andiamo a considerare il nostro sistema come un insieme di N particelle (o molecole, o qualunque alltra cosa) possiamo definire come **Microstato** termodinamico una particolare configurazione delle N particelle, ad esempio la velocità e posizione di ognuna di esse in un certo istante. È abbastanza intuitivo pensare che ad un particolare macrostato possa corrispondere un numero maggiore di microstati, in quanto particolari combinazioni di queste N particelle possono comunque dare luogo allo stesso risultato in termini di p, V e T.

Abbiamo già visto che pensare di poter descrivere microscopicamente un sistema termodinamico, partendo dai principi della meccanica newtoniana (o relativistica che dir si voglia), è sostanzialmente impossibile, visto l'enorme numero di gradi di libertà a disposizione. Invece, come abbiamo potuto verificare nel caso della teoria cinetica dei gas, la fisica statistica, sotto particolari condizioni ed utilizzando dei modelli *abbastanza semplici*, permette di valutare quantitativamente le caratteristiche termometriche che descrivono il nostro macrostato. In particolare, facendo le opportune semplificazioni, la fisica statistica permette di trovare il numero di microstati ω_i che appartengono al macrostato *i-esimo*.

Dalla termodinamica classica abbiamo visto che, nel caso di un sistema idrostatico termicamente isolato dall'ambiente, la sua variazione di Entropia può essere solamente positiva (trasformazioni irreversibili) o al più nulla (trasformazioni reversibili), pertanto il sistema passa da un macrostato ad un altro con Entropia maggiore (o uguale). Boltzman ha dimostrato l'esistenza

di una relazione tra Entropia e numero di microstati di un particolare macrostato e verificato che questo spostamento va nella direzione dell'aumento del numero di microstati appartenenti al macrostato. Quando si raggiunge il macrostato a cui corrisponde il numero massimo di possibili microstati, il sistema idrostatico si trova in uno stato di equilibrio a Entropia massima, da cui non può più spostarsi.

L'Entropia di Boltzman è così definita:

$$S = k \ln w$$

dove k è al momento una costante di proporzionalità che ci serve solo per dare all'Entropia la dimensione desiderata [J/K]. Noi non dimostreremo questo risultato, ma ci limiteremo a giustificarlo dal punto di vista dimensionale.

Vediamo intanto la grandezza ω che chiamiamo **probabilità termodinamica**. Il motivo per cui parliamo di probabilità termodinamica è dovuto al fatto che la probabilità classica viene definita come il rapporto tra i casi favorevoli e quelli possibili, ergo $0 \leq p \leq 1$, mentre ω rappresenta il numero di possibili stati termodinamici (è un numero intero e generalmente, come vedremo a breve, $\gg 1$). Dal Calcolo delle Probabilità sappiamo che nel caso di due insiemi indipendenti, la probabilità totale è data dal prodotto delle singole probabilità [1]. Analogamente per due sistemi A e B la probabiltà termodinamica è $\omega_{AB} = \omega_A \omega_B$. L'Entropia, invece, è una grandezza estensiva, essendo stata definita come il rapporto del calore scambiato (estensivo) ad una data temperatura (intensiva). Quindi dati due sistemi indipendenti $S(\omega_A)$ ed $S(\omega_B)$ deve risultare

$$S(\omega_{AB}) = S(\omega_A \omega_B) = S(\omega_A) + S(\omega_B)$$

La relazione cercata trova soluzione nella funzione *logaritmo*. Ponendo infatti

$$S \propto \ln \omega$$

si ottiene quanto cercato in quanto

$$\ln \omega_1 \omega_2 = \ln \omega_1 + \ln \omega_2$$

Entriamo ora nel dettaglio della definizione di microstati, partendo da una rappresentazione molto semplice che però ci permette di arrivare a risultati importanti. Supponiamo di avere un sistema idrostatico composto da $N = 3$ molecole di gas che poniamo in un contenitore. Ad un certo istante lo dividiamo a metà con un con un setto [fig. 1] e andiamo a vedere quante molecole si trovano da una parte e dall'altra del setto. Noi lo faremo misurando la pressione misurata sulla parete sinistra del volume del contenitore che è data dagli urti delle molecole ivi presenti. Disegniamo i casi possibili, che rappresentano i nostri possibili microstati. Nel caso 8 non ci sono molecole e la pressione è nulla, nei casi 3, 6 e 7 vi è una sola molecola, nei casi 1, 2

[1] la probabilità di ottenere "1" in entrambi i dadi è data dal prodotto delle singole probabilità $\frac{1}{6} \times \frac{1}{6} = \frac{1}{36}$

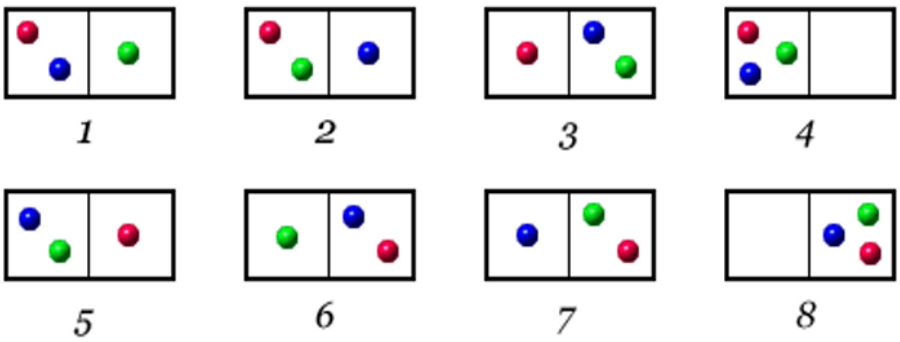

Figura 1: possibili distribuzioni di $N = 3$ palline nei due semispazi

e 5, due molecole ed infine, nel caso 4, tre molecole. Nell'ipotesi in cui le molecole abbiano tutte la stessa massa e la stessa velocità quadratica media, esse risultano indistinguibili e pertanto la pressione nei casi 3, 6 e 7 sarà la stessa (e lo stesso per la pressione nei casi 1, 2 e 5) e avremo quindi quattro diversi macrostati, mentre ad ognuno di questi macrostati corrispondono un numero diverso di microstati. Il postulato fondamentale della fisica statistica afferma che *i microstati di un sistema termodinamico isolato sono equiprobabili.* Esso emerge come conseguenza della nostra parziale conoscenza dello stato iniziale del sistema, che abbiamo visto essere così complesso da non poter essere prevedibili né lo stato iniziale né la sua evoluzione. Se i microstati sono equiprobabili, possiamo legare tra loro la probabilità termodinamica e quella classica:

$$p_i = \frac{\omega_i}{\sum_i \omega_i}$$

e riempire la tabella 1

Osserviamo innanzitutto che se abbiamo N molecole, il numero totale di macrostati è dato da $N + 1$ (il che è ragionevole pensando che ogni molecola in più cambia il macrostato in quanto aumenta la pressione del sistema), mentre il numero totale di possibili microstati è

$$\sum_{i=0}^{3} \omega_i = 8$$

i	sinistra	destra	ω_i	p_i
0	0	3	1	0.12
1	1	2	3	0.38
2	2	1	3	0.38
3	3	0	1	0.12
		Totale	8	1

Tabella 1: Numero di microstrati ω_i per ogni macrostato *i-esimo*, con $N = 3$

Quando il numero di molecole aumenta, non possiamo più pensare di *disegnare* tutte le possibili situazioni, come fatto per le tre molecole, ma

dobbiamo chiedere aiuto al calcolo combinatoriale. Questo ci dice che le possibili combinazioni di i molecole presenti nel volume a sinistra, avendo a disposizione N molecole è dato dalla formula

$$\binom{N}{i} = \frac{N!}{i!\,(N-i)!}$$

mentre il numero totale di disposizioni possibili di N molecole in i caselle è $D'_{N,i} = i^N$. Pertanto nel nostro caso abbiamo effettivamente per le combinazioni e disposizioni:

$$\frac{3!}{i!\,(3-i)!} = \{1,3,3,1\} \quad \text{e} \quad D'_{3,2} = 2^3 = 8$$

Se ora facciamo il caso di $N = 10$ molecole, cominciamo a vedere che come cambi in maniera significativa la probabilità di popolare un macrostato piuttosto che un altro. Se nel caso di tre molecole la probabilità triplica rispetto ai macrostati $i = 0, N$ (per i quali risulta sempre $\omega_i = 1$ per costruzione), cosa succede per $N = 10$? Costruiamo la tabella, stavolta facendoci aiutare dalle formule sopra scritte, ed otteniamo i seguenti valori 2. Utilizzando

i	sinistra	destra	ω_i	p_i
0	0	10	1	0.00
1	1	9	10	0.01
2	2	8	45	0.04
3	3	7	120	0.12
4	4	6	210	0.21
5	5	5	252	0.25
6	6	4	210	0.21
7	7	3	120	0.12
8	8	2	45	0.04
9	9	1	10	0.01
10	10	0	1	0.00
		Totale	1024	1

Tabella 2: Caso di $N = 10$ molecole: ultima colonna la probabilità

due sole cifre significative dopo la virgola risulterebbe che la probabilità di avere 0 (o 10) molecole nella parte sinistra del volume è nulla. Ovviamente nulla non è, è solo che noi abbiamo arrotondato la cifra. Ma in ogni caso la probabilità del macrostato più probabile, quello con cinque molecole per parte, è 252 volte maggiore! Vediamo quindi che il macrostato con il maggior numero di microstati è quello per cui la metà delle molecole sta da una parte e metà dall'altra. Questo non significa che il sistema sia sempre nel macrostato 5, ma solo che il macrostato 5 è quello più probabile tra tutti i possibili macrostati in cui il sistema si può trovare.

Facciamo a questo punto il ragionamento inverso. Abbiamo un contenitore, diviso a metà da un setto. A sinistra abbiamo N molecole, mentre a

destra c'è il vuoto. Se avessimo un misuratore di pressione sul lato sinistro, otterremmo sempre lo stesso valore di $p \propto N$. Pertanto, quanti sono i possibili macrostati? Ovviamente uno solo. Quanti sono i possibili microstati? Anche in questo caso abbiamo un solo microstato, visto che nessuna delle molecole può spostarsi nell'altra metà del volume. In questo caso chiameremo il nostro macrostato N e il numero di microstati $\omega_N = 1$. L'Entropia di questo macrostato è quindi:

$$S_N = k \ln \omega_N = k \ln 1 = 0$$

Ora rompiamo il setto. Le N molecole possono disporsi in modo casuale sia a destra che a sinistra, per cui avremo $N + 1$ possibili macrostati, ognuno di questi con probabilità termodinamiche definite dal calcolo combinatoriale, mentre il numero totale di possibili microstati è 2^N. Se potessimo misurare la pressione del gas, supponendo di avere a disposizione uno strumento sensibilissimo, troveremmo ad istanti diversi valori diversi di pressione, proporzionali al numero di molecole presenti nella parte di sinistra. Con un misuratore di pressione normale, invece, misuriamo in media una pressione che è circa la metà della pressione iniziale. Perché? Perché abbiamo visto che il calcolo combinatoriale ci dà come valore più probabile proprio il valore medio, quello corrispondente al macrostato $i = N/2$. Anche gli altri macrostati sono popolati, ma come possiamo vedere dal caso di sole 10 molecole, sono comunque gli stati più vicini al valore centrale. E l'Entropia del nostro sistema quanto vale ora? Se la calcoliamo con l'equazione di Boltzman, troviamo

$$S_i = k \ln \omega_i$$

pertanto troviamo che l'Entropia varia da $S = 0$ a $S_i \geq 0$ a seconda del macrostato che noi misuriamo in un particolare momento. Quindi, come primo risultato troviamo quanto sappiamo già dalla termodinamica classica, ovvero che l'Entropia di un sistema isolato può solo aumentare. Proviamo ora a calcolare l'Entropia del macrostato più probabile, quello con $i = \frac{N}{2}$

$$\omega_{\frac{N}{2}} = \binom{N}{\frac{N}{2}} = \frac{N!}{(\frac{N}{2})!(\frac{N}{2})!} = \frac{N!}{((\frac{N}{2})!)^2}$$

Con N=3, 10 abbiamo visto che possiamo facilmente fare i calcoli, ma cosa succede se abbiamo una mole di gas che contiene $N = 6.022 \times 10^{23}$ molecole? E quanto vale il fattoriale di un numero simile? Vi basti sapere che il numero 100! fa *saltare* la maggioranza dei calcolatori tascabili (perché hanno solo due cifre a disposizione per la notazione scientifica). Il fattoriale di un numero con 23 zeri è, molto banalmente, **inimmaginabile**... Dobbiamo farci aiutare (ancora una volta) dalla matematica, in questo caso dall'approssimazione di Stirling che, per N *abbastanza grande* (quanto grande?) vale:

$$\ln N! \simeq N \ln N - N + \tfrac{1}{2} \ln(2\pi N)$$

L'espressione generale per il macrostato *i-esimo* è

$$\begin{aligned}
\ln \omega_i =& \ln \frac{N!}{i!\,(N-i)!} \\
\simeq& \ln N! - [\ln(N-i)! + \ln i!] \\
=& N \ln N - N + \tfrac{1}{2}\ln(2\pi N) - \\
& \left[i \ln i - i + \tfrac{1}{2}\ln(2\pi i) + (N-i)\ln(N-i) - (N-i) + \tfrac{1}{2}\ln(2\pi(N-i))\right] \\
=& N \ln N - i \ln i - (N-i)\ln(N-i) + \tfrac{1}{2}\ln \frac{N}{2\pi i(N-i)}
\end{aligned}$$

Applicata al caso $\frac{N}{2}$ la formula ci permette di ricavare

$$\begin{aligned}
\ln \omega_{\frac{N}{2}} =& \ln \frac{N!}{[(\frac{N}{2})!]^2} \\
\simeq& \ln N! - 2\ln(\tfrac{N}{2})! \\
=& N \ln N - \tfrac{N}{2}\ln\tfrac{N}{2} - \tfrac{N}{2}\ln\tfrac{N}{2} + \tfrac{1}{2}\ln\frac{N}{2\pi(\frac{N}{2})^2} \\
=& N \ln 2 + \tfrac{1}{2}\ln\frac{2}{\pi N}
\end{aligned}$$

Trascurando il termine correttivo, l'Entropia del sistema con maggiore probabilità è data da

$$S_{N/2} \simeq kN \ln 2$$

Attenzione(!), questa approssimazione ci porta ad una contraddizione importante (ma lo vediamo dopo). Se ora facciamo la differenza tra l'Entropia dello stato iniziale e quella dello stato finale, troviamo

$$\Delta S = S_{N/2} - S_N = kN \ln 2$$

ma noi abbiamo già visto che la variazione di Entropia nel caso dell'espansione libera di un gas perfetto è

$$\Delta S = nR \ln 2$$

Pertanto, questa ipotesi di molecole identiche che si comportanto come un gas ideale porta allo stesso risultato quantitativo se noi poniamo

$$k = nR/N = R/N_A = 1.381 \times 10^{-23} J/K$$

con N_A numero di Avogadro. k assume il nome di costante di Boltzman.

In realtà il gas, come possiamo ben immaginare, non si trova sempre nella situazione in cui abbiamo esattamente $N/2$ molecole da una parte e dall'altra, pertanto l'approssimazione fatta (aver tolto il termine correttivo dalla formula di Stirling) ci porta ad un risultato sbagliato. Infatti il calcolo combinatoriale ci dice che

$$\sum_{i=0}^{N} \omega_i = 2^N \to \ln\big(2^N\big) = N \ln 2$$

pertanto, l'aver tolto il termine correttivo porta all'assurdo risultato che il macrostato più probabile ($i = N/2$) conterrebbe **tutti** i 2^N microstati.

L'espansione libera non porta il sistema solo a $\omega_{N/2}$, ma a tutti i possibili $N + 1$ macrostati sebbene con diversa probabilità ω_i. Quindi posso associare l'Entropia a tutte le **possibilità** di uno stato termodinamico. Questa visione contrasta con la visione di **disordine**, spesso citata quando si parla di Entropia. Ad esempio non c'è nulla di più ordinato di un Universo in totale equilibrio termodinamico, con un'unica temperatura (e quindi morto!). Meglio parlare di Entropia come *tendenza verso stati termodinamici (macrostati) in cui si hanno a disposizione un maggior numero di stati dinamici possibili (microstati).* Ma allora, come mai quando noi facciamo espandere liberamente il gas troviamo sempre la stessa pressione? Semplicemente perché i possibili macrostati in cui si viene a trovare gas dopo l'espansione libera seguono la statistica binomiale (che con questi numeri diventa una gaussiana). Ebbene, se facciamo l'ipotesi di avere una mole di gas ($N = 6.022 \times 10^{23}$ molecole), essendo $p = 0.5$ la probabilità che ogni molecola si trovi da una parte o dall'altra del volume, avremo la distribuzione con valore medio $\mu = Np = \frac{N}{2} = 3.011 \times 10^{23}$ e deviazione standard

$$\sigma = \sqrt{Np(1-p)} = \sqrt{6.022 \times 10^{23} * 0.5 * 0.5} = 3.88 \times 10^{11}$$

Sappiamo che il 99.99% delle possibilità è compreso entro 3σ e pertanto l'incertezza sul numero $N/2$ è 10 ordini di grandezza più piccola del valore stesso. Se misuriamo la pressione, dovremmo avere una accuratezza di **dodici ordini di grandezza** nello strumento utilizzato per la misura per vedere differenze dell'1%. Pertanto la pressione che noi misuriamo è praticamente sempre la stessa, indipendentemente dal macrostato in cui si trovano le molecole nel volume.

Proviamo ad utilizzare la formula di Stirling per valori di N per i quali il calcolo combinatoriale risulta possibile. Nella tabella 3 abbiamo calcolato il numero di microstati nel macrostato più probabile ($\omega_{N/2}$) utilizzando Stirling corretto e Stirling senza il termine correttivo (bad). A fianco dei valori calcolati vi è l'errore associato come differenza tra il valore esatto e quello approssimato, pesato dal valore esatto. Intanto date un'occhiata a come aumenta il numero di microstati...

3.8.2 Equilibrio termico e temperatura

In un sistema isolato l'Entropia aumenta, fino a quando raggiungerà un valore massimo, e a quel punto il sistema avrà raggiunto il suo stato di equilibrio termodinamico, in quanto non potrà evolvere in altre direzioni, come nel caso già visto dell'espansione libera. Nel caso di due sistemi in contatto tra loro, l'Entropia è ancora un buon parametro per stabilire in quale direzione va la trasformazione termodinamica nel suo complesso, ma **solo** se prendiamo in considerazione l'Entropia dell'Universo, e non quella del singolo sistema. Uno dei due sistemi può anche essere un serbatoio, ed il risultato non cambia. L'Entropia dell'Universo aumenta fino al massimo raggiungibile;

N	$\omega_{N/2}$	Stirling	error (%)	Stirling (bad)	error (%)
10	2.52E+02	2.58E+02	2.5%	1.02E+03	306.3%
20	1.85E+05	1.87E+05	1.3%	1.05E+06	467.5%
30	1.55E+08	1.56E+08	0.8%	1.07E+09	592.2%
40	1.38E+11	1.39E+11	0.6%	1.10E+12	697.6%
50	1.26E+14	1.27E+14	0.5%	1.13E+15	790.7%
60	1.18E+17	1.19E+17	0.4%	1.15E+18	874.9%
70	1.12E+20	1.13E+20	0.4%	1.18E+21	952.3%
80	1.08E+23	1.08E+23	0.3%	1.21E+24	1024.5%
90	1.04E+26	1.04E+26	0.3%	1.24E+27	1092.3%
100	1.01E+29	1.01E+29	0.3%	1.27E+30	1156.5%

Tabella 3: coefficiente binomiale calcolato con la formula di Stirling (con e senza termine correttivo)

essa determina l'Equilibrio termico, ovvero il raggiungimento della stessa temperatura, come visto con il Principio Zero della Termodinamica.

Consideriamo due sistemi in contatto termico, isolati termodinamicamente dall'Universo. I due sistemi hanno Energia Interna U_1 ed U_2. L'Energia Interna totale dei due sistemi è $U = U_1 + U_2$ e si conserva per il Primo Principio della Termodinamica. Essi possono solo scambiare calore tra loro e la variazione di Energia Interna di ognuno dei due sistemi è $\Delta U_i = Q_i - L_i$. Per quanto detto

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 = 0$$

ed essendo $L_1 = L_2 = 0$, risulta immediatamente $Q_1 = -Q_2$.

Supponiamo che il primo sistema si trovi in un macrostato che ha $\omega_1(U_1)$ microstati ed analogamente il secondo sistema si trovi in un macrostato con $\omega_2(U_2)$ microstati. Poiché i due sistemi sono indipendente, all'ininizio il sistema nel suo complesso si troverà in un macrostato U con

$$\omega(U) = \omega_1(U_1) \times \omega_2(U_2)$$

microstati. Mettendo in contatto i due sistemi, questi tenderanno a raggiungere il sistema con massima probabilità termodinamica. Deriviamo quindi ω rispetto ad U_1 (possiamo derivare anche rispetto ad U_2 e non cambierebbe nulla) e poniamo a zero la derivata. Poiché un sistema può avere probabilità nulla, ma deve necessariamente avere un massimo, la derivata nulla

rappresenta certamente un massimo per la probabilità).

$$\begin{aligned}\frac{d\omega(U)}{dU_1} &= \frac{d\omega_1(U_1)\omega_2(U_2)}{dU_1} \\ &= \frac{d\omega_1(U_1)}{dU_1}\omega_2(U_2) + \omega_1(U_1)\frac{d\omega_2(U_2)}{dU_1} \\ &= \frac{d\omega_1(U_1)}{dU_1}\omega_2(U_2) + \omega_1(U_1)\frac{d\omega_2(U_2)}{dU_2}\frac{dU_2}{dU_1} = 0\end{aligned}$$

ma $\Delta U_1 = -\Delta U_2$ e pertanto $dU_2/dU_1 = -1$ e quindi

$$\frac{d\omega_1(U_1)}{dU_1}\omega_2(U_2) - \omega_1(U_1)\frac{d\omega_2(U_2)}{dU_2} = 0$$

Se ora dividiamo tutto per $\omega_1\omega_2$ si ottiene

$$\frac{1}{\omega_1}\frac{d\omega_1}{dU_1} - \frac{1}{\omega_2}\frac{d\omega_2}{dU_2} = 0$$

da cui infine

$$\frac{d\ln\omega_1}{dU_1} = \frac{d\ln\omega_2}{dU_2}$$

Ma l'Entropia di Boltzman è definita come

$$S = k_b \ln\omega$$

e, nel caso dei due sistemi, non essendoci lavoro si ha per entrambi

$$dU_i = T_i dS_i = T_i k_b \; d\ln\omega_i$$

e quindi

$$\frac{1}{k_b T_1} = \frac{d\ln\omega_1}{dU_1} = \frac{d\ln\omega_2}{dU_2} = \frac{1}{k_b T_2} \rightarrow T_1 = T_2$$

pertanto abbiamo trovato quanto ci aspettavamo: l'equilibrio termodinamico si raggiunge quando i due sistemi hanno la stessa temperatura. Questo risultato si ottiene anche nel caso di un sistema in contatto con un serbatoio, con l'unica differenza che la temperatura di equilibrio non è intermedia tra i due sistemi, ma è quella del serbatoio, come già visto. L'Entropia del sistema però non è più una buona funzione di stato per descrivere l'evoluzione del sistema stesso in quanto il sistema può aumentare o diminuire la propria Entropia.

3.8.3 Entropia e probabilità: La *fine* di un *Principio*

Nel momento in cui noi abbiamo definito l'Entropia di Boltzman, abbiamo decretato la fine del Principio di aumento dell'Entropia! Ora l'Entropia non è più conseguenza degli enunciati (di Kelvin-Plank, di Clausius, di Carathéodory) della Termodinamica Classica, ma è *solo* l'espressione di una probabilità termodinamica, legata a qualche espressione della distribuzione

dei gradi di libertà del nostro sistema descritto dalla Fisica Statistica. Infatti a questo punto nulla vieta che, da un punto di vista probabilistico, il sistema passi da un macrostato ad un altro anche se il secondo ha meno microstati del primo. In pratica, se noi ipotizziamo di avere un sistema con all'inizio esattamente $N/2$ molecole in ciascuna delle due metà di un volume V isolato dall'ambiente, nulla vieta che n molecole si spostino da un volume all'altro con conseguente diminuzione dell'Entropia. Infatti

$$\Delta S = S_{\frac{N}{2}-n} - S_{\frac{N}{2}} = k\left(\ln \frac{\omega_{\frac{N}{2}-n}}{\omega_{\frac{N}{2}}}\right) < 0\ !$$

dove $S_{\frac{N}{2}}$ è l'Entropia dello stato iniziale ed $S_{\frac{N}{2}-n}$ quella dello stato finale. E quindi abbiamo **dimostrato** che la variazione di Entropia dell'Universo diminuisce.

Ma, di quanto diminuisce? E soprattutto qual è la probabilità che questo accada? Per farlo utilizziamo quanto abbiamo imparato più sopra, sfruttando l'approssimazione di Stirling. Abbiamo già calcolato

$$\ln \omega_{\frac{N}{2}} \simeq N \ln 2 + \tfrac{1}{2} \ln \frac{2}{\pi N}$$

Dobbiamo ora trovare

$$\begin{aligned}
\ln \omega_{\frac{N}{2}-n} =& \ln \frac{N!}{\left(\frac{N}{2}-n\right)!\left(N-\left(\frac{N}{2}-n\right)!\right.} \\
=& \ln \frac{N!}{\left(\frac{N}{2}-n\right)!\left(\frac{N}{2}+n\right)!} \\
\simeq& \ln N! - \ln\left(\tfrac{N}{2}-n\right)! - \ln\left(\tfrac{N}{2}+n\right)! \\
=& N \ln N - N + \tfrac{1}{2}\ln(2\pi N) - \\
& \left(\tfrac{N}{2}-n\right)\ln\left(\tfrac{N}{2}-n\right) + \left(\tfrac{N}{2}-n\right) - \tfrac{1}{2}\ln\left(2\pi\left(\tfrac{N}{2}-n\right)\right) - \\
& \left(\tfrac{N}{2}+n\right)\ln\left(\tfrac{N}{2}+n\right) + \left(\tfrac{N}{2}+n\right) - \tfrac{1}{2}\ln\left(2\pi\left(\tfrac{N}{2}+n\right)\right) \\
=& N \ln N - \tfrac{N}{2}\ln\left(\tfrac{N}{2}-n\right)\left(\tfrac{N}{2}+n\right) - n \ln \frac{\frac{N}{2}+n}{\frac{N}{2}-n} + \tfrac{1}{2}\ln\frac{2}{\pi N} \\
=& N \ln N - \tfrac{N}{2}\ln\left(\left(\tfrac{N}{2}\right)^2 - n^2\right) - n \ln \frac{1+\frac{2n}{N}}{1-\frac{2n}{N}} + \tfrac{1}{2}\ln\frac{2}{\pi N}
\end{aligned}$$

Se ora facciamo l'approssimazione al primo ordine, essendo $n \ll N$ possiamo trascurare il termine n^2. Inoltre, possiamo utilizzare lo sviluppo in Serie di Taylor, ponendo $x = \frac{2n}{N}$

$$\ln\left(\frac{1+x}{1-x}\right) = \ln(1+x) - \ln(1-x)$$

e sapendo che

$$\ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} + \cdots$$

$$\ln(1-x) = -x - \frac{x^2}{2} - \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} - \cdots$$

scrivere

$$\ln\left(\frac{1+x}{1-x}\right) = 2\left[x + \left(\frac{x^3}{3}\right) + \left(\frac{x^5}{5}\right) + \cdots\right]$$

ed anche qui ci fermiamo al primo ordine per cui

$$\ln\frac{1+\frac{2n}{N}}{1-\frac{2n}{N}} \simeq \frac{4n}{N}$$

che ci permette di scrivere la variazione di Entropia cercata come

$$\ln\omega_{\frac{N}{2}-n} = N\ln 2 - \frac{4n^2}{N} + \tfrac{1}{2}\ln\frac{2}{\pi N}$$

$$\Delta S = S_{\frac{N}{2}-n} - S_{\frac{N}{2}} = k\left(\ln\omega_{\frac{N}{2}-n} - \ln\omega_{\frac{N}{2}}\right) = -\frac{4kn^2}{N} < 0\ !$$

Vediamo ora un esempio concreto. Abbiamo una mole di gas, $N = 6.022\times 10^{23}$. Come già visto, si ottiene subito il valore medio $\mu = 3.011 \times 10^{23}$ e la deviazione standard $\sigma = 3.88 \times 10^{11}$. Possiamo quindi costruire la tabella [4] per il calcolo della probabilità di discostarsi dal valore medio di un numero di molecole $n = m\sigma$ con $m = 1, ..., 10$ e calcolare la corrispondente variazione di Entropia.

Tabella 4: Probabilità e corrispondente variazione di Entropia

m	$P(\pm m\sigma)$	$1 - P(\pm m\sigma)$	ΔS (J/K)
1	6.827E-01	3.173E-01	-1.381E-23
2	9.545E-01	4.550E-02	-5.524E-23
3	9.973E-01	2.700E-03	-1.243E-22
4	9.999E-01	6.334E-05	-2.210E-22
5	1.000E+00	5.733E-07	-3.452E-22
6	1.000E+00	1.973E-09	-4.971E-22
6	1.000E+00	1.973E-09	-4.971E-22
8	1.000E+00	0.000E+00	-8.838E-22
9	1.000E+00	0.000E+00	-1.119E-21
10	1.000E+00	0.000E+00	-1.381E-21