

Chapter 1

Termodinamica

La termodinamica è lo studio dei sistemi macroscopici indipendente dai loro costituenti microscopici. La meccanica statistica è lo studio dei sistemi macroscopici che prende in considerazione i loro costituenti microscopici - per esempio, atomi e molecole - e la maniera in cui essi obbediscono alle leggi della fisica quali quelle della meccanica classica e della meccanica quantistica. La meccanica quantistica riproduce la meccanica classica nel limite in cui la costante di Planck tende a zero e la relatività speciale contiene la meccanica classica nel limite in cui la velocità paragonata alla velocità della luce diventa trascurabile. Perciò anche la meccanica statistica incorpora la termodinamica nel caso del limite termodinamico, dove il numero di particelle N ed il volume V tendono entrambi all'infinito mentre il rapporto $\rho \equiv \frac{N}{V}$ rimane finito.

In termodinamica, lo stato di un sistema è definito fissando alcune variabili macroscopiche in modo tale che due stati caratterizzati dalle stesse variabili sono macroscopicamente indistinguibili. Una relazione tra le variabili di stato è chiamata equazione di stato.

Un sistema termodinamico è in *equilibrio* se le variabili termodinamiche non cambiano nel tempo. Un sistema isolato che non è in equilibrio si trasforma o evolve nel tempo finché non è raggiunto l'equilibrio. In tale processo, la trasformazione è *irreversibile* poiché il sistema non evolve spontaneamente nella direzione inversa. In generale una trasformazione è chiamata reversibile se (a) consiste in una successione di stati di equilibrio e (b) è tale che il sistema passa attraverso gli stessi stati quando i parametri esterni cambiano segno. Una trasformazione irreversibile è ogni trasformazione che non è reversibile.

1.1 Leggi della termodinamica

1.1.1 Legge zero della termodinamica

Due sistemi sono in contatto termico se non scambiano materia ma scambiano energia senza compiere lavoro l'uno sull'altro. Se sono in contatto termico ed in equilibrio si dice che essi sono in *equilibrio termico*.

La legge zero della termodinamica afferma che se due sistemi sono in equilibrio termico con un terzo sistema, allora sono in equilibrio termico tra di loro. Quando due sistemi sono in equilibrio termico, diciamo che hanno la stessa *temperatura*. Per definire precisamente la temperatura di un sistema A usiamo un particolare sistema, chiamato termometro, che ha una proprietà tale che uno dei suoi parametri macroscopici (per esempio, il volume) è sensibile quando è messo in contatto termico con un altro sistema con cui non è in equilibrio termico. Una volta che mettiamo il termometro in contatto con il sistema A , il parametro macroscopico assumerà un particolare valore. Questo valore è definito come la temperatura del sistema A .

1.1.2 Prima legge della termodinamica

La prima legge della termodinamica riguarda la conservazione dell'energia. In meccanica classica, il lavoro ΔW fatto su un sistema di n oggetti di coordinate $\vec{r}_1 \dots \vec{r}_n$ è dato da

$$\Delta W = \sum_{i=1}^n \vec{F}_i \cdot \Delta \vec{r}_i$$

dove $\vec{F}_i$ è la forza agente sull'oggetto i e $\Delta \vec{r}_i$ è lo spostamento causato dalla forza. In una trasformazione termodinamica in cui non c'è lavoro fatto sul sistema, la quantità di energia ΔQ scambiata dal sistema con una sorgente dovuta alla differenza di temperatura ΔT , è chiamata calore. La capacità termica è definita da

$$C \equiv \frac{\Delta Q}{\Delta T}.$$

In una generica trasformazione termodinamica, la prima legge della termodinamica afferma che

$$\Delta U = \Delta Q - \Delta W,$$

dove ΔU è l'incremento di energia del sistema, che dipende solo dallo stato iniziale e dallo stato finale.

Per una trasformazione infinitesima l'equazione diventa

$$dU = \delta Q - \delta W,$$

dove δQ e δW sono le quantità infinitesime di calore e lavoro. Il contenuto della prima legge è che dU è un differenziale esatto mentre δQ e δW non lo sono. Integrando l'equazione da uno stato iniziale A ad uno stato finale B abbiamo

$$U_B - U_A = Q - W,$$

dove Q è il calore totale assorbito dal sistema, W il lavoro fatto sul sistema ed U una funzione dello stato del sistema, per cui $U_B - U_A$ è indipendente dal cammino dagli stati A e B . Perciò mentre Q e W dipendono dalla particolare trasformazione, $Q - W$ dipende solo dallo stato iniziale e finale. Perciò per due distinte trasformazioni 1 e 2, che trasformano il sistema dallo stato A allo stato B ,

$$Q_1 - W_1 = Q_2 - W_2,$$

dove Q_1 e Q_2 sono i calori assorbiti dal sistema durante le trasformazioni 1 e 2.

1.1.3 Seconda legge della termodinamica

La seconda legge della termodinamica impone alcune limitazioni sulle possibili trasformazioni in cui l'energia è conservata. Ci sono molte formulazioni equivalenti della seconda legge della termodinamica. Le formulazioni equivalenti di Clausius e Kelvin sono basate sull'esperienza comune.

Formulazione di Clausius

È impossibile realizzare una trasformazione termodinamica in cui il calore è trasferito "spontaneamente" da un sistema a temperatura più bassa ad uno a temperatura più alta senza che sia fatto lavoro sul sistema.

Formulazione di Kelvin

È impossibile realizzare una trasformazione termodinamica il cui *unico* risultato sia assorbire calore da una sola sorgente e trasformarlo interamente in lavoro. In pratica, è impossibile realizzare una macchina capace di trasformare calore in lavoro usando solo una sorgente a temperatura T . Se questo fosse possibile, potremmo estrarre calore dall'oceano e trasformarlo interamente in lavoro utile.

Conseguenze

Da queste affermazioni è possibile derivare conseguenze importanti riguardanti l'efficienza di una macchina. L'enunciato di Kelvin implica che per produrre lavoro una macchina ha bisogno di operare come minimo tra due sorgenti. Se Q_1 è il calore assorbito dalla sorgente a temperatura T_1 e Q_2 il calore assorbito dalla sorgente a temperatura T_2 , in un ciclo dalla prima legge $\Delta U = 0$. Ne segue

$$Q_1 - Q_2 = W.$$

Il rendimento di una macchina può essere definito come

$$\eta \equiv \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}.$$

È possibile mostrare che il rendimento di una macchina reversibile η_{rev} è sempre maggiore dell'efficienza η di ogni altra macchina che lavora tra le stesse temperature

$$\eta_{rev} \geq \eta.$$

Come corollario di questo teorema, segue che due macchine reversibili che lavorano tra due sorgenti alle stesse temperature T_1 e T_2 rispettivamente, hanno lo stesso rendimento. Segue che η_{rev} è una funzione universale di T_1 e T_2 . Per trovare questa funzione universale, calcoliamo il rendimento di una macchina particolare, chiamata la *macchina di Carnot*, che è una macchina reversibile ideale fatta di un cilindro riempito di un gas ideale. La macchina esegue una trasformazione ciclica fatta di due trasformazioni isoterme e due adiabatiche. Ogni punto nel piano $P - V$ rappresenta uno stato di equilibrio. ab è un'isoterma a temperatura T_1 durante la quale il sistema assorbe una quantità di calore Q_1 . cd è l'isoterma a temperatura T_2 ($T_2 < T_1$) in cui il sistema cede una quantità di calore Q_2 . bc e ad sono adiabatiche. Per la semplicità del ciclo, il rendimento η_{rev} può essere calcolato e si trova essere uguale a

$$\eta_{rev} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

Perciò tutte le macchine reversibili funzionanti tra le temperature T_1 e T_2 hanno un rendimento così calcolabile. Usando la disuguaglianza $\eta_{rev} \geq \eta$ e la definizione di η , segue che ogni macchina funzionante tra due temperature T_1 e T_2 soddisfa la disuguaglianza

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1},$$

in pratica

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} \leq 0,$$

essendo l'uguaglianza valida per una macchina reversibile.

Questa relazione può essere estesa ad una macchina che lavora con più sorgenti. Sia ΔQ_i la quantità di calore che il sistema scambia con la sorgente i alla temperatura T_i . Supposta $\Delta Q_i > 0$ se il calore è assorbito e $\Delta Q_i < 0$ se il calore è ceduto, si ha la relazione

$$\sum_i \frac{\Delta Q_i}{T_i} \leq 0.$$

Nel limite ideale in cui il numero di sorgenti diventa infinito ed il calore scambiato è infinitesimo, questa relazione diventa

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0.$$

In pratica, in ogni trasformazione ciclica in cui la macchina scambia una quantità di calore infinitesima δQ con una sorgente a temperatura T , vale questa relazione. L'uguaglianza vale per trasformazioni cicliche reversibili.

1.1.4 L'entropia

In una trasformazione reversibile l'integrale attraverso ogni ciclo è zero, perciò la funzione integranda deve essere un differenziale esatto. Quindi possiamo definire

$$dS \equiv \frac{\delta Q}{T},$$

dove δQ è il calore scambiato in una trasformazione reversibile con una sorgente a temperatura T . La funzione S il cui differenziale è dS è chiamata entropia, e dipende solo dallo stato termodinamico. Otteniamo

$$S_A - S_B = (rev) \int_B^A \frac{\delta Q}{T},$$

dove l'integrale è definito lungo ogni trasformazione reversibile. La funzione S è definita a meno di una costante.

Scegliendo uno stato fisso arbitrario O a cui attribuiamo entropia zero $S_O = 0$, l'entropia può essere definita come

$$S = (rev) \int_O^A \frac{\delta Q}{T}.$$

In questa definizione assumiamo che ogni stato A può essere raggiunto con una trasformazione reversibile che comincia in O . Comunque questo non è il caso generale. Il problema può essere aggirato usando la terza legge della termodinamica, che afferma che ogni stato a $T = 0$ ha la stessa entropia. Quindi per ogni stato A , possiamo scegliere uno stato adatto O a $T = 0$ a cui può essere attribuita entropia zero tale che A può essere raggiunto con una trasformazione reversibile che inizia in O .

Illustriamo ora alcune proprietà dell'entropia. Consideriamo una trasformazione irreversibile che trasforma il sistema da uno stato A ad uno stato B . Possiamo sempre immaginare un'altra trasformazione reversibile che porta il sistema da B ad A . Usando la disuguaglianza di Clausius per il ciclo si ha

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = (irr) \int_A^B \frac{\delta Q}{T} + (rev) \int_B^A \frac{\delta Q}{T} \leq 0.$$

Segue dalla definizione di entropia che

$$(irr) \int_A^B \frac{\delta Q}{T} \leq S_B - S_A.$$

Se la trasformazione irreversibile da A a B è adiabatica, in pratica, senza scambio di calore con sorgenti esterne, allora $\delta Q = 0$. Quindi

$$S_B - S_A \geq 0.$$

Se un sistema evolve naturalmente da uno stato all'altro senza scambiare calore con l'ambiente esterno, l'entropia del sistema cresce finché raggiunge un valore massimo, che corrisponde ad uno stato di equilibrio. Perciò un sistema adiabatico evolve naturalmente verso stati con entropia maggiore.

Queste proprietà dell'entropia sono dirette conseguenze della seconda legge della termodinamica come enunciata da Kelvin e Clausius. L'ultima equazione in particolare ha una conseguenza drammatica: implica che esiste una "freccia del tempo", poiché il tempo deve scorrere nella direzione in cui l'entropia aumenta. In un sistema isolato l'entropia deve sempre crescere,

così i fenomeni naturali sono irreversibili. In accordo alla seconda legge della termodinamica, se un sistema evolve naturalmente dallo stato A allo stato B , non può evolvere spontaneamente da B ad A . La nostra esperienza quotidiana conferma appieno questo risultato. Due sistemi che vengono in contatto inizialmente a diverse temperature evolveranno verso uno stato di temperatura intermedia dopodiché non passa più calore da uno all'altro. Il processo inverso in cui i due sistemi iniziano ad una temperatura uniforme e dopo raggiungono uno stato in cui hanno diverse temperature non è mai realizzato. Ogni evento come l'esplosione di una bomba o un fuoco che sfugge al controllo conferma drammaticamente la validità della seconda legge della termodinamica.

A prima vista, la seconda legge della termodinamica sembra contraddire le leggi microscopiche della dinamica. Queste leggi, sia classiche che quantistiche, sono invarianti per inversione temporale, che implica che se un fenomeno si verifica in natura, lo stesso fenomeno deve anche verificarsi se il tempo va all'incontrario. Come possono essere riconciliate le leggi della dinamica con le leggi macroscopiche della termodinamica? Più in là considereremo questa domanda dentro la sezione di meccanica statistica, quando una interpretazione probabilistica del concetto di entropia chiarificherà molte domande associate alla seconda legge della termodinamica.

1.2 I potenziali termodinamici

Alla luce del teorema di Clausius e della definizione di entropia la prima legge della termodinamica per una trasformazione reversibile infinitesima di un numero fissato di particelle può essere scritta

$$dU = TdS - PdV,$$

dove P è la pressione, V il volume e $\delta W = PdV$ il lavoro meccanico fatto dal sistema sull'ambiente esterno. Poiché $U = U(S, V)$ è una funzione di S e V , e dU è un differenziale esatto, segue che

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V &= T \\ \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S &= -P. \end{aligned}$$

Poiché la derivata dell'energia rispetto ad S dà T , S e T sono chiamate variabili coniugate. Similmente, V e $-P$ sono variabili coniugate.

A volte è conveniente considerare un potenziale termodinamico funzione di T invece della sua variabile coniugata S . Per questo, introduciamo il potenziale di Helmotz A , ottenuto da U sottraendo il prodotto delle variabili coniugate TS

$$A = U - TS.$$

Differenziando $dA = dU - TdS - SdT$ e ricordando l'espressione di dU troviamo

$$dA = -PdV - SdT.$$

Notiamo che l'energia libera è una funzione di V e T e che

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V &= -S \\ \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T &= -P. \end{aligned}$$

Similmente, possiamo definire l'entalpia

$$H = U + PV.$$

Differenziando troviamo

$$dH = dU + PdV + VdP = TdS + VdP,$$

da cui

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P &= T \\ \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S &= V. \end{aligned}$$

Infine, l'energia libera di Gibbs

$$G = A + PV.$$

Differenziando troviamo

$$dG = dA + PdV + VdP = VdP - SdT,$$

con

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T &= V \\ \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P &= -S.\end{aligned}$$

Tutte queste relazioni possono essere riprodotte usando il diagramma di Born

$$\begin{array}{ccc} V & A & T \\ U & & G \\ S & H & P \end{array}.$$

Le funzioni U , A , G ed H sono al centro dei lati del quadrato tra le loro variabili naturali. La derivata rispetto ad una variabile con l'altra fissata si può trovare seguendo la diagonale. Se la direzione è opposta alla freccia, si usa un segno meno, per esempio

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S.$$

L'operazione che abbiamo fatto per sostituire una variabile con la sua coniugata è chiamata trasformata di Legendre. In generale, se $f(x)$ è una funzione di x con il differenziale

$$df = udx \text{ con } u \equiv \frac{df}{dx},$$

la trasformata di Legendre di f è

$$g \equiv f - xu,$$

dove x ed u sono variabili coniugate. Differenziando

$$dg = df - xdu - udx = -xdu,$$

che mostra che g è funzione solo di u . Per ottenere esplicitamente $g(u)$, uno deve imporre $x = x(u)$ e sostituire.

Finora, abbiamo considerato il numero di particelle N fissato. Se in una trasformazione il numero di particelle cambia, allora il lavoro meccanico nella prima legge della termodinamica contiene un ulteriore termine, $-\mu dN$, dove

μ è il potenziale chimico che rappresenta il lavoro fatto per aggiungere una particella al sistema. La prima legge della termodinamica è allora scritta

$$dU = TdS - PdV + \mu dN.$$

Se ci sono più specie di particelle, un termine $\mu_i dN_i$ deve essere aggiunto per ogni specie. Se, in aggiunta, ci sono forme di lavoro oltre a quello “meccanico” PdV , allora ci saranno termini aggiuntivi.

Ne segue che $U = U(S, V, N)$ è una funzione delle variabili S , V ed N e che

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N} &= T \\ \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N} &= -P \\ \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V} &= \mu. \end{aligned}$$

Poiché U è una funzione estensiva delle variabili estensive S , V ed N , segue che

$$U(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = \lambda U(S, V, N),$$

dove λ è un fattore di scala. Poiché λ è arbitrario, possiamo differenziare rispetto a λ . Ponendo $\lambda = 1$, otteniamo

$$U = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N} S + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N} V + \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V} N.$$

Questo significa che

$$U = TS - PV + \mu N,$$

da cui otteniamo un’espressione per il potenziale di Gibbs

$$G \equiv U - TS + PV = \mu N.$$

È anche utile considerare il gran potenziale

$$\Phi \equiv A - \mu N,$$

che è la trasformata di Legendre del potenziale di Helmholtz. Si vede che

$$\Phi = -PV.$$

1.2.1 Significato fisico dei potenziali termodinamici

Consideriamo un sistema isolato fatto da due sottosistemi #1 e #2 in contatto termico, dove U_1 e U_2 sono le energie dei due sottosistemi ed $U_{tot} = U_1 + U_2$ è l'energia totale. Poiché l'entropia è additiva, l'entropia totale è

$$S_{tot} = S_1(U_1) + S_2(U_2).$$

Se il sistema non è in equilibrio, i due sottosistemi scambieranno energia finché è raggiunta la massima entropia, quindi

$$\left(\frac{\partial S_{tot}}{\partial U_1}\right)_V = \left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1}\right)_V + \left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2}\right)_V \frac{\partial U_2}{\partial U_1} = 0.$$

Poiché

$$\frac{\partial U_2}{\partial U_1} = -1,$$

allora

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U_1}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial U_2}\right)_V.$$

Questo conduce a

$$T_1 = T_2.$$

Se il sottosistema #2 è molto più grande del sottosistema #1, allora può essere considerato una sorgente a temperatura fissata T . Il massimo dell'entropia totale corrisponderà al minimo dell'energia libera del sottosistema #1. Infatti usando il fatto che

$$\left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2}\right)_V = \frac{1}{T}$$

abbiamo

$$\left(\frac{\partial S_{tot}}{\partial U_1}\right)_V = \frac{\partial S_1}{\partial U_1} - \frac{1}{T} = 0.$$

Questa equazione corrisponde a minimizzare l'energia libera del sottosistema #1

$$A = U_1 - TS_1(U_1).$$

Chapter 2

Introduzione alla meccanica statistica

Molti dei sistemi che osserviamo in natura - per esempio gas, solidi, liquidi, radiazione elettromagnetica (fotoni) - sono fatti di un numero molto grande di particelle. Lo studio di tali sistemi è complicato. Anche quando le interazioni tra le particelle sono piuttosto semplici, il grande numero di particelle coinvolto genera una complessità che può produrre un comportamento alquanto inaspettato. Gli esempi includono la transizione improvvisa di un liquido in un solido, la formazione di modelli tali come quelli trovati nei fiocchi di neve, o l'organizzazione affascinante ed estremamente complessa che si verifica nei sistemi biologici.

I sistemi macroscopici cominciarono ad essere studiati da un punto di vista fenomenologico nell'ultimo secolo. Le leggi che sono state scoperte appartengono al regno della termodinamica, come abbiamo visto nel capitolo precedente. Comunque, nella seconda metà dell'ultimo secolo, con lo sviluppo della teoria atomica, i sistemi macroscopici cominciarono ad essere studiati da un punto di vista microscopico. È tale approccio che diede luce al campo della meccanica statistica. Perciò, sebbene sia termodinamica che meccanica statistica studiano gli stessi sistemi macroscopici, il loro approccio è diverso.

La termodinamica studia i sistemi macroscopici da un punto di vista macroscopico, considerando parametri macroscopici che caratterizzano il sistema come pressione, volume e temperatura senza chiedersi se il sistema sia fatto o no di particelle (per esempio, atomi o molecole). D'altra parte, la meccanica statistica studia i sistemi macroscopici da un punto di vista microscopico, per esempio, esamina come un sistema fatto di particelle - atomi o

molecole - esibisce un comportamento governato dalle leggi della meccanica classica o quantistica; il suo scopo è di predire il comportamento macroscopico di un sistema in termini della dinamica microscopica molecolare del sistema. A differenza della termodinamica, la meccanica statistica studia anche le fluttuazioni dai valori di equilibrio. Queste fluttuazioni svaniscono nel limite termodinamico dove il numero di particelle N ed il volume V tendono entrambi all'infinito mentre il rapporto $\rho \equiv \frac{N}{V}$ rimane finito. In tale limite la meccanica statistica riproduce le leggi della termodinamica. Così la meccanica statistica non solo contiene la termodinamica come limite particolare, ma fornisce anche una base microscopica e quindi una comprensione più profonda delle leggi della termodinamica.

Allora come studiamo un sistema macroscopico fatto di 10^{24} particelle? In principio, assumendo alcune interazioni ragionevoli tra le particelle, potremmo studiare l'equazione del moto di una singola particella e seguire la sua evoluzione. Ma tale compito per un grande numero di particelle è impossibile. Supponiamo un tentativo, in un singolo lancio di una moneta, di usare le leggi della meccanica classica per predire l'evoluzione del movimento della moneta e quindi la situazione finale. Anche se uno prende in considerazione tutte le interazioni con la mano e con l'aria, uno avrebbe bisogno di conoscere esattamente le condizioni iniziali. Questi eventi sono estremamente sensibili alle condizioni iniziali. Ogni cambio infinitesimo nelle condizioni iniziali sarà amplificato drammaticamente, dando vita ad una traiettoria completamente diversa.

Si deve ricorrere a nuovi concetti basati su un approccio probabilistico. Si rinuncia ad una conoscenza dettagliata del sistema data tentando di predire l'esatta evoluzione di tutte le singole particelle. Invece di predire l'esatta evoluzione di tutte le particelle individuali, l'approccio probabilistico si occupa solo della probabilità che un dato evento si verifichi. Perciò la mira è di predire una distribuzione di probabilità per tutti gli eventi microscopici. Da tali distribuzioni probabilistiche si possono valutare valori medi e le fluttuazioni attorno a tali medie.

Nel caso di una moneta, che non ha apparente asimmetria, è naturale assumere che la probabilità che uno dei due eventi si verifichi (per esempio, testa) sia $\frac{1}{2}$. Questa predizione ovviamente non può essere verificata sperimentalmente in un singolo evento (per esempio, un lancio). Come si paragona la teoria con gli esperimenti? Gli esperimenti devono essere il risultato di una media di più realizzazioni. Si ha bisogno di lanciare più monete o una singola

moneta più volte. La frequenza della testa è data da

$$\omega_+ \equiv \frac{N_+}{N},$$

dove N_+ è il numero di monete con un risultato testa ed N è il numero totale di monete. Questa frequentemente è una quantità sperimentale che può essere misurata. Nel limite $N \rightarrow \infty$, il risultato si avvicinerà ad $\frac{1}{2}$ se la teoria è corretta.

2.1 Cammino casuale (Random walk)

In questa sezione svilupperemo le idee di base della meccanica statistica (in un capitolo più in là presenteremo una formulazione più dettagliata e precisa). Per far questo, consideriamo in dettaglio l'esempio di particelle che si diffondono in un mezzo viscoso. Per fissare l'idea, consideriamo una singola molecola che si diffonde per l'aria. L'approccio esatto sarebbe di risolvere le equazioni dinamiche per le molecole dell'intero sistema $\{molecole + aria\}$. L'approccio della meccanica statistica è probabilistico - di calcolare la probabilità per ogni possibile traiettoria della particella.

Le idee essenziali emergono se prima semplifichiamo il problema: discretizziamo spazio e tempo e consideriamo il moto in una dimensione. Assumiamo che la particella parte nell'origine e, in ogni intervallo di tempo τ , fa un passo di lunghezza a_0 a destra con probabilità p o a sinistra con probabilità $q \equiv 1 - p$. In pratica, ogni passo corrisponde ad una collisione con delle particelle d'aria, e dopo ogni collisione la molecola ha perso completamente ogni memoria della sua storia passata. L'effetto dell'aria è preso in considerazione in modo probabilistico. Se c'è simmetria tra destra e sinistra, scegliamo $p = q = \frac{1}{2}$. Altrimenti, se c'è un impulso che rende la destra o la sinistra più favorevole, $p \neq \frac{1}{2}$. Consideriamo il caso generale in cui p è un parametro. Il problema è chiamato del cammino casuale, e chiamato *il cammino dell'ubriaco*.

Eventualmente vogliamo essere in grado di determinare la probabilità che una data formica che comincia a $t = 0$ nell'origine sarà alla distanza $x = ma_0$ al tempo $t = N\tau$ (dopo N passi), dove a_0 è la costante del reticolo ed m è un intero. Consideriamo prima il seguente esempio

$$p(rrrl) = pppq$$

$$\begin{aligned}
p(rrlr) &= ppqp \\
p(rlrr) &= pqpp \\
p(lrrr) &= qppp,
\end{aligned}$$

dove, per esempio, $p(rrrl)$ è la probabilità che la formica farà tre passi a destra (r) ed uno a sinistra (l). Ognuna delle quattro sequenze ha la stessa probabilità di verificarsi, p^3q , così la probabilità $P_4(3)$ che una formica farà un cammino di quattro passi in cui tre passi sono a destra ed uno a sinistra è la somma delle quattro probabilità (poiché gli eventi sono mutuamente esclusivi) $P_4(3) = 4p^3q$.

In generale, la probabilità che un camminatore compia n_1 passi a destra ed $n_2 = N - n_1$ passi a sinistra è data dalla distribuzione binomiale

$$P_N(n_1) = C_N(n_1)p^{n_1}q^{n_2},$$

dove

$$N \equiv n_1 + n_2,$$

e

$$C_N(n_1) = \binom{N}{n_1} = \frac{N!}{n_1!(N - n_1)!}$$

è la degenerazione, per esempio, il numero di cammini indipendenti in cui n_1 passi sono a destra. Lo spostamento m è connesso ad n_1 ed n_2 mediante

$$m = n_1 - n_2.$$

Calcoliamo prima lo spostamento medio

$$\langle m \rangle = \langle n_1 \rangle - \langle n_2 \rangle.$$

Per calcolare $\langle n_1 \rangle$, dobbiamo sommare tutti i modi indipendenti di prendere n_1 passi a destra, ognuno con il suo peso appropriato, cioè

$$\langle n_1 \rangle = \sum_{n_1} n_1 P_N(n_1) = \sum_{n_1} n_1 C_N(n_1) p^{n_1} q^{n_2}.$$

Per valutare l'espressione, introduciamo la “funzione generatrice”

$$Z(x, y) \equiv \sum_{n_1=0}^N C_N(n_1) x^{n_1} y^{n_2}.$$

Otteniamo

$$x \frac{\partial Z}{\partial x} \Big|_{\substack{x=p \\ y=q}} = \sum_{n_1=0}^N n_1 C_N(n_1) x^{n_1} y^{n_2} \Big|_{\substack{x=p \\ y=q}},$$

che coincide con $\langle n_1 \rangle$. Usando l'espansione binomiale, la somma è semplicemente

$$Z(x, y) = (x + y)^N,$$

così

$$x \frac{\partial Z}{\partial x} \Big|_{\substack{x=p \\ y=q}} = Nx(x + y)^{N-1} \Big|_{\substack{x=p \\ y=q}} = Np.$$

Perciò

$$\langle n_1 \rangle = Np.$$

Calcoliamo $\langle n_2 \rangle$ esattamente nello stesso modo

$$\langle n_2 \rangle = y \frac{\partial Z}{\partial y} \Big|_{\substack{x=p \\ y=q}} = Nq.$$

Sostituendo, troviamo il valor medio di m dopo N passi

$$\langle m \rangle = N(p - q).$$

In aggiunta al valor medio $\langle m \rangle$, è importante calcolare la fluttuazione intorno alla media

$$\langle (\Delta m)^2 \rangle = 4(\langle n_1^2 \rangle - \langle n_1 \rangle^2).$$

Per calcolare $\langle n_1^2 \rangle$, usiamo di nuovo l'approccio con la funzione generatrice

$$\langle n_1^2 \rangle = \left[x \frac{\partial}{\partial x} \left(x \frac{\partial Z}{\partial x} \right) \right]_{\substack{x=p \\ y=q}}.$$

Il calcolo successivo dà

$$\langle n_1^2 \rangle = (Np)^2 + Npq = \langle n_1 \rangle^2 + Npq.$$

Infine sostituendo si ha

$$\langle (\Delta m)^2 \rangle = 4Npq.$$

La “larghezza” del range dentro cui m si distribuisce, quindi, lo spostamento quadratico medio, è dato dalla radice quadrata della fluttuazione

$$w \equiv [\langle (\Delta m)^2 \rangle]^{\frac{1}{2}} = \sqrt{4Npq}.$$

Qual è il significato del valor medio $\langle m \rangle$ e del suo scarto quadratico medio w ? Se consideriamo più camminatori, ognuno che si muove di cammino casuale, allora lo spostamento medio di tutti i camminatori coinciderà con quello calcolato. Ma se chiediamo quale sarebbe uno spostamento tipico m^* per un camminatore scelto a caso, allora m^* soddisfa la seguente relazione

$$\langle m \rangle - w \leq m^* \leq \langle m \rangle + w.$$

L'equazione prende diversi limiti con la dipendenza di m^* a seconda se $p = q$ o $p \neq q$. Se $p = q$, allora $\langle m \rangle = 0$ e $-w \leq m^* \leq w$. Comunque, se $p \neq q$, $\langle m \rangle \sim N$ mentre $w \sim \sqrt{N}$, così $\langle m \rangle \leq m^* \leq \langle m \rangle$. Quindi

$$m^* \sim \begin{cases} \sqrt{N} & \text{se } p = q \\ N & \text{se } p \neq q \end{cases}.$$

Se interpretiamo un camminatore casuale come una particella che si diffonde in un reticolo con passo a_0 , allora lo spostamento dopo N collisioni separate da un intervallo di tempo τ è $\langle m \rangle a_0$, dove $t = N\tau$ è il tempo. Quindi lo spostamento tipico dopo un tempo t è

$$m^* a_0 \sim \begin{cases} \sqrt{Dt} & \text{per } p = q \\ Vt & \text{per } p \neq q \end{cases},$$

dove $D = \frac{a_0^2}{\tau}$ è la costante di diffusione e $V = \frac{(p-q)}{a_0}$ è la velocità di deriva.

2.1.1 Approssimazione gaussiana

Mostriamo ora che la distribuzione trovata nel limite di N molto grandi può essere ben approssimata da una distribuzione gaussiana. A questo fine, consideriamo $P_N(n_1)$ per grandi N come funzione continua della variabile continua n_1 , e allora sviluppiamo $\ln P_N(n_1)$ intorno al valore massimo $n_1 = \bar{n}_1$

$$\ln P_N(n_1) = \ln P_N(\bar{n}_1) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \ln P_N(n_1)}{\partial n_1^2} \bigg|_{n_1=\bar{n}_1} (n_1 - \bar{n}_1)^2 + \dots$$

dove omettiamo il termine in derivata prima poiché

$$\frac{\partial \ln P_N(n_1)}{\partial n_1} \bigg|_{n_1=\bar{n}_1} = 0.$$

Ignorando termini di ordine più alto, troviamo immediatamente la distribuzione gaussiana

$$P_N(n_1) = P_N(\overline{n_1}) e^{-\frac{1}{2}\lambda(n_1 - \overline{n_1})^2},$$

con

$$\lambda = - \left. \frac{\partial^2 \ln P_N(n_1)}{\partial n_1^2} \right|_{n_1 = \overline{n_1}}.$$

Dobbiamo calcolare $\overline{n_1}$, λ e mostrare che i termini più alti nello sviluppo di $\ln P_N(n_1)$ possono essere trascurati.

Ricordando l'espressione di $P_N(n_1)$ segue che

$$\ln P_N(n_1) = \ln N! - \ln(N - n_1)! - \ln n_1! + n_1 \ln p + (N - n_1) \ln q.$$

L'approssimazione di Stirling per grandi N afferma che

$$\ln n! = n \ln n - n + O\left(\frac{1}{\sqrt{n}}\right).$$

Riscrivendo $\ln P_N(n_1)$ con questa approssimazione e richiedendo che la derivata prima sia zero, troviamo che il valore $\overline{n_1}$ è dato da

$$\overline{n_1} = Np,$$

che mostra che $\overline{n_1}$ è l'esatto valore medio $\langle n_1 \rangle$. La derivata seconda è data da

$$\lambda = - \left. \frac{\partial^2 \ln P_N(n_1)}{\partial n_1^2} \right|_{n_1 = \overline{n_1}} = \frac{1}{Npq},$$

ed in generale la derivata k - ma da

$$\left. \frac{\partial^k \ln P_N(n_1)}{\partial n_1^k} \right|_{n_1 = \overline{n_1}} \sim \frac{1}{(Npq)^{k-1}}.$$

Quindi gli ordini più alti possono essere trascurati, e l'approssimazione gaussiana è valida, a patto che

$$|n_1 - \overline{n_1}| \ll Npq.$$

O d'altra parte se

$$\frac{(n_1 - \overline{n_1})^2}{Npq} \gg 1,$$

allora $P_N(n_1)$ e la sua approssimazione gaussiana è molto più piccola di $P_N(\bar{n}_1)$. Perciò quando in pratica $|n_1 - \bar{n}_1| \sim Npq$, questa equazione è soddisfatta a patto che

$$Npq \gg 1.$$

Quindi questa condizione assicura che l'approssimazione gaussiana è valida nell'intera regione dove $P_N(n_1)$ non è trascurabile. Vicino a $p = 1$ o $p = 0$ quando la condizione non è più soddisfatta, è più appropriata un'approssimazione diversa, che conduce alla distribuzione di Poisson.

Infine, il valore di $P_N(n_1)$ può essere ottenuto usando la condizione che la somma su tutte le probabilità sia 1. Rimpiazzando la somma con un integrale abbiamo

$$\sum_{n_1=0}^N P_N(n_1) = \sum_{n_1=0}^{\infty} P_N(n_1) \Delta n_1 = 1,$$

dove $\Delta n_1 = 1$, cambiando variabili

$$\begin{aligned} x &= \frac{n_1 - \bar{n}_1}{\sqrt{N}}; \\ \Delta x &= \frac{\Delta n_1}{\sqrt{N}} = \frac{1}{\sqrt{N}}. \end{aligned}$$

La somma nel limite di grandi N può essere rimpiazzata da un integrale ed i limiti di integrazione vanno da $x = -\infty$ ad $x = +\infty$. Si ricava

$$\sum_{n_1=0}^N P_N(n_1) \Delta n_1 = P_N(\bar{n}_1) \sqrt{N} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{x^2}{2pq}} dx = 1.$$

Valutando l'integrale gaussiano, abbiamo

$$P_N(\bar{n}_1) = \frac{1}{\sqrt{2\pi Npq}}.$$

Infine otteniamo una distribuzione $P_N(n_1)$ data da

$$P_N(n_1) = \frac{1}{\sqrt{2\pi Npq}} e^{-\frac{(n_1 - \bar{n}_1)^2}{2Npq}},$$

che è una distribuzione gaussiana centrata intorno ad $\bar{n}_1 \equiv Np$ di larghezza $w = \langle (n_1 - \bar{n}_1)^2 \rangle^{\frac{1}{2}} = \sqrt{Npq}$. Esprimendo tutto in termini dello spostamento

$m = 2n_1 - N$, otteniamo la probabilità $\overline{P}_N(m) = \frac{1}{2}P_N(\frac{m+N}{2})$ che dopo N passi lo spostamento netto sia m

$$\overline{P}_N(m) = \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{2\pi Npq}} e^{-\frac{(m-\overline{m})^2}{8Npq}},$$

che è anche una gaussiana con un massimo diverso

$$\overline{m} = N(p - q),$$

e due volte la larghezza

$$\langle (\Delta m)^2 \rangle = 4Npq.$$

Notiamo che questi risultati sono in accordo con quanto detto prima.

La generalizzazione del cammino casuale a più dimensioni può essere ricavata usando lo stesso approccio. La distribuzione gaussiana apparirà spesso in meccanica statistica. Una data distribuzione $f(x)$ può avere una forma gaussiana basata sulle seguenti richieste generali: (i) $f(x)$ ha un massimo per $x = x_0$; (ii) $\ln f(x)$ può essere sviluppato in serie di Taylor intorno ad x_0

$$\ln f(x) = \ln f(x_0) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \ln f(x) \Big|_{x=x_0} (x - x_0)^2 + \dots$$

ed i termini di ordine maggiore possono essere trascurati. Sotto queste richieste si trova

$$f(x) = f(x_0) e^{-\frac{1}{2}\lambda(x-x_0)^2},$$

con λ data da

$$\lambda \equiv \left| \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} \ln f(x) \right)_{x=x_0} \right|.$$

Un esempio è

$$f(x) = [g(x)]^N,$$

con

$$g(x) = x e^{-\frac{x}{x_0}}.$$

Quindi $g(x)$ ha un massimo intorno ad x_0 e può essere sviluppata intorno ad x_0 . Questo esempio mostra anche che sviluppando non $\ln f(x)$ ma piuttosto $f(x)$ stessa intorno ad x_0 , non ci si può permettere il troncamento dello sviluppo nel limite per N grande.

2.2 Distribuzione di particelle in una scatola

Consideriamo una scatola con N particelle debolmente interagenti tra loro diviso in due parti uguali. Immaginiamo un esperimento ideale che prende W foto consecutive in un intervallo di tempo τ . Ogni foto rappresenta una configurazione microscopica. Una variabile macroscopica associata al sistema è il numero medio di particelle nella metà sinistra della scatola. Se vogliamo prevedere tale valore, l'approccio della meccanica classica sarebbe di risolvere l'equazione del moto, dato il potenziale di interazione tra le particelle e date le condizioni iniziali, posizioni e velocità delle particelle. Una volta calcolate le coordinate delle particelle in funzione del tempo, si dovrebbe valutare il numero medio di particelle nella parte sinistra della scatola. La meccanica statistica prende un approccio probabilistico a questo problema.

Come nel problema del cammino casuale, assumiamo che la probabilità che una data particella sarà nella parte sinistra della scatola sia $p = \frac{1}{2}$ e a destra sia $q = 1 - p = \frac{1}{2}$, data la simmetria tra destra e sinistra. Per esempio, una particella ha due possibili configurazioni, mentre due particelle hanno quattro possibili configurazioni. Poiché le particelle sono debolmente interagenti, possiamo assumere che la probabilità per una configurazione di due particelle è il prodotto della probabilità delle configurazioni di singola particella. Ogni configurazione microscopica ha perciò la stessa probabilità di realizzarsi: $\frac{1}{2}$. La probabilità che una particella sarà a destra e l'altra a sinistra è

$$p(1, 1) = 2 \cdot \frac{1}{4} = \frac{1}{2}.$$

Poiché 2 è il numero di configurazioni che realizza quell'evento, 2 è la degenerazione dell'evento.

In generale, se abbiamo N particelle distinguibili, la probabilità di trovare n_1 particelle a sinistra ed $n_2 = N - n_1$ a destra è data da

$$P_N(n_1) = \binom{N}{n_1} p^{n_1} q^{n_2},$$

dove

$$\binom{N}{n_1} = \frac{N!}{n_1!(N - n_1)!}$$

è la degenerazione, cioè il numero di configurazioni microscopiche che realizza l'evento che n_1 particelle siano a sinistra ed $n_2 = N - n_1$ a destra. La probabilità che una particella sia a sinistra è p , e che una particella sia a

destra è $q = 1 - p$. Nel caso considerato, $p = q = \frac{1}{2}$, ma se la scatola è divisa in due volumi diversi V_1 e V_2 , allora

$$\begin{aligned} p &= \frac{V_1}{V_1 + V_2} \\ q &= \frac{V_2}{V_1 + V_2}. \end{aligned}$$

Il concetto importante da sottolineare è la degenerazione. Per esempio, nel caso di $p = q = \frac{1}{2}$, sebbene ogni configurazione microscopica ha lo stesso peso, ciò che rende una configurazione macroscopica più o meno probabile è il numero di configurazioni richieste per realizzare la configurazione macroscopica. Per grandi valori di N , la distribuzione di probabilità diventa

$$P_N(n_1) = \frac{1}{\sqrt{2\pi Npq}} e^{-\frac{1}{2Npq}(n_1 - \overline{n_1})^2}$$

dove $\overline{n_1} = Np = \frac{N}{2}$.

La fluttuazione delle particelle è $\sqrt{N}$, che significa che il numero tipico di particelle n_1 a sinistra nella scatola è dato da

$$\frac{N}{2} - \sqrt{N} \leq n_1 \leq \frac{N}{2} + \sqrt{N}.$$

Introduciamo la quantità intensiva

$$x \equiv \frac{n_1}{N},$$

dove x è la frazione di particelle a sinistra nella scatola. Sostituendo

$$\frac{1}{2} - \frac{\sqrt{N}}{N} \leq x \leq \frac{1}{2} + \frac{\sqrt{N}}{N}.$$

Per $N \rightarrow \infty$, il solo valore possibile è $x = \frac{1}{2}$.

Per studiare le fluttuazioni in x intorno ad $\frac{1}{2}$ quando N è finito, definiamo $\wp_N(x)dx$ come la probabilità di trovare una frazione tra x ed $x + dx$. Per calcolare $\wp_N(x)$, dobbiamo prima collegarla a $P_N(n_1)$

$$P_N(n_1)dn_1 = \wp_N(x)dx$$

dove sappiamo che

$$dn_1 = Ndx.$$

Troviamo quindi nel caso di volumi uguali, $p = q = \frac{1}{2}$,

$$\wp_N(x) = \frac{\sqrt{N}}{\sqrt{\frac{\pi}{2}}} e^{-2N(x-\frac{1}{2})^2}.$$

La distribuzione nella variabile intensiva x ha una larghezza proporzionale ad $N^{-\frac{1}{2}}$ ed un'ampiezza proporzionale ad $N^{\frac{1}{2}}$ e, nel limite $N \rightarrow \infty$, tende alla funzione delta piccata intorno al valor medio $x = \frac{1}{2}$. Questo significa che sebbene ogni configurazione *microscopica* è permessa ed ha la stessa probabilità, la configurazione *macroscopica* corrispondente ad $x = \frac{1}{2}$ è realizzata da quelle configurazioni microscopiche che sono dominanti nel limite $N \rightarrow \infty$. Perciò esso si verifica con probabilità 1 e tutti gli altri stati macroscopici corrispondenti ad $x \neq \frac{1}{2}$ hanno probabilità zero di verificarsi.

Questo esempio ci insegna che è possibile prevedere proprietà macroscopiche di un sistema senza seguire i moti di tutte le singole particelle. L'approccio è basato su una descrizione probabilistica ed è basato su alcuna assunzioni ragionevoli sulla probabilità *a priori*. Le quantità medie calcolate devono essere confrontate con le misure medie sul sistema. Nel limite per N grande, la distribuzione $\wp_N(x)$ tende ad una gaussiana intorno al valor medio, che corrisponde anche a quello più probabile. Lo stato caratterizzato dal valore più probabile è estremamente degenere, perciò, il limite $N \rightarrow \infty$ coincide con la totalità delle configurazioni microscopiche; la frazione di configurazioni tende ad 1 nel limite $N \rightarrow \infty$. Tutti gli altri stati macroscopici hanno probabilità zero di verificarsi.

Nel prossimo capitolo, formalizzeremo questo esempio in una struttura concettuale coerente, come indirizziamo i postulati fondamentali della meccanica statistica.

Chapter 3

I postulati della meccanica statistica

3.1 Insiemi statistici

Come affermato prima, la meccanica statistica studia i sistemi macroscopici esaminando i loro elementi microscopici, elementi che obbediscono alle leggi della meccanica classica o meccanica quantistica. Per descrivere un sistema isolato in completo dettaglio possiamo usare anche la meccanica classica o la meccanica quantistica. Usando le leggi della meccanica quantistica, si deve trovare la soluzione - data la funzione d'onda ψ a $t = 0$ - dell'equazione di Schrödinger dipendente dal tempo

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = H\psi,$$

dove H è l'Hamiltoniana del sistema e ψ è la funzione d'onda, le coordinate spaziali delle particelle.

In meccanica classica, uno stato microscopico di un sistema tridimensionale è caratterizzato dalle coordinate $\{q_1 \dots q_{3N}\}$ ed i loro momenti coniugati $\{p_1 \dots p_{3N}\}$. L'evoluzione del sistema si trova risolvendo le equazioni di Hamilton

$$\begin{cases} \dot{q}_i(t) = \frac{\partial H}{\partial p_i} \\ \dot{p}_i(t) = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \end{cases} \quad i = 1 \dots 3N.$$

Per condizioni iniziali fissate

$$\begin{cases} q(t_0) = q_0 \\ p(t_0) = p_0 \end{cases} ,$$

c'è solo una soluzione

$$\begin{cases} q(t) \equiv \{q_1(t) \dots q_{3N}(t)\} \\ p(t) \equiv \{p_1(t) \dots p_{3N}(t)\} \end{cases} ,$$

che dà deterministicamente le $6N$ coordinate sia nel futuro che nel passato.

Ogni variabile macroscopica A è una funzione delle $6N$ coordinate $A = A[q(t), p(t)]$. Ogni misura della variabile macroscopica A corrisponde al fare una media A_{obs} su un intervallo di tempo opportuno τ

$$A_{obs} \equiv \bar{A} = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau A[q(t), p(t)] dt.$$

Per esempio, la pressione è ottenuta usando un apparato che non misura il valore istantaneo della forza esercitata dalle particelle sull'unità di superficie, ma una media sul tempo su un intervallo di tempo τ che dipende dall'apparato. Per misurare la temperatura, un termometro dà il valor medio dell'energia cinetica. In principio, per trovare il risultato teorico di una data misura, si dovrebbe risolvere l'equazione del moto e calcolare l'integrale. Per un sistema macroscopico di 10^{24} particelle, questo compito è impossibile non solo per la difficoltà intrinseca di risolvere 6×10^{24} equazioni differenziali accoppiate, ma anche perché sarebbe impossibile conoscere esattamente le coordinate iniziali delle particelle.

Allora come si calcola $\bar{A}$? Dobbiamo prima rinunciare alla nozione che possiamo conoscere le coordinate del sistema ad ogni istante di tempo e sostituire la media temporale con un'altra media chiamata media "d'insieme", che vedremo darà lo stesso valore della media sul tempo ma in una maniera molto più semplice.

Consideriamo un sistema di N particelle con un'energia fissata E ed un volume V . Consideriamo un insieme fatto di $\mathcal{N}$ copie macroscopicamente identiche al sistema dato, quindi con la stessa energia E , volume V , e numero di particelle N . In ogni dato istante di tempo t_0 , ogni sistema sarà in una configurazione $\{q^k p^k\}$ in cui k indica i sistemi dell'insieme $k = 1, 2, \dots, \mathcal{N}$. Ogni variabile dinamica macroscopica assumerà un valore $A_k \equiv A(q^k, p^k)$ nel sistema k . La media di insieme è data da

$$\langle A \rangle_{ens} = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{k=1}^{\mathcal{N}} A_k,$$

con $\mathcal{N}$ estremamente grande ($\mathcal{N} \rightarrow \infty$).

Per caratterizzare l'insieme e calcolare la media di insieme, dobbiamo dare la distribuzione dei sistemi su tutte le configurazioni microscopiche. Facciamo questo considerando la configurazione microscopica di ogni sistema caratterizzata dal valore delle coordinate

$$\{q, p\} \equiv \{q_1 \dots q_{3N}, p_1 \dots p_{3N}\}.$$

Questo microstato può essere considerato come le coordinate di un punto nell'iperspazio in $6N$ dimensioni chiamato spazio delle fasi. Perciò i microstati degli $\mathcal{N}$ sistemi dell'insieme possono essere rappresentati da $\mathcal{N}$ punti nello spazio delle fasi.

La distribuzione che caratterizza l'insieme è descritta da una funzione $\rho(p, q)$ definita nello spazio delle fasi tale che

$$\rho(p, q) dq dp = d\mathcal{N},$$

dove $d\mathcal{N}$ è il numero di sistemi caratterizzato da uno stato microscopico rappresentato nello spazio delle fasi dal volume elementare $dp dq$. La media di insieme è data da

$$\langle A \rangle_{ens} = \frac{\int A(q, p) \rho(q, p) dq dp}{\int \rho(q, p) dq dp},$$

dove

$$\int \rho(q, p) dq dp = \mathcal{N}.$$

Dobbiamo ora scegliere un insieme che ha la proprietà che la media di insieme di ogni quantità dinamica coincida con la media temporale del sistema dato. Per farlo, dobbiamo fare una scelta intuitiva e confrontare le sue conseguenze con i dati sperimentali.

Facciamo l'ipotesi che l'insieme corretto per descrivere un sistema in equilibrio, è distribuito uniformemente su tutte le configurazioni permesse. Questa ipotesi è conosciuta come il postulato dell'uguale *a priori* probabilità ed è espressa dicendo che $\rho(p, q)$ è costante nello spazio delle fasi accessibile, quindi lo spazio delle fasi corrispondente a quei microstati con un numero di particelle N confinate in un volume V e con energia $E \leq \mathcal{H}(p, q) \leq E + \delta E$, in pratica

$$\rho(q, p) \equiv \begin{cases} \text{costante nella regione dello spazio delle fasi permessa} \\ 0 \text{ altrimenti} \end{cases}.$$

Notiamo che poiché il sistema dato non è mai completamente isolato, l'energia permessa si trova in un range; comunque mostreremo che i calcoli basati su questa distribuzione non dipendono dal valore di δE nel limite $N \rightarrow \infty$.

Il postulato dell'uguale a priori probabilità è basato sull'idea intuitiva che tutte le configurazioni microscopiche sono equivalenti. La ragione di questa ipotesi è che non c'è ragione di privilegiare alcune configurazioni dando loro un peso diverso. Nello stesso modo non c'è ragione di dare un peso diverso al lancio di una moneta o alle configurazioni delle particelle nella scatola considerate nel capitolo precedente.

Non c'è prova generale per questa ipotesi. Lo assumiamo quindi come postulato e dopo confrontiamo tutte le conseguenze con gli esperimenti. Purché l'accordo con gli esperimenti sia corretto accettiamo il postulato. Al contrario in assenza di accordo dovremmo essere pronti a contraddire il postulato.

Se il sistema dato non è in equilibrio, non possiamo fare questa assunzione. Per esempio, nel caso delle particelle in una scatola, se prepariamo il sistema a $t = t_0$ in cui tutte le particelle sono nella parte sinistra della scatola, non tutte le configurazioni hanno lo stesso peso. Infatti, il sistema in questo caso evolverà ed una quantità macroscopica come la frazione di particelle nella parte sinistra della scatola cambierà nel tempo finché non raggiungerà il valore di equilibrio.

3.2 Teorema di Liouville

La distribuzione di punti nello spazio delle fasi al tempo t_0 è caratterizzata dalla distribuzione $\rho(q, p) \equiv \rho(q, p, t_0)$. Come evolve il tempo, ogni punto nello spazio delle fasi si muove in accordo alle equazioni di Hamilton. Se questo postulato fondamentale descrive un sistema all'equilibrio, allora la distribuzione al tempo t_0 deve essere uguale alla distribuzione ad ogni tempo t . Al tempo t , i punti saranno descritti in principio da una nuova funzione $\rho(q, p, t)$. Comunque, mostreremo che tale distribuzione è indipendente dal tempo come conseguenza del teorema di Liouville, in pratica

$$\rho(q, p, t_0) \equiv \rho(q, p, t).$$

Questo risultato supporterà la validità del postulato dell'uguale a priori probabilità che si applica ai sistemi di equilibrio.

Il proposito del teorema di Liouville è di dare l'equazione di evoluzione per $\rho(q, p, t)$. Poiché il numero di punti rappresenta il numero di sistemi

$\mathcal{N}$, questo numero si conserva. Quindi possiamo scrivere un'equazione di continuità

$$\overrightarrow{\nabla} \cdot \overrightarrow{J} + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0,$$

dove ρ è la densità di punti, $\overrightarrow{J} = \rho \overrightarrow{v}$ il flusso, e $\overrightarrow{v} = \overrightarrow{v}(p, q)$ la velocità nello spazio delle fasi del punto (p, q) . Le componenti della velocità nello spazio delle fasi sono

$$\overrightarrow{v} \equiv (\dot{q}_1 \dots \dot{q}_{3N}, \dot{p}_1 \dots \dot{p}_{3N}).$$

Quindi

$$\begin{aligned} \overrightarrow{\nabla} \cdot \overrightarrow{J} &= \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial}{\partial q_i} (\rho \dot{q}_i) + \frac{\partial}{\partial p_i} (\rho \dot{p}_i) \right) = \\ &= \sum_{i=1}^{3N} \left[\dot{q}_i \frac{\partial \rho}{\partial q_i} + \rho \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \dot{p}_i \frac{\partial \rho}{\partial p_i} + \rho \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right]. \end{aligned}$$

Dalle equazioni di Hamilton

$$\begin{aligned} \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} &= \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i \partial p_i} \\ \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} &= -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i \partial q_i} \end{aligned}$$

e si ottiene

$$\overrightarrow{\nabla} \cdot \overrightarrow{J} = \sum_{i=1}^{3N} \left[\dot{q}_i \frac{\partial \rho}{\partial q_i} + \rho \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i \partial p_i} + \dot{p}_i \frac{\partial \rho}{\partial p_i} - \rho \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i \partial q_i} \right] = \sum_{i=1}^{3N} \left[\dot{q}_i \frac{\partial \rho}{\partial q_i} + \dot{p}_i \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \right].$$

Infine si ricava

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N} \left[\dot{q}_i \frac{\partial \rho}{\partial q_i} + \dot{p}_i \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \right] = 0.$$

Possiamo scrivere tutto nella forma

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} - \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \right) = 0,$$

dove la somma è chiamata parentesi di Poisson $\{\rho, \mathcal{H}\}$. Le equazioni ricavate sono enunciati equivalenti del teorema di Liouville.

Poiché l'equazione differenziale a derivate parziali contiene solo la derivata prima rispetto al tempo, una soluzione che la soddisfa e coincide a $t = t_0$ con la condizione iniziale $\rho(q, p, t_0) = \rho(q, p)$ è la sola soluzione. La distribuzione $\rho(q, p) = \text{costante}$ rispetto ad entrambe le variabili $\{q, p\}$ ed il tempo t è soluzione dell'equazione e coincide a $t = t_0$ con la condizione iniziale $\rho(q, p, t_0) = \text{costante}$. Quindi una distribuzione uniforme nello spazio delle fasi al tempo t_0 rimarrà uniforme per ogni t

$$\rho(q, p, t) = \rho(q, p, t_0).$$

Perciò l'ipotesi dell'uguale a priori distribuzione descrive un sistema in equilibrio in consistenza con il teorema di Liouville.

Poiché il teorema di Liouville è indipendente dalla nostra ipotesi di uguale a priori probabilità, è interessante esaminare le conseguenze del teorema di Liouville *senza* assumere a priori $\rho(q, p) = \text{costante}$ (l'ipotesi di uguale a priori probabilità). Usando solo il teorema di Liouville, vediamo quali sono le condizioni necessarie che devono essere soddisfatte da $\rho(q, p, t)$ per descrivere una distribuzione all'equilibrio. Se $\rho(q, p, t)$ deve descrivere una distribuzione all'equilibrio, allora

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0,$$

cioè $\rho(q, p, t) = \rho(q, p)$. Dal teorema di Liouville segue

$$\sum_{i=1}^{3N} \left[\dot{q}_i \frac{\partial \rho}{\partial q_i} + \dot{p}_i \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \right] = 0$$

e quindi $\rho(q, p)$ deve essere necessariamente una costante del moto.

Una funzione di una costante del moto è anche una costante del moto. In particolare, se si sceglie ρ come funzione della sola energia, quindi $\rho(q, p) = \tilde{\rho}[\mathcal{H}(q, p)]$, allora essa soddisfa quest'ultima equazione. Se richiediamo anche che la distribuzione debba essere uguale a zero nella regione dello spazio delle fasi non permessa, segue

$$\tilde{\rho}[\mathcal{H}(q, p)] = \begin{cases} \text{costante} & \text{se } E \leq \mathcal{H}(q, p) \leq E + \delta E \\ 0 & \text{altrimenti} \end{cases},$$

allora questa soluzione coincide per ogni t alla distribuzione dell'uguale a priori probabilità $\rho(q, p)$. Notiamo che una conseguenza necessaria del teorema

di Liouville è che $\rho(q, p)$ deve essere una costante del moto. La scelta particolare di $\rho(q, p)$ funzione della sola energia e non dei tutte le altre costanti del moto è un'assunzione. Così vediamo che questa assunzione è equivalente all'assunzione che la distribuzione di insieme deve soddisfare la distribuzione dell'uguale a priori probabilità.

3.3 Ipotesi ergodica

L'assunzione di base della meccanica statistica all'equilibrio è che possiamo sostituire le medie temporali con le medie di insieme, e quelle medie di insieme devono essere eseguite con la distribuzione dell'uguale a priori probabilità; inoltre la media temporale è limitata al tempo caratteristico coinvolto nell'esperimento. Questa assunzione è equivalente alla cosiddetta *ipotesi ergodica*, che afferma che la traiettoria di un sistema dato deve, nel corso del tempo, percorrere in maniera uniforme lo spazio delle fasi accessibile. Chiaramente se l'ipotesi ergodica è valida la media sul tempo coinciderà con la media su un insieme uniformemente distribuito e quindi l'ipotesi dell'uguale a priori probabilità è valida.

Ci sono stati molti tentativi di provare l'ipotesi ergodica. Possono essere provati casi limitati dove l'ipotesi ergodica coinvolge medie temporali su infiniti periodi di tempo, e quindi non applicabili agli esperimenti reali in cui è coinvolto un periodo di tempo finito.

Quindi dobbiamo accettare il postulato dell'uguale a priori probabilità come un'ipotesi funzionante e verificare a posteriori la validità di questo postulato confrontando le sue conseguenze con gli esperimenti.

Chapter 4

La connessione con la termodinamica

4.1 Degenerazione

Nel capitolo precedente abbiamo sottolineato che la meccanica statistica è basata su un approccio probabilistico. Il postulato fondamentale della meccanica statistica afferma che, dato un sistema con parametri esterni fissati, c'è una probabilità uguale di trovare il sistema in ognuno dei suoi stati microscopici. Se il numero di stati microscopici permessi è molto limitato (per esempio, uno), sappiamo esattamente in quale stato microscopico è il sistema, mentre se è grande la nostra ignoranza su quale stato microscopico abbia il sistema è anche grande. Vedremo che questa degenerazione di stati gioca un ruolo fondamentale nella meccanica statistica, ed è un concetto nuovo, non contenuto nella meccanica classica o quantistica.

Prima di esplorare il significato di questa degenerazione, offriamo prima un'idea di come questa quantità si comporti come funzione del numero dei gradi di libertà f . Definiamo $\Omega(E)$ come il numero di stati tra E ed $E + \delta E$. Se $\phi(E)$ è il numero di stati tra lo stato fondamentale E_0 ed E

$$\Omega(E) = \frac{\partial \phi}{\partial E} \delta E.$$

Consideriamo una scatola di lunghezza L ed N particelle interagenti così debolmente da poter essere considerate libere. Calcoliamo $\phi(E)$ usando la

meccanica quantistica. Ogni particella ha un'energia quantizzata

$$\epsilon = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2),$$

dove $n_1, n_2, n_3 = 0, 1, 2, \dots$ sono i numeri quantici riferiti ai tre gradi di libertà di una particella libera. Per N particelle, l'energia E è la somma dell'energia dei $3N$ gradi di libertà, ognuno avente un'energia

$$\epsilon = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} n^2$$

con $n = 0, 1, 2, \dots$. Quindi per un singolo grado di libertà, il numero di stati $\varphi(\epsilon)$ tra 0 ed ϵ va come $n \propto \sqrt{\epsilon}$, e

$$\varphi(\epsilon) \sim \sqrt{\epsilon}.$$

Per ogni grado di libertà c'è un fattore $\sqrt{\epsilon}$. Quindi, per $f = 3N$ gradi di libertà

$$\phi(E) \sim [\varphi(\epsilon)]^f \sim \left(\frac{E}{f}\right)^{\frac{f}{2}},$$

con $E = f\epsilon$.

Più in generale, per un sistema di particelle interagenti ci aspetteremmo

$$\phi(E) \sim (E - E_0)^{\alpha f},$$

dove abbiamo introdotto la possibilità che lo stato fondamentale abbia un'energia finita E_0 ed α sia dell'ordine dell'unità. Abbiamo

$$\Omega(E) = \alpha f (E - E_0)^{\alpha f - 1} \delta E.$$

Per stimare meglio il contributo dei termini singoli, dal logaritmo

$$\ln \Omega(E) = \ln \alpha f + (\alpha f - 1) \ln(E - E_0) + \ln \delta E,$$

per grandi f , prendendo in considerazione che δE non può essere più grande di $E \sim f$

$$\frac{\ln \Omega(E)}{f} = \frac{\ln \alpha f}{f} + \frac{(\alpha f - 1) \ln(E - E_0)}{f} + \frac{\ln \delta E}{f} \simeq \ln(E - E_0).$$

Quindi

$$\Omega(E) \sim (E - E_0)^f.$$

Così vediamo che Ω è una funzione rapidamente crescente della differenza di energia dallo stato fondamentale.

4.2 Definizione statistica di temperatura

Esploriamo le proprietà di questa funzione. Consideriamo i sistemi A ed A' separati da una barriera che non permette scambio di energia. Se E_i è l'energia del sistema A ed E'_i l'energia del sistema A' , il numero totale di configurazioni permesse per il sistema combinato $A_0 = A + A'$ è

$$\Omega_i^0 = \Omega(E_i)\Omega'(E'_i),$$

dove $\Omega(E_i)$ è il numero di configurazioni relative al sistema A compatibile con l'energia E_i ed $\Omega'(E'_i)$ il numero di configurazioni relative al sistema A' compatibili con l'energia E'_i .

Cosa succede se la barriera tra A ed A' è rimossa cosicché i due sistemi possono scambiare energia, mantenendo fissi tutti i parametri esterni (cosicché nessun lavoro è fatto sui due sistemi)? In questa nuova situazione tutte le configurazioni che erano permesse prima sono ancora permesse, ma ora che i sistemi A ed A' possono scambiare energia, il sistema completo A_0 può anche essere in stati microscopici che corrispondono a configurazioni in cui l'energia iniziale non può essere diversa purché l'energia totale sia tenuta costante. Se chiamiamo Ω_f^0 il numero totale di stati accessibili al sistema totale, allora

$$\Omega_f^0 \geq \Omega_i^0.$$

Immediatamente dopo aver rimosso la barriera il sistema non è distribuito equamente in tutti gli stati Ω_f^0 ma occuperà solo una frazione $\frac{\Omega_i^0}{\Omega_f^0}$. Se il sistema non è distribuito in tutti i suoi stati possibili, non è in equilibrio. Vedremo quando studieremo la meccanica statistica del non - equilibrio che un sistema che non è distribuito uniformemente in tutti i suoi stati microscopici accessibili evolverà verso uno stato di equilibrio macroscopico in cui tutti gli stati microscopici sono equamente probabili.

Una volta che il sistema ha raggiunto l'equilibrio, qual è il valore dell'energia media del sistema A all'equilibrio? Qual è la distribuzione di probabilità dell'energia $P(E)$?

I sottosistemi A ed A' possono essere considerati debolmente interagenti. Infatti, i due sottosistemi di solito interagiscono attraverso la loro superficie comune. Quindi l'energia di interazione E_{int} è proporzionale alla superficie e può essere trascurata paragonata alle energie di insieme E ed E' che sono proporzionali al volume. Se A ha energia E , allora A' deve assumere un'energia E' tale che

$$E + E' = E_{tot},$$

dove E_{tot} è l'energia totale del sistema combinato $A_0 = A + A'$. Il numero di configurazioni accessibili al sistema combinato A_0 quando i sottosistemi A ed A' hanno energia E ed E' è dato da

$$\Omega^{(o)}(E) = \Omega(E)\Omega'(E')$$

dove $\Omega(E)$ ed $\Omega'(E')$ sono il numero di configurazioni accessibili ai sottosistemi A ed A' quando hanno energia E ed E' . Poiché $\Omega(E)$ ed $\Omega'(E')$ sono le due degenerazioni dei due sottosistemi, l'ultima equazione segue dal fatto che per ogni stato macroscopico corrispondente ad un'energia E ci sono $\Omega'(E')$ stati corrispondenti ad un'energia E' .

Se il sistema A_0 ha raggiunto l'equilibrio in isolamento per il postulato dell'uguale a priori probabilità ha la stessa probabilità di essere in uno degli stati microscopici accessibili. Quindi la probabilità $P(E)$ che il sistema A_0 è in uno stato macroscopico tale che il sottosistema è in uno stato di energia E ed A' in uno stato di energia E' è dato dal numero di configurazioni $\Omega^{(o)}(E)$ che realizza questo evento diviso per il numero totale di configurazioni Ω_{tot} accessibili ad A_0 ,

$$P(E) = \frac{\Omega(E)\Omega'(E')}{\Omega_{tot}}.$$

Poiché $P(E)$ è il prodotto di una funzione rapidamente crescente $[\Omega(E) \sim (E - E_0)^f]$ ed una funzione rapidamente decrescente $[\Omega'(E_{tot} - E) \sim (E_{tot} - E - E'_0)^{f'}]$ di E , $P(E)$ ha un massimo estremamente pronunciato intorno al valore $\bar{E}$.

Vedremo più tardi che la distribuzione diventa una gaussiana estremamente piccata intorno al valore massimo $\bar{E}$ se i gradi di libertà dei due sottosistemi f ed f' sono entrambi grandi. Quindi $\bar{E}$ coincide con l'energia media, che per il postulato della meccanica statistica coincide anche con il valore della misura.

Per trovare questo valore $\bar{E}$, quindi dobbiamo trovare il massimo della probabilità $P(E)$ o, più convenientemente, di $\ln P(E)$. Per questo fine, consideriamo l'equazione

$$\left. \frac{\partial \ln \Omega(E)}{\partial E} \right|_{E=\bar{E}} = 0.$$

Usando il fatto che $\frac{\partial E'}{\partial E} = -1$, questo porta a

$$\left. \frac{\partial \ln \Omega(E)}{\partial E} \right|_{E=\bar{E}} = \left. \frac{\partial \ln \Omega'(E')}{\partial E'} \right|_{E=\bar{E}}.$$

Definiamo

$$\beta(E) \equiv \frac{\partial \ln \Omega(E)}{\partial E}.$$

La relazione che determina il valore $\bar{E}$ per cui $P(E)$ ha un massimo e che esprime la condizione di equilibrio è

$$\beta(E) = \beta'(E'),$$

poiché Ω è un numero e β ha le dimensioni dell'inverso di un'energia. Possiamo introdurre un parametro T (che vedremo coincidere con la temperatura assoluta), attraverso la relazione

$$\beta^{-1} = kT,$$

dove k è la costante di Boltzmann. Mostriamo ora che β ha le proprietà dell'inverso di una temperatura.

(i) Due sistemi separatamente in equilibrio caratterizzati dallo *stesso* valore di β saranno in equilibrio se messi in contatto termico (in pratica possono scambiare energia senza fare lavoro, quindi con tutti i parametri fissati).

(ii) Due sistemi separatamente in equilibrio sono caratterizzati da valori *diversi* di β , non saranno in equilibrio se messi in contatto termico.

(iii) Tre sistemi A , B e C tali che se A e C e B e C sono *separatamente* in equilibrio termico, allora $\beta_A = \beta_C$ e $\beta_B = \beta_C$ e quindi $\beta_A = \beta_C$, così A e B saranno anche in equilibrio termico.

4.3 Uno studio quantitativo di $P(E)$

Mostriamo ora che $P(E)$ diventa una distribuzione gaussiana quando i gradi di libertà f ed f' rispettivamente di A ed A' sono grandi. Sviluppiamo $\ln P(E)$ intorno al massimo (come abbiamo fatto per la distribuzione di particelle in una scatola)

$$\ln P(E) = \ln P(\bar{E}) + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 \ln P(E)}{\partial E^2} \right|_{E=\bar{E}} (E - \bar{E})^2 + \dots$$

Trascurando termini di ordine più alto abbiamo

$$P(E) = P(\bar{E}) e^{-\frac{1}{2} \alpha (E - \bar{E})^2},$$

dove

$$\alpha \equiv - \left(\frac{\partial^2 \ln P(E)}{\partial E^2} \right)_{E=\bar{E}}$$

è positiva poiché $\bar{E}$ è un massimo per $P(E)$. Per semplicità poniamo $E_0 = E'_0 = 0$, così

$$\begin{aligned} \Omega(E) &\sim E^f \\ \Omega'(E') &\sim E'^{f'}. \end{aligned}$$

Quindi

$$\frac{1}{2} \frac{\partial^2 \ln P(E)}{\partial E^2} \Big|_{E=\bar{E}} \simeq - \left(\frac{f}{\bar{E}^2} + \frac{f'}{\bar{E}'^2} \right).$$

Se entrambi i sistemi sono macroscopici, possiamo per semplicità considerare il caso $f \approx f'$. Allora

$$\begin{aligned} \bar{E} &\sim \bar{E}' \\ \alpha &\sim f^{-1} \end{aligned}$$

e la larghezza della gaussiana $w = \frac{1}{\sqrt{\alpha}} \sim \sqrt{f}$, quindi

$$\frac{w}{\bar{E}} \sim \frac{1}{\sqrt{f}}.$$

Perciò la fluttuazione relativa tende a zero per f molto grande, e la derivata n -ma di P va come $\frac{f}{E^n} \sim f^{1-n}$. Quindi, usando l'argomento del capitolo 2, possiamo trascurare tutti i termini nello sviluppo con potenze più grandi di 2.

4.4 Definizione di entropia in meccanica statistica

Notiamo che se si permette che un sistema isolato evolva naturalmente rimuovendo un vincolo, il numero totale di configurazioni permesse aumenta e quindi aumenta $\ln \Omega$. Dimostriamo ora che la funzione S , definita come

$$S \equiv k \ln \Omega,$$

coincide con l'entropia definita in termodinamica.

Consideriamo un sistema caratterizzato da un'energia E in equilibrio con una sorgente a temperatura T , dove una sorgente è un sistema molto grande, praticamente infinito, a temperatura costante. Se il sistema è in contatto termico con la sorgente e scambia una quantità di energia δE , il logaritmo del numero di stati cambierà di una quantità

$$d(\ln \Omega) = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \delta E.$$

Prendendo in considerazione che il trasferimento di energia $\delta E = \delta Q$ è per definizione la quantità di calore scambiata (poiché i parametri esterni - numero di particelle, volume ecc. - sono tenuti costanti), abbiamo

$$d(\ln \Omega) = \frac{\delta Q}{kT}.$$

Poiché $d \ln \Omega$ è un differenziale esatto, segue che $\beta = \frac{1}{kT}$ è il fattore integrando che rende δQ un differenziale esatto. È possibile mostrare che il fattore integrando è unico a meno di una costante moltiplicativa. Quindi T deve coincidere, a meno di una costante moltiplicativa, con la temperatura assoluta - che in termodinamica è il fattore integrando di δQ .

Ora sappiamo dalla seconda legge della termodinamica che

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

dove dS è un differenziale esatto e definisce l'entropia in termodinamica. Quindi la quantità T che appare in $d \ln \Omega$ coincide con la temperatura assoluta che compare in dS (vedremo che la costante moltiplicativa è uguale ad uno). Quindi abbiamo

$$dS = k d \ln \Omega.$$

Se postuliamo che a temperatura zero non c'è degenerazione ($\Omega = 1$), integrando l'equazione da uno stato a temperatura zero ad un altro stato macroscopico, otteniamo il risultato desiderato. In questo modo assumendo $\Omega = 1$ a temperatura zero abbiamo dato un'interpretazione fisica alla terza legge della termodinamica, che afferma che $S \rightarrow 0$ come $T \rightarrow 0$.

Abbiamo mostrato che $k d \ln \Omega$ coincide con l'entropia infinitesima dS definita in termodinamica quando il sistema scambia una quantità di energia infinitesima con una sorgente, mentre sono tenuti fissi tutti gli altri parametri. Ora mostriamo che questa identificazione sussiste anche quando

in una trasformazione infinitesima cambiano i parametri esterni. Consideriamo per semplicità che solo un parametro esterno cambi da x a $x + dx$ (x , per esempio, potrebbe essere il volume del sistema). Indichiamo con $\Omega(E, x)$ il numero di stati tra E ed $E + \delta E$. Quando il parametro x cambia da x ad $x + dx$, il generico stato r con energia E_r appartenente all'intervallo tra E ed $E + \delta E$ cambierà da E_r ad $E_r + \frac{\partial E_r}{\partial x} dx$. Come conseguenza ci sarà un numero di stati che entrerà nell'intervallo $(E, E + \delta E)$ ed alcuni che andranno fuori. Questo cambio di stati quindi risulterà in un cambio di $\Omega(E, x)$. Per valutare quantitativamente un tale cambio è conveniente scrivere

$$\Omega(E, x) = \sum_r f(E_r(x) - E),$$

dove

$$f(E_r(x) - E) = \begin{cases} 1 & \text{se } 0 \leq E_r(x) - E \leq \delta E \\ 0 & \text{altrimenti} \end{cases}.$$

Facendo la derivata di $\Omega(E, x)$ rispetto ad x otteniamo

$$\frac{\partial \Omega(E, x)}{\partial x} = - \sum_r \frac{\partial f(z_r)}{\partial E} \frac{\partial E_r}{\partial x}.$$

Qui abbiamo usato le relazioni

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial z_r} &= - \frac{\partial f}{\partial E} \\ \frac{\partial z_r}{\partial x} &= \frac{\partial E_r}{\partial x}. \end{aligned}$$

con $z_r = E_r(x) - E$.

Da tutto ciò segue che

$$\frac{\partial \Omega(E, x)}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial E} [\Omega(E, x) \overline{X}] = \left(\overline{X} \frac{\partial \Omega(E, x)}{\partial E} + \Omega(E, x) \frac{\partial \overline{X}}{\partial E} \right).$$

dove $\overline{X}$ è il valor medio di $-\frac{\partial E_r}{\partial x}$

$$\overline{X} \equiv - \frac{1}{\Omega(E, x)} \sum_r f(E_r(x) - E) \frac{\partial E_r}{\partial x}.$$

Quindi

$$\overline{X} dx = \delta W,$$

dove $-\overline{X}dx$ è la variazione interna di energia, dovuta al cambio da x ad $x + dx$, $\overline{X}dx$ è quindi il lavoro fatto dal sistema sul mondo esterno δW . Per questa ragione $\overline{X}$ è chiamato forza generalizzata.

Si ha dividendo per $\Omega(E, x)$

$$\frac{\partial \ln \Omega}{\partial x} = \overline{X} \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} + \frac{\partial \overline{X}}{\partial E}.$$

Per grandi valori dei gradi di libertà f , l'ordine di grandezza dei due termini a destra dà

$$\overline{X} \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \sim f \frac{\overline{X}}{E};$$

inoltre

$$\frac{\partial \overline{X}}{\partial E} \sim \frac{\overline{X}}{E}.$$

In conclusione, nel limite per f molto grandi,

$$\frac{\partial \ln \Omega}{\partial x} = \beta \overline{X}.$$

Nel caso particolare in cui x è il volume V , allora

$$\overline{X}dV = \delta W,$$

quindi $\overline{X} \equiv P$ è la pressione.

Se x è il numero di particelle N , allora

$$\overline{X}dN = \delta W,$$

e

$$\overline{X} = -\mu$$

è il potenziale chimico. Se ci sono x_α ($\alpha = 1 \dots k$) diversi parametri, si può generalizzare

$$\frac{\partial \ln \Omega(E, x_\alpha)}{\partial x_\alpha} = \beta \overline{X}_\alpha.$$

In conclusione, da $\ln \Omega$ possiamo calcolare sia la temperatura

$$\frac{\partial \ln \Omega(E, x)}{\partial E} = \beta,$$

e la forza generalizzata

$$\frac{\partial \ln \Omega(E, x)}{\partial x} = \beta \overline{X}.$$

Qui, per semplicità, abbiamo considerato solo un parametro esterno.

Se x è il volume, possiamo trovare la condizione di equilibrio per due sistemi che possono scambiare calore e volume. Usando gli stessi argomenti di prima, le condizioni di equilibrio sono ottenute massimizzando la probabilità. In pratica, imponendo che entrambe le derivate della probabilità rispetto ad E e ad x devono essere zero, otteniamo

$$\begin{aligned} \beta &= \beta' \\ \overline{X} &= \overline{X'}, \end{aligned}$$

dove $\overline{X}$ ed $\overline{X'}$ sono le pressioni dei due sistemi.

Se il sistema può anche scambiare particelle, allora x ed x' indicano il numero di particelle, mentre $\overline{X}$ ed $\overline{X'}$ indicano i corrispondenti potenziali chimici. In generale, le condizioni di equilibrio per due sistemi che possono scambiare calore ed ogni parametro $x\alpha$ sono date da $\beta = \beta'$ ed $\overline{X\alpha} = \overline{X'\alpha'}$. Queste condizioni saranno studiate in più dettaglio per il caso particolare in cui $x = N$ è il numero di particelle (vedi capitolo 8).

Infine possiamo considerare una trasformazione da uno stato di equilibrio caratterizzato da (E, x) ad un altro stato di equilibrio caratterizzato da $(E + \delta E, x + \delta x)$. Abbiamo

$$d \ln \Omega(E, x) = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} dE + \frac{\partial \ln \Omega}{\partial x} dx = \beta dE + \beta \overline{X} dx,$$

da cui

$$dE = \beta^{-1} d \ln \Omega - \overline{X} dx = kT d \ln \Omega - \overline{X} dx,$$

dove dE è la variazione di energia totale ed $\overline{X} dx$ è il lavoro meccanico fatto. Quindi $\beta^{-1} d \ln \Omega$ è per definizione il calore scambiato δQ , e

$$k d \ln \Omega = \frac{\delta Q}{T}.$$

In conclusione, troviamo che $dS = k d \ln \Omega$ per una trasformazione generale.

Siamo ora in una posizione per capire meglio il significato fisico della seconda legge della termodinamica. L'aumento di entropia in ogni processo che evolve spontaneamente corrisponde al fatto che il sistema evolve verso stati

macroscopici che sono più probabili. Come possiamo spiegare la dicotomia tra reversibilità microscopica ed irreversibilità macroscopica? Le leggi della meccanica classica sono invarianti per inversione temporale. Questo significa che se partiamo da uno stato microscopico e lo lasciamo evolvere nel tempo, le leggi della meccanica ci dicono che, se invertiamo le velocità di tutte le particelle, il sistema tornerà indietro nella configurazione iniziale seguendo la stessa traiettoria nello spazio delle fasi nella direzione opposta. Per esempio, due liquidi inizialmente a temperature diverse quando messi a contatto termico raggiungeranno uno stato omogeneo ad una temperatura intermedia. Se invertiamo le velocità di tutte le particelle, il sistema evolverà verso lo stato iniziale in cui un sottosistema è a temperatura diversa dall'altro. Perché non osserviamo mai che un liquido si separa in una regione più calda ed una più fredda? In principio, questo processo è permesso dalle leggi della meccanica ma, affinché avvenga, il sistema deve essere in una configurazione molto speciale, che ha la proprietà di evolvere verso uno stato caratterizzato da due regioni a temperature diverse. Il numero di tali configurazioni è estremamente piccolo paragonato al numero totale di configurazioni permesse. Quindi la probabilità che una di queste particolari configurazioni si verifichi è infinitamente piccola per un sistema macroscopico.

Chapter 5

Gas ideale

5.1 Gas ideale classico

La definizione di entropia data nel capitolo precedente è basata sul numero di configurazioni accessibili al sistema per un valore fissato dell'energia E , il numero di particelle N ed il volume V . Sebbene questa definizione abbia perfettamente senso per un sistema quantistico in cui gli stati sono discreti, per un sistema classico questa definizione ha bisogno di essere modificata poiché gli stati non sono discreti ed il numero di stati accessibili è sempre infinito. Questo problema può essere aggirato dividendo lo spazio delle fasi in celle di volume

$$\omega_0^N = (\Delta q \Delta p)^{3N}.$$

La cella può essere scelta piccola abbastanza che, parlando approssimativamente, tutti i punti nelle celle sono rappresentativi di microstati che non differiscono molto l'una dall'altra. Se $\Delta\Gamma$ è il volume dello spazio delle fasi accessibile al sistema, il numero di celle accessibile è dato da $\Omega = \frac{\Delta\Gamma}{\omega_0^N}$ e l'entropia per sistemi classici può essere definita come

$$S = k \ln \frac{\Delta\Gamma}{\omega_0^N}.$$

Con questa definizione, tutte le proprietà ottenute nel caso di stati discreti sono anche qui valide. L'unico problema ora è la scelta di ω_0 . Questa scelta influenzerà l'entropia solo per una costante. Più tardi in questo capitolo discuteremo in dettaglio come scegliere ω_0 usando una tecnica che paragona

l'entropia di un gas ideale classico con quella di un gas ideale quantistico, $\omega_0 = h^3$ dove h è la costante di Planck.

Calcoliamo ora l'entropia per un gas ideale classico fatto di N particelle monoatomiche di massa m in un volume V . L'Hamiltoniana può essere scritta come

$$\mathcal{H}(p, q) = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m}.$$

Se consideriamo molecole appartenenti ad un guscio di energia di spessore δE , allora il volume accessibile $\Delta\Gamma$ dello spazio delle fasi è

$$\Delta\Gamma = \int dq_1 dq_2 \dots dq_{3N} \int_{E \leq \mathcal{H}(q, p) \leq E + \delta E} dp_1 dp_2 \dots dp_{3N}.$$

L'integrale sulla variabile q è sul volume occupato dalle particelle e dà un fattore V^N . L'integrale sulla variabile p può essere calcolato trovando prima il volume dello spazio delle fasi accessibile per tutti gli stati $0 \leq \mathcal{H}(q, p) \leq E$

$$\Gamma = V^N \int_{0 \leq \mathcal{H}(q, p) \leq E} dp_1 \dots dp_{3N},$$

e poi differenziando per avere

$$\Delta\Gamma = \frac{d\Gamma}{dE} \delta E.$$

Data la forma dell'Hamiltoniana, l'integrale sul momento è dato dall'ipervolume nello spazio dei momenti tale che

$$\sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} \leq E.$$

Per un valore fissato di E , l'equazione descrive un'ipersfera di raggio $R(E)$ in uno spazio a $3N$ coordinate, con

$$R(E) = (2mE)^{\frac{1}{2}}.$$

Il volume di una tale ipersfera è proporzionale ad R^{3N} . Quindi

$$\int_{0 \leq \mathcal{H}(q, p) \leq E} dp_1 dp_2 \dots dp_{3N} = B_N R^{3N},$$

dove B_N è la sfera di raggio unitario, che dipende solo da N e non da R

$$B_N = \frac{(\pi)^{\frac{3}{2}N}}{(\frac{3}{2}N)!}.$$

Quindi

$$\frac{\Gamma}{\omega_0^N} = \left(\frac{V}{\omega_0}\right)^N B_N (2mE)^{\frac{3N}{2}}.$$

Differenziando rispetto ad E , troviamo

$$\frac{\Delta\Gamma}{\omega_0^N} = \frac{3}{2} \left(\frac{V}{\omega_0}\right)^N B_N (2mE)^{\frac{3N}{2}} \frac{N\delta E}{E} = \frac{3}{2} \frac{\Gamma}{\omega_0^N} \frac{N\delta E}{E}.$$

Prendendone il logaritmo ed usando la formula di Stirling per B_N , troviamo per $\Omega = \frac{\Delta\Gamma}{\omega_0^N}$

$$\ln \Omega = N \ln \left[\frac{V}{\omega_0} \left(\frac{4\pi m E}{3N} \right)^{\frac{3}{2}} \right] + \frac{3}{2}N,$$

dove trascuriamo termini dell'ordine del $\ln N$ tali come $\ln \frac{N\delta E}{E}$. Infatti, E è dell'ordine di N mentre δE è, al massimo, dell'ordine dell'energia E , e quindi, al massimo, dell'ordine di N .

Notiamo che se N è molto grande - dell'ordine di 10^{24} per sistemi macroscopici - allora $\frac{\ln N}{N} \sim 10^{-22}$ e termini di $\ln N$ sono completamente trascurabili paragonati ad N . Per questa ragione, $\ln \Delta\Gamma$ e $\ln \Gamma$ sono praticamente identici. In pratica, il volume di un'ipersfera coincide con il volume del guscio infinitesimo quando il numero delle dimensioni tende ad infinito.

Usando le equazioni che legano la temperatura assoluta e la pressione derivate nel capitolo 4

$$\beta = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E}$$

e

$$\beta P = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial V},$$

otteniamo

$$E = \frac{3}{2} N k T$$

e

$$PV = N k T.$$

Queste relazioni mostrano che la temperatura $T = \frac{1}{k\beta}$ così definita coincide con la temperatura del gas ideale.

5.2 Gas ideale quantistico

Ora consideriamo lo spettro dell'energia per un sistema di particelle che obbedisce alla meccanica quantistica. Trattiamo il sistema semi - classicamente nel senso che consideriamo solo la quantizzazione dell'energia. Il trattamento quantistico completo sarà presentato più in là.

Lo spettro dell'energia di una particella in una scatola tridimensionale di volume $V \equiv L^3$ è

$$\epsilon = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \frac{1}{L^2} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2),$$

dove $n_1, n_2, n_3 = 0, 1, 2, \dots$. Per un sistema di N particelle

$$\epsilon = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \frac{1}{V^{2/3}} \sum_{i=1}^{3N} n_i^2.$$

Come nel caso classico, calcoliamo il numero di stati corrispondenti ad un'energia tra 0 ed E . Gli stati corrispondono ad un insieme di interi $\{n_i\}$ per cui

$$0 \leq \sum_{i=1}^{3N} n_i^2 \leq \frac{2mL^2}{\hbar^2 \pi^2} E = R^2,$$

in pratica, tutti i punti hanno coordinate intere dentro un'ipersfera di raggio R , che coincidono con il suo volume se trascuriamo la discrepanza che viene quando si contano gli stati vicino la superficie, che è valida nel limite per N molto grande.

Ripetendo il calcolo lungo le stesse linee di base del caso classico, otteniamo per il numero di configurazioni Ω con energia tra E ed $E + \delta E$

$$\ln \Omega = N \ln \left[\frac{V}{h^3} \left(\frac{4\pi m E}{3N} \right)^{\frac{3}{2}} \right] + \frac{3}{2} N.$$

Questa espressione coincide con il risultato classico purché il volume della cella elementare sia $\omega_0 = h^3$.

5.3 Paradosso di Gibbs

Dalle espressioni di $\frac{S}{k} = \ln \Omega$, notiamo che l'entropia non ha la proprietà di essere una quantità estensiva, in pratica, se raddoppiamo il volume V ,

l'energia E ed il numero di particelle N , l'entropia dovrebbe essere anche doppia. Per generalizzare, se facciamo una trasformazione

$$\begin{aligned} V &\rightarrow \lambda V \\ E &\rightarrow \lambda E \\ N &\rightarrow \lambda N \end{aligned}$$

l'entropia dovrebbe trasformarsi $S \rightarrow \lambda S$. La mancanza di questa proprietà è dovuta alla presenza del solo volume V nell'argomento del logaritmo, mentre l'energia appare divisa per N .

Il paradosso è stato risolto da Gibbs che introdusse ad hoc un'ipotesi che, sebbene intuitiva, non trova giustificazione nella meccanica classica. L'idea è che due stati che sono ottenuti scambiando le coordinate di due particelle non dovrebbero essere considerati come due stati distinti, poiché le particelle dovrebbero essere indistinguibili. Assumendo che ogni stato di singola particella sia occupato da non più di una particella, il numero di configurazioni calcolato prima ha sovrastimato il numero di stati per un fattore $N!$: il numero di permutazioni di N particelle.

Il numero di stati corretto Ω_{corr} è allora dato da

$$\Omega_{corr} = \frac{\Omega}{N!}.$$

Usando l'espressione di Ω e la formula di Stirling, si trova

$$\ln \Omega_{corr} = N \ln \left[\frac{V}{h^3 N} \left(\frac{4\pi m E}{3N} \right)^{\frac{3}{2}} \right] + \frac{5}{2}N,$$

che ora ha la proprietà corretta, poiché il volume V ora è diviso per N . Notiamo che questo fattore extra N non influenza il calcolo per l'equazione di stato e la temperatura poiché questi calcoli sorgono da derivate dell'entropia rispetto ad E e V .

In conclusione, per trattare un sistema classico, bisogna introdurre due richieste ad hoc: (i) la cella elementare ω_0 nello spazio delle fasi deve essere scelta $\omega_0 = h^3$; (ii) le particelle devono essere considerate indistinguibili. Queste due richieste non hanno una propria giustificazione dentro la meccanica classica. Mostriamo più in là che un trattamento quantistico proprio di un sistema di N particelle nel limite classico di alte temperature e basse densità riproduce il risultato classico, corretto da queste due richieste ad hoc.

Chapter 6

Insieme canonico

6.1 La distribuzione di insieme

Nel capitolo 3 abbiamo considerato un sistema isolato e postulato che, all'equilibrio, tale sistema è descritto da un insieme che è uniformemente distribuito su tutti i microstati (insieme microcanonico), quindi abbiamo postulato che il sistema all'equilibrio può essere trovato in ognuna delle sue configurazioni permesse con uguale probabilità. Più spesso abbiamo a che fare con sistemi che sono in contatto con una sorgente di calore a temperatura costante. Qual è la probabilità di trovare un tale sistema in una data delle sue configurazioni permesse?

Per essere più precisi, consideriamo un sistema A in contatto termico con un sistema A' , dove A' è molto più grande di A , ed assumiamo che i sistemi A ed A' abbiano raggiunto l'equilibrio. Consideriamo il caso in cui le interazioni tra i sistemi A ed A' sono così piccole da poter considerare gli stati del sistema A indipendenti dal sistema A' . Consideriamo anche il caso di stati discreti. L'estensione al caso classico appare nella prossima sezione di questo capitolo. Ci poniamo la domanda: se r è un particolare microstato di A corrispondente ad un'energia E_r , qual è la probabilità P_r di trovare A in tale microstato? Sebbene A possa scambiare energia con A' , il sistema $A + A'$ è isolato. Poiché il sistema è in equilibrio, possiamo applicare ad un tale sistema isolato il postulato dell'uguale a priori probabilità. Quindi P_r è proporzionale al numero di configurazioni relative al sistema $A + A'$, in cui il sottosistema A è nella configurazione r ed il sottosistema A' è in ognuna delle configurazioni compatibili con la configurazione r . Poiché il sistema

$A + A'$ è isolato, l'energia totale è fissata, così la somma dell'energia di A ed A' deve sempre essere uguale all'energia totale E_{tot} . Quindi le configurazioni di A' compatibili con r sono quelle corrispondenti ad un'energia E' tale che $E' + E_r = E_{tot}$.

Quindi

$$P_r = \frac{\Omega'(E')}{\Omega_{tot}} = \frac{\Omega'(E_{tot} - E_r)}{\Omega_{tot}},$$

dove $\Omega'(E')$ è il numero di configurazioni del sistema A' corrispondente ad un'energia $E' = E_{tot} - E_r$, ed Ω_{tot} è il numero totale di configurazioni in cui può essere il sistema $A + A'$ ¹. Se prendiamo il logaritmo di P_r e lo sviluppiamo intorno ad $E_r = 0$, troviamo

$$\ln P_r = C - \left(\frac{\partial \ln \Omega'}{\partial E'} \right)_{E'=E_{tot}} E_r + \dots,$$

dove C è una costante che non dipende da r . Poiché E_r è molto piccola paragonata ad E_{tot} , i termini di ordine più alto possono essere trascurati

$$\left(\text{Vedi il problema: } \Omega' \sim E'^f \text{ e } \left. \frac{\partial^k \ln \Omega'}{\partial E'^k} \right|_{E'=E_{tot}} \sim \frac{f}{E_T^k} \right).$$

Si ha

$$P_r = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_r},$$

dove

$$\beta = \left(\frac{\partial \ln \Omega'}{\partial E'} \right)_{E'=E_{tot}},$$

e T è la temperatura del sistema A' quando la sua energia $E' = E_{tot}$. Poiché il sistema A' è molto più grande del sistema A , l'energia di A' - in equilibrio con A - praticamente coincide con l'energia E_{tot} .

Il fattore di normalizzazione Z è ottenuto imponendo $\sum_r P_r = 1$, per cui

$$Z = \sum_r e^{-\beta E_r}.$$

Il fattore esponenziale $e^{-\beta E_r}$ è chiamato *fattore di Boltzmann* e Z è chiamata *funzione di partizione*. Un insieme di sistemi equivalenti tutti in contatto con

¹Notiamo la similarità tra qui ed il capitolo 4. La differenza qui è che $\Omega(E_r) = 1$, poiché c'è solo una configurazione che realizza la configurazione microscopica r .

una sorgente ad una data temperatura T che è distribuito su tutti i microstati in accordo alla distribuzione P_r è chiamato un *insieme canonico*.

Analizziamo ora le proprietà della funzione di partizione. Il valore medio dell'energia $\langle E \rangle$ è dato da

$$\langle E \rangle \equiv \sum_r E_r P_r = \sum_r \frac{E_r e^{-\beta E_r}}{Z}.$$

Quindi

$$-\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = \langle E \rangle.$$

Similmente, lo scarto quadratico medio è definito come

$$\langle \Delta E^2 \rangle \equiv \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = \sum_r \frac{E_r^2 e^{-\beta E_r}}{Z} - \left(\sum_r \frac{E_r e^{-\beta E_r}}{Z} \right)^2.$$

Quindi

$$\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} = -\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2.$$

Inoltre

$$\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} = -kT^2 \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T}.$$

Poiché la variazione di energia è fatta a parametri esterni fissati, la variazione di energia è dovuta solo allo scambio di energia e non ad alcun lavoro meccanico. Quindi il calore specifico a volume costante è

$$C_V \equiv \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T}.$$

Così ricaviamo

$$kT^2 C_V = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2.$$

Questa equazione è una delle tante relazioni classificate come relazioni di fluttuazione - dissipazione. Collega le fluttuazioni spontanee dell'energia all'equilibrio alle variazioni di energia indotte da un cambio di temperatura infinitesimo. Il termine C_V indica la risposta (cambio di energia) del sistema al cambio della temperatura esterna. Questa relazione implica che se il sistema compie grandi fluttuazioni di energia, cioè il sistema può cambiare

spontaneamente il suo valore dell'energia intorno al valor medio, allora il valor medio dell'energia è molto sensibile a cambi esterni di temperatura.

Dalla funzione di partizione Z è anche possibile ottenere le forze generalizzate definite come

$$\overline{X} \equiv - \sum_r \frac{\partial E_r}{\partial x} P_r,$$

dove x è un parametro esterno tale che il lavoro fatto dal sistema dovuto ad un cambio δx è dato da

$$\delta W = \overline{X} \delta x.$$

Vediamo perciò che

$$\overline{X} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial x}.$$

Nel caso particolare in cui x è il volume V , $\overline{X}$ è la pressione p si ha

$$p = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial V}.$$

6.2 Distribuzione dell'energia

La distribuzione di probabilità P_r dà la probabilità che un sistema in contatto con una sorgente a temperatura T è in una particolare configurazione r caratterizzata da un'energia E_r . Qual è la probabilità che un tale sistema sarà in una configurazione caratterizzata da un'energia tra E ed $E + \delta E$? $P(E)$ è data dalla somma sulle probabilità di ogni evento che ha un'energia tra E ed $E + \delta E$,

$$P(E) = \sum_{E \leq E_r \leq E + \delta E} P_r = \frac{\Omega(E) e^{-\beta E}}{Z},$$

dove $\Omega(E)$ è il numero di configurazioni con energie tra E ed $E + \delta E$.

Possiamo scrivere

$$P(E) = \frac{e^{-\frac{F(E)}{kT}}}{Z},$$

dove

$$F(E) = E - TS(E),$$

e

$$S(E) = k \ln \Omega(E).$$

Possiamo usare lo stesso procedimento usato nel capitolo 4 e sviluppare $\ln P(E)$ intorno al suo massimo valore $\bar{E}$. Questo è equivalente a sviluppare $F(E)$ intorno al suo minimo

$$F(E) = F(\bar{E}) + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 F}{\partial E^2} \right|_{E=\bar{E}} (E - \bar{E})^2 + \dots$$

dove $\bar{E}$ è il valore che minimizza $F(E)$, quindi

$$\left. \frac{\partial F(E)}{\partial E} \right|_{E=\bar{E}} = 0.$$

Quindi

$$\left. \frac{\partial S(E)}{\partial E} \right|_{E=\bar{E}} = \frac{1}{T},$$

dove T è la temperatura della sorgente.

Come discusso nel capitolo 4, il valore $\bar{E}$ che massimizza la probabilità corrisponde al valore dell'energia all'equilibrio. L'ultima equazione scritta afferma che all'equilibrio l'entropia del sistema A soddisfa la relazione termodinamica. Usando l'espressione per $S(E)$, possiamo esprimere la derivata seconda di $F(E)$. Poiché T è la temperatura della sorgente e non dipende da E , abbiamo

$$\left(\frac{\partial^2 F(E)}{\partial E^2} \right)_{E=\bar{E}} = -T \left(\frac{\partial^2 S(E)}{\partial E^2} \right)_{E=\bar{E}},$$

e

$$\left(\frac{\partial^2 S(E)}{\partial E^2} \right)_{E=\bar{E}} = \left(\frac{\partial}{\partial E} \frac{1}{T(E)} \right)_{E=\bar{E}} = -\frac{1}{T^2(E)} \left(\frac{\partial T(E)}{\partial E} \right)_{E=\bar{E}},$$

dove $T(\bar{E})$ è la temperatura del sistema A quando è in equilibrio con la sorgente a temperatura T . Quindi

$$\begin{aligned} T(\bar{E}) &= T \\ \left(\frac{\partial T(E)}{\partial E} \right)_{E=\bar{E}} &= \frac{1}{C_V} \end{aligned}$$

dove C_V è il calore specifico a volume costante. Quindi si ha

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial E^2} \right)_{E=\bar{E}} = \frac{1}{TC_V}.$$

Infine, usando il procedimento del capitolo 4, per N molto grandi (il limite termodinamico del sistema A) possiamo trascurare termini di ordine più alto nello sviluppo di $F(E)$ ed ottenere

$$P(E) = Ae^{-\frac{(E-\bar{E})^2}{2kT^2C_V}},$$

dove il fattore $A = \frac{e^{-\frac{F(\bar{E})}{kT}}}{Z}$ non dipende da E . Troviamo che la distribuzione $P(E)$ è una gaussiana centrata intorno al valor medio $\langle E \rangle = \bar{E}$ con varianza $\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = kT^2C_V$ in accordo con quanto detto. Notiamo che l'equilibrio è raggiunto per $E = \bar{E}$ dove $P(\bar{E})$ è il massimo. Questo valore al contrario corrisponde al valore che minimizza $F(E)$

$$F(E) = E - TS(E),$$

in pratica, per un sistema in contatto termico con una sorgente a temperatura costante T , l'equilibrio è raggiunto per quel valore dell'energia che minimizza la funzione energia libera definita in termodinamica.

L'energia libera contiene due termini: energia ed entropia. Nel limite di alte temperature, il termine di energia può essere trascurato, ed il minimo dell'energia libera corrisponde al massimizzare l'entropia. Nel limite opposto di basse temperature, il termine di entropia può essere trascurato ed il minimo dell'energia libera coincide con il minimo dell'energia. Per temperature intermedie, affinché il sistema raggiunga l'equilibrio, deve raggiungere un compromesso tra entropia ed energia.

La larghezza della gaussiana (quindi lo scarto quadratico medio dell'energia) divisa per il valor medio dà, poiché $\bar{E} = \langle E \rangle$

$$\frac{\sqrt{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}}{\langle E \rangle} \sim \frac{\sqrt{C_V}}{\langle E \rangle} \sim \frac{1}{\sqrt{N}},$$

dove abbiamo tenuto conto che C_V ed $\langle E \rangle$ sono proporzionali al numero di particelle N . Segue da qui che la fluttuazione relativa tende a zero nel limite termodinamico. Come spiegato nel capitolo 2, questo implica che la distribuzione dell'energia per particella $e \equiv \frac{E}{N}$ nel limite termodinamico tende ad una funzione delta piccata intorno al suo valor medio $\langle e \rangle$. Quindi, per un sistema in equilibrio con una sorgente a temperatura T , nel limite termodinamico c'è solo uno stato macroscopico che si realizza corrispondente all'equilibrio. Tutti gli altri stati macroscopici corrispondenti ad altri valori dell'energia hanno probabilità zero di realizzarsi nel limite $N \rightarrow \infty$.

Quindi abbiamo trovato che nel limite termodinamico l'insieme canonico coincide con l'insieme microcanonico. Infatti, nel limite termodinamico solo una densità di energia è permessa, così il sistema si comporta come se l'energia fosse fissata - come nell'insieme microcanonico. Infatti, per un fissato valore dell'energia, la distribuzione di probabilità è costante nell'insieme canonico. Quindi tutti i calcoli eseguiti negli insiemi canonico e microcanonico nel limite termodinamico daranno lo stesso risultato. L'equivalenza sarà semplificata più tardi quando torneremo al caso del gas ideale. Sebbene l'insieme microcanonico sia equivalente all'insieme canonico nel limite termodinamico, le fluttuazioni intorno all'energia media possono essere importanti per un sistema finito. La scelta dell'insieme dipenderà dal sistema, se sia in contatto o no con una sorgente.

6.3 Energia libera

Dalla funzione di partizione Z abbiamo calcolato l'energia media $\langle E \rangle$ con la sua fluttuazione $\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2$, e la forza generalizzata $\overline{X}$. Mostriamo ora che nel limite termodinamico l'energia libera definita termodinamicamente coincide con la quantità

$$F = -kT \ln Z,$$

dove Z è la funzione di partizione. Prima notiamo che

$$Z = \sum_r e^{-\beta E_r} = \sum_E \Omega(E) e^{-\beta E} = \sum_E g(E) e^{-\beta E} \Delta E,$$

dove $g(E) \Delta E = \Omega(E)$ è il numero di stati tra E ed $E + \delta E$ e la somma è su tutti gli intervalli di energia ΔE . Nel limite termodinamico

$$\ln g(E) = \ln \Omega(E),$$

poiché $\ln(\Delta E)$ è al massimo dell'ordine di $\ln N$, ed è trascurabile paragonato con $\ln \Omega \sim N$. Poiché in Z l'intervallo di energia ΔE è piccolo paragonato ad E , possiamo sostituire un integrale per la somma

$$Z = \int e^{-F(E)} dE,$$

dove $F(E) = E - TS(E)$. Usando l'approssimazione gaussiana per $P(E)$, troviamo

$$Z = e^{-\beta F(\overline{E})} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{(E-\overline{E})^2}{2kT^2 C_V}} dE.$$

L'integrale gaussiano dà

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}},$$

segue che

$$-kT \ln Z = F(\bar{E}) - kT \ln \sqrt{2\pi kT^2 C_V}.$$

Nel limite per grandi N , l'ultimo termine può essere trascurato poiché C_V è dell'ordine di N , così

$$-kT \ln Z = \bar{E} - TS.$$

Un altro modo di ottenere lo stesso risultato è differenziando $\ln Z$

$$d \ln Z = \frac{\partial \ln Z}{\partial x} dx + \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} d\beta,$$

dove x è un parametro esterno (come V). Si ha

$$d \ln Z = \beta \bar{X} dx - \bar{E} d\beta = \beta \delta W - d(\beta \bar{E}) + \beta d\bar{E} = \beta(\delta W + d\bar{E}) - d(\beta \bar{E}),$$

dove δW è il lavoro fatto dal sistema e $d\bar{E}$ è la variazione di energia interna. Quindi $\delta W + \delta \bar{E} = \delta Q$, dove δQ è il calore assorbito dal sistema.

In conclusione

$$d(\ln Z + \beta \bar{E}) = \beta \delta Q = dS,$$

ed integrando troviamo

$$-kT \ln Z = \bar{E} - TS.$$

Paragonando le due equazioni ottenute si vede che $F = -kT \ln Z$ è l'energia libera.

Da ciò possiamo ricavare una utile espressione dell'entropia per l'insieme canonico. Ricordando l'espressione di $\bar{E}$ e sostituendo, troviamo

$$S = \sum_s P_s \left(\frac{E_s}{T} + k \ln Z \right),$$

dove abbiamo usato $\sum_s P_s = 1$. Ne segue

$$\frac{E_s}{T} = -k \ln P_s - k \ln Z.$$

Quindi sostituendo in S l'espressione dell'entropia nell'insieme canonico può essere scritta nella forma

$$S = -k \sum_s P_s \ln P_s = -k \langle \ln P_s \rangle.$$

La forma dell'equazione è familiare nella teoria dell'informazione. Se P_s indica la probabilità di trovare il sistema in un dato stato s , allora S è una misura del contenuto dell'informazione di quel sistema.

Per esempio, se sappiamo che il sistema è in uno stato dato s_0 , allora $p_{s_0} = 1$ per $s = s_0$ e $p_s = 0$ per $s \neq s_0$. In questo caso $S = -k \sum_s P_s \ln P_s$ assume il suo valore minimo in $S = 0$ corrispondente alla massima informazione. Se non sappiamo niente del sistema, allora $P_s = \frac{1}{\Omega}$ dove Ω è il numero di stati. In questo caso

$$S = k \ln \Omega$$

assume il suo massimo valore, corrispondente alla minima informazione.

Notiamo che tale definizione di S si applica anche all'insieme microcanonico dove $P_s = \frac{1}{\Omega}$ e l'entropia S dà $S = k \ln \Omega$, che è l'espressione usata nell'insieme microcanonico.

6.4 Prima legge della termodinamica

Scriviamo la variazione di energia per una trasformazione reversibile

$$\overline{E} = \sum_r E_r P_r,$$

cosicché

$$d\overline{E} = \sum_r E_r dP_r + \sum_r P_r dE_r.$$

Questa relazione esprime la prima legge della termodinamica. Il secondo termine al secondo membro è il lavoro fatto dall'ambiente esterno che agisce sul sistema ed è dovuto ad un cambio di livelli mentre la distribuzione è la stessa. Il primo termine può essere scritto come

$$\sum_r E_r dP_r = -kTd \left(\sum_r P_r \ln P_r \right) = -TdS,$$

e rappresenta il calore assorbito (il trasferimento di energia non dovuto al lavoro meccanico). Questo termine induce un cambio di energia causato dal cambio di distribuzione della popolazione dei livelli mentre i livelli sono tenuti fissi.

In conclusione, in una trasformazione infinitesima il lavoro fatto accresce l'energia interna cambiando i livelli energetici e lasciando la distribuzione inalterata. Al contrario, il calore assorbito accresce l'energia interna cambiando la distribuzione di probabilità P_r . È questo secondo contributo che porta al cambio di entropia, che è infatti connesso solo alla distribuzione di probabilità P_r .

6.5 Distribuzione canonica per sistemi classici

Nella sezione precedente, la distribuzione canonica è stata ottenuta per sistemi con livelli energetici discreti. Vogliamo trovare la distribuzione canonica per un sistema di N particelle classiche. Il problema è qual è la probabilità di trovare un sistema in contatto con una sorgente a temperatura T , le cui coordinate generalizzate $\{q, p\}$ sono nel range di volume $(q, q + dq)$ e $(p, p + dp)$. Ogni configurazione $\{q, p\}$ ha un peso $\rho(q, p) \equiv e^{-\beta\mathcal{H}(q, p)}$ dove $\mathcal{H}(q, p)$ è l'Hamiltoniana del sistema. Il numero di configurazioni in tale volume dello spazio delle fasi è $\frac{dqdp}{N!h^{3N}}$. Quindi la probabilità di trovare un sistema in una configurazione nel range $(q, q + dq)$ e $(p, p + dp)$ è data da

$$P(q, p)dqdp = \frac{e^{-\beta\mathcal{H}(q, p)}}{Z} \frac{dqdp}{N!h^{3N}}.$$

Qui Z è la funzione di partizione, che può essere ottenuta usando la condizione di normalizzazione $\int P(q, p)dqdp = 1$

$$Z = \frac{1}{N!h^{3N}} \int e^{-\beta\mathcal{H}(q, p)} dqdp$$

ed includiamo il fattore di correzione di Gibbs $\frac{1}{N!}$ dovuto all'indistinguibilità delle particelle.

La media di insieme di ogni quantità $A(q, p)$ nell'insieme canonico è data da

$$\frac{\int A(q, p)e^{-\beta\mathcal{H}(q, p)} dqdp}{\int e^{-\beta\mathcal{H}(q, p)} dqdp}.$$

6.6 Teorema dell'equipartizione dell'energia

Consideriamo un sistema classico di N particelle con Hamiltoniana

$$\mathcal{H}(q, p) = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} + V(q_1 \dots q_{3N}) + \sum_i U(q_i).$$

Qui $V(q_1 \dots q_{3N})$ è il potenziale di interazione tra le particelle e $U(q_i)$ è un potenziale esterno agente su una singola particella, che potrebbe rappresentare la scatola in cui le particelle sono confinate se $U(q_i) = 0$ quando le coordinate q_i cadono dentro la scatola ed ∞ quando q_i è ai bordi della scatola. Proveremo il seguente teorema generale

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle = kT \delta_{ij},$$

dove x_i indica una delle coordinate generalizzate q_i o p_i , e δ_{ij} è la delta di Kronecker che vale 1 se $i = j$ e zero altrimenti. La dimostrazione sarà data nell'insieme canonico; una dimostrazione simile può essere data anche nell'insieme microcanonico, ma è più scomoda.

Se la media è presa nell'insieme canonico, allora

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle = \frac{\int x_i \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_j} \right) e^{-\beta \mathcal{H}} d\omega}{\int e^{-\beta \mathcal{H}} d\omega},$$

dove per semplicità abbiamo posto

$$d\omega \equiv dx_1 \dots dx_{6N}.$$

Notiamo che

$$\frac{\partial e^{-\beta \mathcal{H}}}{\partial x_j} = -\beta \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_j} \right) e^{-\beta \mathcal{H}},$$

perciò il nostro valor medio potrà essere scritto come

$$\left\langle x_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_j} \right\rangle = \frac{-\frac{1}{\beta} \int x_i \left(\frac{\partial e^{-\beta \mathcal{H}}}{\partial x_j} \right) d\omega}{\int e^{-\beta \mathcal{H}} d\omega}.$$

Integrando il numeratore per parti, troviamo

$$-\frac{1}{\beta} \int x_i \frac{\partial e^{-\beta \mathcal{H}}}{\partial x_j} d\omega = -\frac{1}{\beta} \left\{ \int [x_i e^{-\beta \mathcal{H}}]_{x_j^{\min}}^{x_j^{\max}} d\omega_j - \int \frac{\partial x_i}{\partial x_j} e^{-\beta \mathcal{H}} d\omega \right\},$$

dove $x_j^{\min}$ ed $x_j^{\max}$ sono i valori estremi delle coordinate x_j e $d\omega_j \equiv \frac{d\omega}{dx_j} = dx_1 \cdot \dots \cdot dx_{j-1} dx_{j+1} \dots dx_{6N}$. Il primo termine è zero

$$\left[x_i e^{-\beta \mathcal{H}} \right]_{x_j^{\min}}^{x_j^{\max}} = 0,$$

poiché l'Hamiltoniana valutata ai suoi estremi è ∞ . Infatti, se x_j è una componente del momento, gli estremi del momento sono $-\infty$ ed ∞ ed il primo termine dell'Hamiltoniana diverge. D'altra parte, se x_j è una delle coordinate spaziali, allora il potenziale esterno $U(q_i)$ diventa infinito agli estremi della scatola. Quindi solo il secondo termine nell'integrazione per parti è diverso da zero, e si ha

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle = \frac{kT \int \frac{\partial x_i}{\partial x_j} e^{-\beta \mathcal{H}} d\omega}{\int e^{-\beta \mathcal{H}} d\omega}.$$

Poiché $\frac{\partial x_i}{\partial x_j} = \delta_{ij}$ segue la relazione che volevamo provare.

Ora dimostriamo un'interessante conseguenza di questo teorema. Dall'Hamiltoniana si ha

$$p_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} = \frac{p_i^2}{m}.$$

E quindi per $x_i = x_j = p_i$

$$\left\langle p_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \right\rangle = kT.$$

Quindi

$$\left\langle \frac{p_i^2}{2m} \right\rangle = \frac{1}{2} kT.$$

Questa equazione esprime il fatto che a causa del moto termico ogni grado di libertà cinetico possiede in media un'energia cinetica uguale a $\frac{kT}{2}$. Poiché ci sono $3N$ coordinate momento, l'energia cinetica media totale sarà

$$\sum_{i=1}^{3n} \left\langle \frac{p_i^2}{2m} \right\rangle = \frac{3}{2} N kT.$$

Le ultime due relazioni scritte sono abbastanza generali e valgono per quasi ogni potenziale e quindi per molti sistemi in natura. Inoltre, esse si offrono ad un'interessante interpretazione della temperatura termodinamica che è associata all'energia cinetica delle particelle.

Se l'Hamiltoniana contiene anche termini quasi - statici nelle coordinate q , come N oscillatori armonici, allora l'Hamiltoniana può essere scritta come

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{3N} (a_i p_i^2 + b_i q_i^2).$$

Il lettore può dimostrare che

$$\langle \mathcal{H} \rangle = 3NkT,$$

così l'energia totale comprende due termini, $\frac{3}{2}NkT$ per le $3N$ coordinate q_i e $\frac{3}{2}NkT$ per le coordinate p_i .

6.7 Distribuzione di Maxwell - Boltzmann

Per studiare la distribuzione del momento $f(\vec{p})$ di una singola particella in un sistema dato a temperatura fissata T usiamo l'insieme canonico. Qui $f(\vec{p}) dp$ è la probabilità di trovare una data particella con momento $\vec{p}$ nel range $(p_i, p_i + dp_i)$, $i = 1, 2, 3$ indicano le componenti del momento. Questa distribuzione può essere valutata integrando sulle coordinate p e q di tutte le particelle e sulle coordinate q della particella data

$$f(\vec{p}) = \frac{\int e^{-\beta \mathcal{H}} d^{3N-3} p d^{3N} q}{\int e^{-\beta \mathcal{H}} d^{3N} p d^{3N} q}.$$

Per una generica Hamiltoniana della forma

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} + V(q_1 \dots q_{3N}),$$

possiamo calcolare l'integrale e troviamo

$$f(\vec{p}) = \frac{e^{-\frac{\beta p^2}{2m}}}{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}.$$

Il prefattore nel denominatore assicura la normalizzazione

$$\int f(\vec{p}) d^3 p = 1.$$

L'espressione trovata per $f(\vec{p})$ è la distribuzione di Maxwell - Boltzmann ed è piuttosto generale.

Lasciamo come esercizio per il lettore di mostrare che l'energia cinetica media per ogni componente è data da

$$\frac{\langle p_i^2 \rangle}{2m} = \frac{1}{2}kT,$$

che è un altro modo di ottenere una delle conseguenze del teorema di equipartizione dell'energia.

6.8 Gas ideale nell'insieme canonico

Calcoliamo l'energia libera per un sistema di N particelle classiche non interagenti di massa m . Poiché $V = 0$, l'Hamiltoniana è la somma di tutte le energie cinetiche di ogni particella

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m}.$$

La funzione di partizione è

$$Z = \frac{1}{h^{3N} N!} \int e^{-\beta \sum_i \frac{p_i^2}{2m}} d^{3N}q d^{3N}p.$$

L'integrale sulle $3N$ variabili q è fatto su un volume V di una scatola $L \times L \times L$, e dà un fattore V^N , mentre l'integrale sui momenti può essere fattorizzato

$$Z = \frac{V^N}{h^{3N} N!} \left[\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta \frac{p_i^2}{2m}} dp_i \right]^{3N}.$$

Poiché l'Hamiltoniana non contiene termini che accoppiano le $6N$ coordinate posizione e momento, la funzione di partizione può essere scritta come

$$Z = \frac{1}{N!} Z_1^N,$$

dove

$$Z_1 \equiv \frac{V}{h^3} \left(\int e^{-\beta \frac{p_i^2}{2m}} dp_i \right)^3$$

è la funzione di partizione di una singola particella che può essere calcolata facilmente

$$Z_1 = \frac{V}{h^3} (2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}.$$

Quindi

$$Z = \frac{V^N}{h^{3N}} \frac{1}{N!} (2\pi mkT)^{\frac{3}{2}N}.$$

Usando l'approssimazione di Stirling, troviamo per grandi N

$$F = -kT \ln Z = NkT \left[\ln \left\{ \frac{N}{V} \left(\frac{h^2}{2\pi mkT} \right)^{\frac{3}{2}} \right\} - 1 \right].$$

Da qui

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{NkT}{V},$$

che dà l'equazione di stato di un gas ideale

$$pV = NkT.$$

L'energia media è data da

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{3}{2} NkT,$$

in accordo con il teorema di equipartizione dell'energia.

L'entropia S può essere ottenuta usando la relazione

$$S = \frac{\langle E \rangle - F}{T}.$$

Se esprimiamo T in funzione di $\langle E \rangle = \overline{E}$, S può essere scritta come funzione di $\overline{E}$, N e V . È lasciato come esercizio mostrare che $S(\overline{E})$ coincide con l'entropia calcolata nell'insieme microcanonico. I risultati, comunque, sono stati ottenuti in entrambi i casi nel limite termodinamico $N \rightarrow \infty$.

6.9 Oscillatori armonici

Un sistema di N oscillatori armonici disaccoppiati può anche essere studiato usando l'insieme canonico.

6.9.1 Trattamento classico

L'Hamiltoniana di un oscillatore armonico unidimensionale è

$$\mathcal{H}_i = \frac{1}{2}m\omega^2 q_i^2 + \frac{p_i^2}{2m}.$$

L'Hamiltoniana totale per N oscillatori è

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \mathcal{H}_i.$$

Come nel caso del gas ideale, l'Hamiltoniana non accoppia nessuna delle $2N$ coordinate. Quindi è sufficiente calcolare la funzione di partizione di un singolo oscillatore armonico

$$Z_1 = \frac{1}{h} \int e^{-\beta(\frac{1}{2}m\omega^2 q_1^2)} dq_1 \int e^{-\beta \frac{p_1^2}{2m}} dp_1 = \frac{1}{\beta \hbar \omega}.$$

La funzione di partizione del numero totale di oscillatori armonici è perciò

$$Z = Z_1^N = (\beta \hbar \omega)^{-N}.$$

In questo caso non c'è bisogno di introdurre il fattore $N!$. Le particelle sono localizzate; quindi sono distinguibili e non c'è dipendenza dal volume V^N nella funzione di partizione. Come regola semplice, ogni volta che c'è tale dipendenza dal volume è necessario introdurre il fattore $N!$ cosicché $\ln \left(\frac{V^N}{N!} \right) \approx N \left(\ln \frac{V}{N} - 1 \right)$ sarà una quantità estensiva.

È immediato trovare le espressioni per F , $\overline{E}$ ed S . Quindi dalla relazione $F = -kT \ln Z$

$$F = NkT \ln \frac{\hbar \omega}{kT},$$

$$\text{da } \overline{E} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$$

$$\overline{E} = NkT$$

$$\text{e da } S = \frac{\overline{E} - F}{T}$$

$$S = Nk \left(\ln \frac{kT}{\hbar \omega} + 1 \right).$$

Notiamo che l'energia è in accordo con il teorema di equipartizione.

Un sistema di N oscillatori armonici può essere considerato come modello per un solido. In questo caso, data l'espressione dell'energia, il calore specifico a volume costante è $C_V = Nk$. Questa è conosciuta come legge di Dulong e Petit, ed è soddisfatta per un grande intervallo di temperatura. A basse temperature, sperimentalmente cade. Questa difficoltà è eliminata nel trattamento quantistico.

6.9.2 Trattamento quantistico

Gli autovalori per un oscillatore armonico semplice sono dati da

$$\epsilon_{n_i} = \left(n_i + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega.$$

La funzione di partizione è

$$Z = \sum e^{-\beta E} = \sum_{\{n_i\}} e^{-\beta(\epsilon_{n_1} + \dots + \epsilon_{n_N})} = \left(\sum_{n_1} e^{-\beta\epsilon_{n_1}}\right) \dots \left(\sum_{n_N} e^{-\beta\epsilon_{n_N}}\right) = Z_1^N$$

dove Z_1 è la funzione di partizione di un singolo oscillatore armonico

$$Z_1 = \sum_{n_1} e^{-\beta\epsilon_{n_1}} = e^{-\beta\frac{\hbar\omega}{2}} \sum_{n_1} e^{-\beta\hbar\omega n_1} = \frac{e^{-\beta\frac{\hbar\omega}{2}}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}.$$

L'energia media è allora data da

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = N \left[\frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \right]$$

ed il calore specifico $\frac{d\langle E \rangle}{dT}$ è

$$C_V = \begin{cases} Nk(\beta\hbar\omega)^2 e^{-\beta\hbar\omega} & \text{per } T \rightarrow 0 \\ Nk & \text{per } T \rightarrow \infty \end{cases}.$$

Notiamo che come $T \rightarrow \infty$ si ha consistenza con i risultati classici.

6.10 Paramagnetismo

L'esperimento di Stern e Gerlach ha mostrato che gli elettroni hanno un momento angolare intrinseco chiamato spin, che può essere interpretato come

dovuto alla rotazione dell'elettrone intorno a sé stesso, ed un dipolo magnetico associato allo spin. In generale, un atomo ha spin.

Un materiale che ha la proprietà di possedere un momento magnetico proporzionale al campo esterno applicato H è chiamato un *paramagnete*. Un semplice modello di paramagnete è fatto di N atomi magnetici in posizioni fisse. Assumiamo che ogni atomo ha un momento magnetico μ . In accordo con la meccanica quantistica, la componente del momento magnetico lungo la direzione del campo può assumere solo i valori $\pm\mu$.² Se il sistema è in un campo esterno H ed in contatto con una sorgente a temperatura T , chiediamo qual è la magnetizzazione lungo H . Se il momento magnetico di un atomo non interagisce con quelli degli altri atomi, ci possiamo concentrare su un singolo atomo in contatto con una sorgente di energia fatta di tutti gli altri atomi più la sorgente con cui tutto il sistema è a contatto.

L'Hamiltoniana per un atomo è

$$\mathcal{H} = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} = -\mu_z H,$$

dove abbiamo scelto l'asse z lungo la direzione del campo $\vec{H}$, e μ_z può assumere solo i due valori $\mu_z = \pm\mu_0$ dove abbiamo posto $\mu_0 = \frac{1}{2}\mu_B$. Per convenienza, introduciamo una variabile di spin che può assumere due valori $S = \pm 1$. L'Hamiltoniana può essere scritta come

$$\mathcal{H} = -S\mu_0 H$$

dove $S = \pm 1$ corrisponde rispettivamente a spin up o down. Usando l'insieme canonico, le corrispondenti probabilità sono

$$P(+1) = \frac{e^{-\beta\mathcal{H}(S=+1)}}{Z} = \frac{e^{\beta\mu_0 H}}{Z},$$

e

$$P(-1) = \frac{e^{-\beta\mathcal{H}(S=-1)}}{Z} = \frac{e^{-\beta\mu_0 H}}{Z}.$$

²In generale, lo spin è un vettore $\vec{S}$ la cui grandezza è data da $\sqrt{S(S+1)}\hbar$. La componente dello spin lungo la direzione z è data da $S_z = \hbar m_s$. Il momento magnetico associato allo spin è proporzionale ad $\vec{S}$ con una costante di proporzionalità g , $\vec{\mu} = -g\vec{S}$; $\mu_z = \mu_B m_s$, dove μ_B indica il magnetone di Bohr e m_s il numero quantico discreto che assume il valore $-S, -S+1, \dots, S$. Il valore di S può essere intero (bosoni) o semi - intero (fermioni). Per $S = \frac{1}{2}$, $m_s = \pm\frac{1}{2}$.

La funzione di partizione, dato che gli stati del sistema sono dati da $S = \pm 1$, è

$$Z = e^{\beta\mu_0 H} + e^{-\beta\mu_0 H}.$$

La magnetizzazione media è

$$m = \mu_0 \langle S \rangle = \mu_0 \frac{e^{\beta\mu_0 H} - e^{-\beta\mu_0 H}}{e^{\beta\mu_0 H} + e^{-\beta\mu_0 H}} = \tanh(\beta\mu_0 H).$$

In generale, data un'Hamiltoniana che contiene il termine Xx ,

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 - Xx,$$

dove x è una variabile, X un campo esterno, ed $\mathcal{H}_0$ è indipendente da x , vale la seguente relazione

$$\langle X \rangle = \frac{\partial \ln Z}{\partial (\beta x)}.$$

Nel nostro caso, $x = H$ ed $X = \mu_0 S$ ed m è ottenuta direttamente dalla funzione di partizione prendendo la derivata rispetto a βH .

Consideriamo ora l'intero sistema di N spin. Poiché gli spin non sono interagenti, l'Hamiltoniana può essere scritta come

$$\mathcal{H} = -\mu_0 H \sum_{i=1}^N S_i,$$

dove la somma è su tutti gli N spin. La funzione di partizione è quindi data da

$$Z = \sum_{\{S_i\}} e^{-\beta \mathcal{H}(S_1 \dots S_N)} = \sum_{\{S_i\}} e^{\beta \mu_0 H \sum_i S_i},$$

dove la somma è su tutte le configurazioni di spin $S_1 = \pm 1, S_2 = \pm 1 \dots S_N = \pm 1$. Da qui abbiamo

$$Z = \sum_{\{S_i\}} e^{\beta \mu_0 H \sum S_i} = \left(\sum_{\{S_1=\pm 1\}} e^{\beta \mu_0 H S_1} \right) \left(\sum_{\{S_2=\pm 1\}} e^{\beta \mu_0 H S_2} \right) \dots \left(\sum_{\{S_N=\pm 1\}} e^{\beta \mu_0 H S_N} \right).$$

Quindi

$$Z = Z_1^N = (e^{\beta \mu_0 H} + e^{-\beta \mu_0 H})^N,$$

dove Z_1 è la funzione di partizione di una singola particella.

Similmente, la magnetizzazione media è data da

$$M = \mu_0 \left\langle \sum_{i=1}^N S_i \right\rangle = \mu_0 \sum_{i=1}^N \langle S_i \rangle = \mu_0 N \frac{e^{\beta\mu_0 H} - e^{-\beta\mu_0 H}}{e^{\beta\mu_0 H} + e^{-\beta\mu_0 H}}.$$

Quindi la magnetizzazione totale è Nm dove m è la magnetizzazione di un singolo spin. Inoltre, poiché gli spin non interagiscono, la magnetizzazione di quella specie è uguale alla magnetizzazione di quello spin - come se fosse in contatto da solo con la sorgente.

La figura xx mostra la magnetizzazione in funzione della variabile di campo adimensionale $h \equiv \frac{\mu_0 H}{kT}$. Per $h \gg 1$, la magnetizzazione raggiunge asintoticamente il suo valore di saturazione $m = \mu_0$. Fisicamente, questo significa che per una temperatura fissata, per valori del campo tali che $\mu_0 H \gg kT$, l'energia termica è molto minore dell'energia magnetica e quasi tutti gli spin sono allineati con il campo magnetico. Per $h \ll 1$, la tangente iperbolica può essere approssimata con il primo termine del suo sviluppo di Taylor, e la magnetizzazione è lineare in H , cioè per H abbastanza piccolo con $\mu_0 H \ll kT$, l'energia termica è grande abbastanza da non far allineare tutti gli spin con il campo. Più piccolo è il campo, meno è il numero di spin allineati, in media, con il campo.

Un'altra quantità di interesse è la suscettività magnetica isoterma, che è definita come

$$\chi_T \equiv \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T.$$

Per capirne meglio il significato, riscriviamola come

$$\chi_T \delta H = \delta M.$$

Quindi χ_T è una funzione risposta, che misura la risposta della magnetizzazione ad un incremento infinitesimo di campo. Più grande è χ_T , più suscettibile è il sistema ad una variazione del campo esterno.

La suscettività ad $H = 0$ può essere facilmente calcolata e dà

$$\chi_T = \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T = N \frac{\mu_0^2}{kT}.$$

Notiamo che come decresce T , χ aumenta e diverge per $T \rightarrow 0$. Infatti, dalla figura xx vediamo che la pendenza di M ad $H = 0$ cresce come T decresce. Quindi come $T \rightarrow 0$, il sistema passa da $M = 0$ ad $N\mu$ quando il campo cambia di una piccola quantità.

6.11 Temperature negative

Consideriamo un sistema di N particelle non interagenti, in cui ogni particella può essere in due stati energetici possibili, con energie $\epsilon_1 < \epsilon_2$ (Figura XX). Il sistema paramagnetico è un esempio particolare. L'energia media per particella è data da

$$\bar{\epsilon} = \frac{\epsilon_1 + \epsilon_2 e^{-\beta\epsilon_2 + \beta\epsilon_1}}{1 + e^{-\beta\epsilon_2 + \beta\epsilon_1}}.$$

Notiamo che

$$\bar{\epsilon} = \begin{cases} \epsilon_1 & \text{per } T \rightarrow 0 \\ \frac{\epsilon_1 + \epsilon_2}{2} & \text{per } T \rightarrow \infty \end{cases}.$$

Ci si dovrebbe aspettare che per $T \rightarrow \infty$ l'energia tenda ad ϵ_2 , non a $\frac{\epsilon_1 + \epsilon_2}{2}$. Per risolvere questo paradosso apparente, consideriamo per un fissato valore di T l'energia libera del sistema

$$F = E - TS(E).$$

L'energia media $E = \bar{E} = N\bar{\epsilon}$ corrisponde ad un minimo dell'energia libera. L'energia E è data da

$$E = N_1\epsilon_1 + N_2\epsilon_2 = N_2(\epsilon_2 - \epsilon_1) + N_1\epsilon_1.$$

Qui N_2 è il numero di particelle con energia ϵ_2 ed $N_1 = N - N_2$ è il numero di particelle con energia ϵ_1 .

L'entropia corrispondente allo stato macroscopico di energia E , $S(E) = k \ln \Omega(E)$ dove Ω è il numero di stati microscopici che possono essere ottenuti mettendo N_1 particelle nello stato di energia ϵ_1 ed N_2 particelle nello stato di energia ϵ_2

$$\Omega[E(N_2)] = \binom{N}{N_2} = \frac{N!}{N_2!N_1!}.$$

Ω (Figura XX) prende il suo più basso valore $\Omega = 1$ per $N_2 = 0$ ed $N_2 = N$ ed il suo massimo per $N_2 = \frac{N}{2}$. Quindi per $T \rightarrow 0$ il termine che domina in F è l'energia, e l'energia libera è minima se tutte le particelle sono nello stato di minima energia $\frac{\bar{E}}{N} = \epsilon_1$. D'altra parte, se $T \rightarrow \infty$, allora il termine che domina è l'entropia. Quindi il minimo dell'energia libera corrisponde al massimo di Ω che si ha in $N_1 = \frac{N}{2}$, così $\frac{\bar{E}}{N} = \frac{\epsilon_1 + \epsilon_2}{2}$.

Questo comportamento particolare è tipico dei sistemi che hanno un set legato di livelli energetici. Di solito per un sistema come un gas o un liquido, i livelli energetici sono illimitati, ed $\Omega(E)$ è una funzione monotona

dell'energia. In questo caso, quando T diviene sufficientemente grande, il sistema tende ad essere in stati ad energia più alta per rendere più grande l'entropia. Una peculiarità dei sistemi con livelli energetici limitati (Figura xx) è che l'entropia per l'energia oltre il massimo diventa una funzione decrescente dell'energia, che implica per questi valori di energia una temperatura assoluta *negativa*

$$\beta = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} < 0.$$

Un sistema con temperatura negativa in contatto con un sistema “normale” con temperatura positiva trasferirà energia finché non raggiunge la temperatura di equilibrio. Poiché il sistema “normale” ha sempre temperatura positiva qualunque sia l'energia, la temperatura di equilibrio finale sarà sempre positiva. Una temperatura negativa corrisponde quindi a sistemi “supercaldi”, che possono acquisire solo sistemi speciali.

Una maniera sperimentale di preparare un sistema con temperatura negativa è di applicare un campo ad un cristallo i cui atomi possiedono un momento magnetico. Invertendo il campo, il sistema sarà in uno stato di energia molto grande, corrispondente ad una temperatura negativa. Di solito dopo un tempo di rilassamento, gli spin rilasceranno energia all'ambiente o al reticolo cristallino finché non è raggiunta una temperatura uniforme. Per questa ragione, uno stato con temperatura negativa non vive a lungo e quindi è visto raramente fuori un laboratorio.

Chapter 7

Approccio all'insieme canonico di massimizzazione dell'entropia

Nel capitolo 6 abbiamo ottenuto l'insieme canonico per un sistema A in contatto con una sorgente. Offriamo una formulazione piuttosto diversa, basata di più sull'idea di un insieme statistico. Saremo capaci anche di riformulare il postulato di uguale a priori probabilità della meccanica statistica in una forma più generale, che può aiutare a capire meglio i fondamenti della meccanica statistica.

Consideriamo un sistema macroscopico isolato composto da $\mathcal{N}$ sottosistemi. Ogni sistema è macroscopicamente equivalente a tutti gli altri, poiché tutti hanno lo stesso numero di particelle N e scambiano energia con tutti gli altri, che agisce come sorgente per quel particolare sottosistema. L'unico vincolo è che l'energia totale E_{tot} è costante. Questo è l'insieme che vedremo può essere usato per descrivere le proprietà statistiche di ogni dato sottosistema A .

Sotto l'ipotesi che gli N sottosistemi interagiscono debolmente l'uno con l'altro, possiamo caratterizzare lo stato microscopico da un indice r ed un'energia associata E_r . Chiediamo come il sistema si distribuisce ad un dato tempo sulle configurazioni microscopiche disponibili. Se n_r è il numero di sottosistemi nel microstato r , allora dobbiamo avere

$$\sum_r n_r = \mathcal{N}$$

e

$$\sum_r E_r n_r = E_{tot} = \mathcal{N}U.$$

La prima condizione implica che il numero totale di sottosistemi $\mathcal{N}$ è fissato, e la seconda condizione implica che l'energia totale $\mathcal{N}U$ è fissata. Ogni distribuzione n_r che soddisfa queste condizioni rappresenta uno stato macroscopico per l'intero sistema. Ogni sistema o microstato può essere realizzato in più modi. Il numero di configurazioni che realizza una data distribuzione n_r è dato dal fattore combinatorio

$$\mathcal{W}\{n_r\} = \frac{\mathcal{N}!}{n_1!n_2!\dots n_r!\dots}.$$

Poiché il sistema totale è isolato all'equilibrio, ogni configurazione microscopica è equamente probabile. Quindi la probabilità di trovare una data distribuzione n_r è proporzionale a $\mathcal{W}\{n_r\}$.

La distribuzione più probabile $\{n_r^*\}$ è la distribuzione che massimizza $\mathcal{W}\{n_r\}$ - o equivalentemente la distribuzione che massimizza $\ln \mathcal{W}\{n_r\}$, soggetta alle due suddette condizioni. Usando il metodo dei moltiplicatori di Lagrange, calcoliamo il massimo di

$$\ln \widetilde{\mathcal{W}}\{n_r\} = \ln \mathcal{W}\{n_r\} - \alpha \left(\sum_r n_r - \mathcal{N} \right) - \beta \left(\sum_r E_r n_r - \mathcal{N}U \right)$$

dove α e β sono i parametri di Lagrange che saranno fissati per soddisfare i vincoli.

Usando l'approssimazione di Stirling ed i vincoli, troviamo

$$\ln \mathcal{W} = \mathcal{N} \ln \mathcal{N} - \sum_r n_r \ln n_r.$$

Sostituendo e massimizzando rispetto alla quantità n_s , abbiamo

$$\frac{\partial \ln \widetilde{\mathcal{W}}}{\partial n_s} = -\ln n_s - 1 - \alpha - \beta E_s = 0$$

da cui troviamo

$$n_s^* = C e^{-\beta E_s}.$$

La costante $C = e^{-(1+\alpha)}$ può essere fissata imponendo i vincoli

$$C = \frac{\mathcal{N}}{\sum_s e^{-\beta E_s}}.$$

Quindi infine troviamo

$$\frac{n_s^*}{\mathcal{N}} = \frac{e^{-\beta E_s}}{\sum_s e^{-\beta E_s}},$$

dove β è fissato imponendo i vincoli.

Mostriamo ora che la distribuzione più probabile $\{n_r\}$, nel limite $\mathcal{N} \rightarrow \infty$ del numero degli insiemi nell'insieme, è l'unica distribuzione che si realizza. A questo fine, sviluppiamo $\ln \widetilde{\mathcal{W}}\{n_r\}$ intorno al valore n_r^*

$$\ln \widetilde{\mathcal{W}}\{n_r\} = \ln \widetilde{\mathcal{W}}\{n_r^*\} + \frac{1}{2} \sum_r \left(\frac{\partial^2 \ln \widetilde{\mathcal{W}}}{\partial n_r^2} \right)_{n_r=n_r^*} (n_r - n_r^*)^2 + \dots$$

La prima derivata è zero, mentre la seconda derivata è data da

$$\frac{\partial^2 \ln \widetilde{\mathcal{W}}}{\partial n_r^2} = \frac{\partial^2 \ln \mathcal{W}}{\partial n_r^2} = -\frac{1}{n_r}.$$

Inoltre dai vincoli $\ln \widetilde{\mathcal{W}}\{n_r\} = \ln \mathcal{W}\{n_r\}$. Quindi da qui troviamo una distribuzione gaussiana

$$\mathcal{W}\{n_r\} = \mathcal{W}\{n_r^*\} e^{-\frac{1}{2} \sum \frac{(n_r - n_r^*)^2}{n_r^*}}$$

con valor medio $\langle n_r \rangle = n_r^*$ e larghezza (una misura delle fluttuazioni)

$$\Delta n_r^* = \left(\langle (n_r - n_r^*)^2 \rangle \right)^{\frac{1}{2}} = \sqrt{n_r^*}.$$

Quindi considerando che $n_r^* \sim \mathcal{N}$, abbiamo nel limite $\mathcal{N} \rightarrow \infty$

$$\frac{\Delta n_r^*}{n_r^*} \sim \frac{1}{\sqrt{\mathcal{N}}} \rightarrow 0.$$

Quindi se noi consideriamo la distribuzione normalizzata

$$p_r^* = \frac{n_r^*}{\mathcal{N}} = \frac{e^{-\beta E_r}}{A},$$

troviamo che la probabilità $\mathcal{P}(\{p_r\})$ di trovare la distribuzione $\{p_r\}$ data da $\mathcal{P}(\{p_r\}) = \mathcal{W}(\{\mathcal{N}p_r\})$ è estremamente piccata intorno alla distribuzione canonica p_r^* e diventa una funzione delta nel limite $\mathcal{N} \rightarrow \infty$.

Quindi dal postulato dell'uguale a priori probabilità abbiamo trovato che la distribuzione all'equilibrio coincide con la distribuzione canonica. Ora

vogliamo mostrare che il formalismo sviluppato finora permette di trovare un postulato alternativo che è equivalente al postulato dell'uguale a priori probabilità. Esprimiamo $\ln \mathcal{W}(n_r)$ in termini della distribuzione normalizzata $p_r = \frac{n_r}{\mathcal{N}}$

$$\ln \mathcal{W} = \mathcal{N} \ln \mathcal{N} - \sum_r n_r \ln n_r = -\mathcal{N} \sum_r p_r \ln p_r.$$

Qui $\mathcal{W}$ è il numero di configurazioni associate alla distribuzione p_r e $k \ln \mathcal{W}$ è quindi per definizione l'entropia corrispondente a quella distribuzione. Il postulato fondamentale della meccanica statistica può essere rimpiazzato da quello seguente: *la distribuzione di insieme relativa ad un sistema in equilibrio, è dato da quella distribuzione che massimizza l'entropia*. Infatti, se il sistema è isolato, allora p_r deve soddisfare la condizione di essere zero per tutte le configurazioni che non sono permesse - cioè per quelle configurazioni che corrispondono ad una fissata energia. Questo implica che la somma scritta è ristretta alle sole configurazioni permesse. La sua massimizzazione e la condizione di normalizzazione danno poi

$$p_r = \frac{1}{\Omega}$$

dove Ω è il numero di configurazioni permesse. Questa distribuzione coincide con il postulato di uguale probabilità. Se il sistema A può scambiare energia con gli altri sistemi dell'insieme, allora il formalismo che abbiamo sviluppato mostra che la distribuzione che massimizza l'entropia dell'intero sistema con i vincoli è data da p_r^* che coincide con la distribuzione canonica. Notiamo anche che la massimizzazione con i vincoli è equivalente alla massimizzazione della quantità

$$\ln \mathcal{W} - \mathcal{N} \beta \sum_r p_r E_r = -\mathcal{N} \left(\sum_r p_r \ln p_r + \beta \sum_r p_r E_r \right),$$

che è equivalente alla minimizzazione della quantità $\sum_r p_r \ln p_r + \beta \sum_r p_r E_r$, che coincide con l'energia libera di un singolo sistema senza ulteriori richieste. In pratica, la massimizzazione dell'entropia totale sotto i vincoli è equivalente alla minimizzazione dell'energia libera del sistema senza condizioni.

Chapter 8

Insieme grancanonico

8.1 Introduzione

L'insieme grancanonico si applica a quei sistemi che possono scambiare sia energia che particelle. Per trovare la distribuzione di probabilità che caratterizza l'insieme grancanonico, procediamo nella stessa maniera come abbiamo fatto precedentemente per l'insieme canonico. Prima studiamo le condizioni di equilibrio per i sistemi A ed A' in contatto termico, e trovare che possono scambiare sia energia che numero di particelle. A questo proposito, chiediamo quale sia la probabilità $P(E, N)$ che il sistema A ha energia E e numero di particelle N ed il sistema A' ha energia E' e numero di particelle E' sotto le condizioni che per entrambi i sistemi l'energia totale

$$E_{tot} = E + E'$$

ed il numero di particelle

$$N_{tot} = N + N'$$

debbano essere costanti ed uguali all'energia totale E_{tot} e ad N_{tot} del sistema isolato $A + A'$.

Sotto ipotesi che i due sistemi siano in equilibrio, la probabilità $P(E, N)$ è data dal numero totale di configurazioni per il sistema $A + A'$ tale che il sottosistema A sia in uno stato macroscopico di energia E e numero di particelle N ed il sottosistema A' sia in uno stato macroscopico di energia E' e numero di particelle N' , diviso per il numero totale di configurazioni accessibili Ω_{tot} per il sistema $A + A'$. Sotto ipotesi che i due sistemi siano

debolmente interagenti, $P(E, N)$ è data da

$$P(E, N) = \frac{\Omega(E, N)\Omega'(E', N')}{\Omega_{tot}},$$

dove $\Omega(E, N)$ è il numero di configurazioni del sistema A che è in uno stato macroscopico caratterizzato da un'energia compresa tra E ed $E + \delta E$ e numero di particelle N . Similmente, $\Omega'(E', N')$ è il numero di configurazioni per il sistema A' che è in uno stato macroscopico caratterizzato da un'energia compresa tra E' ed $E' + \delta E'$ e numero di particelle N' .

Questa distribuzione di probabilità sorge dal postulato dell'uguale a priori probabilità che si applica al sistema $A + A'$ che si suppone essere all'equilibrio ed isolato.

I valori $\bar{E}$ ed $\bar{N}$ che corrispondono alla massima probabilità coincideranno con energia e numero di particelle medi poiché $P(E, N)$ per N ed N' molto grandi è estremamente e acutamente piccata intorno ai valori $\bar{E}$ ed $\bar{N}$. Poiché $P(E, N)$ è la distribuzione all'equilibrio, $\bar{E}$ ed $\bar{N}$ sono i valori principali per il sistema A quando è in equilibrio.

Le condizioni che $\bar{E}$ ed $\bar{N}$ devono soddisfare sono quindi le condizioni per il sistema A di essere in equilibrio con il sistema A' . Queste condizioni si trovano richiedendo che $P(E, N)$ sia massima - o, equivalentemente, che $\ln P(E, N)$ sia massima

$$\left. \frac{\partial \ln P(E, N)}{\partial E} \right|_N = 0,$$

e

$$\left. \frac{\partial \ln P(E, N)}{\partial N} \right|_E = 0.$$

Queste condizioni danno

$$\left. \frac{\partial \ln \Omega(E, N)}{\partial E} \right|_N = \left. \frac{\partial \ln \Omega'(E', N')}{\partial E'} \right|_{N'}.$$

Questa condizione trovata già per l'insieme canonico, richiede che le temperature dei sistemi A ed A' coincidono

$$\beta(E, N) = \beta'(E', N'),$$

dove chiamiamo

$$\beta(E, N) = \left. \frac{\partial \ln \Omega(E, N)}{\partial E} \right|_N.$$

L'altra condizione dà

$$\left. \frac{\partial \ln \Omega(E, N)}{\partial N} \right|_E = \left. \frac{\partial \ln \Omega'(E', N')}{\partial N'} \right|_{E'}.$$

Questa condizione richiede che

$$\beta \mu(E, N) = \beta' \mu'(E', N')$$

dove μ è il potenziale chimico, dato da

$$\beta \mu(E, N) = \left. \frac{\partial \ln \Omega(E, N)}{\partial N} \right|_E.$$

La condizione $\beta = \beta'$ implica che

$$\mu(E, N) = \mu'(E', N').$$

Queste relazioni sono le condizioni per i sistemi A ed A' per essere in equilibrio. Facendo l'ipotesi che il sistema A' è molto più grande di A , cosicché A' può essere considerato una sorgente di energia e particelle, possiamo calcolare la distribuzione di probabilità grancanonica P_r che un sistema all'equilibrio A in contatto con la sorgente A' sia in una particolare configurazione r caratterizzata da energia E_r e numero di particelle N_r .

Seguendo gli stessi argomenti dell'insieme canonico (Capitolo 6) troviamo

$$P_r = \frac{\Omega'(E', N')}{\Omega_{tot}},$$

dove

$$E_{tot} = E' + E_r$$

e

$$N_{tot} = N' + N_r.$$

Notiamo la somiglianza con $P(E, N)$ con la differenza che qui $\Omega(E_r, N_r) = 1$ poiché c'è solo una configurazione che realizza la configurazione r .

Per $E_r \ll E_{tot}$ ed $N_r \ll N_{tot}$ possiamo sviluppare $\ln P_r$ intorno ad $E_r = 0$ ed $N_r = 0$

$$\ln P_r = -\ln \Omega_{tot} + \ln \Omega'(E_{tot}, N_{tot}) - \beta' E_r + \mu' \beta' N_r + \dots$$

dove

$$\begin{aligned}\beta' &= \left. \frac{\partial \ln \Omega'(E', N')}{\partial E'} \right|_{\substack{E'=E_{tot} \\ N'=N_{tot}}} \\ -\mu'\beta' &= \left. \frac{\partial \ln \Omega'(E', N')}{\partial N'} \right|_{\substack{N'=N_{tot} \\ E'=E_{tot}}}.\end{aligned}$$

Poiché il sistema A' è una sorgente, all'equilibrio l'energia E' ed il numero di particelle N' coincideranno essenzialmente con E_{tot} ed N_{tot} . Questo implica che β' e μ' sono l'inverso della temperatura ed il potenziale chimico del sistema A' quando è in equilibrio con il sistema A . Quindi per le condizioni suddette coincideranno con l'inverso della temperatura ed il potenziale chimico del sistema A , cioè

$$\begin{aligned}\beta &= \beta' \\ \mu &= \mu' .\end{aligned}$$

Seguendo gli argomenti del capitolo 6 per la distribuzione canonica, possiamo trascurare termini di ordine superiore al primo nello sviluppo di $\ln P_r$ e scrivere

$$P_r = \frac{e^{-\beta E_r + \beta \mu N_r}}{\mathcal{Z}},$$

dove $\mathcal{Z}$ è la costante di normalizzazione chiamata funzione di partizione grancanonica. Imponendo $\sum_r P_r = 1$, troviamo

$$\mathcal{Z} = \sum_N e^{\beta \mu N} \sum_r e^{-\beta E_r},$$

dove la prima somma è su tutti i valori possibili di N e la seconda somma va su tutti gli stati r tali che $N_r = N$.

Ora $\mathcal{Z}$ può essere scritta come

$$\mathcal{Z} = \sum_N e^{\beta \mu N} Z_N,$$

dove

$$Z_N = \sum_r e^{-\beta E_r},$$

è la funzione di partizione dell'insieme canonico per N particelle.

La funzione di partizione grancanonica ha le proprietà che

$$\left(\frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \beta \mu}\right) \beta = \frac{\sum_r N_r e^{-\beta E_r + \beta \mu N_r}}{\mathcal{Z}} = \langle N \rangle,$$

e

$$\left(\frac{\partial^2 \ln \mathcal{Z}}{\partial (\beta \mu)^2}\right) \beta = kT \left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu}\right)_T = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 \equiv \langle (\Delta N)^2 \rangle,$$

dove

$$\langle N^2 \rangle = \sum_r \frac{N_r^2 e^{-\beta E_r + \beta \mu N_r}}{\mathcal{Z}}.$$

Quindi la funzione di partizione grancanonica può essere usata per calcolare le fluttuazioni. Le ultime equazioni collegano la fluttuazione del numero di particelle alla derivata $\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu}$. Quest'ultima quantità non è accessibile sperimentalmente. Quindi è meglio esprimerla in termini di pressione P e volume V . Mostreremo che

$$\left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu}\right)_{V,T} = -\frac{\langle N^2 \rangle}{V^2} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{N,T}.$$

Da qui abbiamo

$$\frac{\langle (\Delta N)^2 \rangle}{\langle N \rangle^2} = -kT \frac{1}{V^2} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{N,T}$$

da cui

$$\frac{\langle (\Delta \rho)^2 \rangle}{\langle \rho \rangle^2} = \frac{kT}{\langle N \rangle} \left(\frac{\partial \langle \rho \rangle}{\partial P}\right)_{N,T}.$$

Qui $\langle \rho \rangle \equiv \frac{\langle N \rangle}{V}$ e $\langle (\Delta \rho)^2 \rangle$ è la fluttuazione di densità.

L'ultima equazione collega la compressibilità alla fluttuazione di densità. Questa è una delle relazioni di fluttuazione - dissipazione, che abbiamo già introdotto nell'insieme canonico. La compressibilità $\left(\frac{\partial \langle \rho \rangle}{\partial P}\right)_T$ rappresenta la funzione risposta. Fisicamente dà la variazione di densità dovuta ad una variazione infinitesima di pressione esterna. Questa relazione dice che più grande è la fluttuazione di densità all'equilibrio, più grande sarà la variazione di densità indotta da un cambio di pressione esterna. Offriamo ora una dimostrazione di quanto detto.

Differenziando la relazione termodinamica $G = N\mu$ otteniamo

$$dG = \mu dN + N d\mu.$$

Abbiamo anche che

$$dG = \mu dN - SdT + VdP.$$

Combinando le due equazioni

$$Nd\mu = -SdT + VdP,$$

che dà

$$d\mu = vdP - sdT,$$

in cui abbiamo introdotto le variabili intensive $v \equiv \frac{V}{N}$ ed $s \equiv \frac{S}{N}$. Da qui

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial P}\right)_T = v.$$

Usando la relazione matematica

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial\mu}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T$$

segue che

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial v}\right)_T = v \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T$$

in cui v può cambiare sia cambiando V e tenendo N fissato o tenendo V fissato e cambiando N . Quindi il primo membro dell'ultima equazione può essere scritto come

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial v}\right)_T = -\frac{N^2}{V} \left(\frac{\partial\mu}{\partial N}\right)_{T,V}.$$

Quindi

$$v \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = -\frac{N^2}{V} \left(\frac{\partial\mu}{\partial N}\right)_{T,V}.$$

Poiché il primo membro può essere scritto come

$$v \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T,N},$$

allora si ha

$$-\frac{N^2}{V} \left(\frac{\partial\mu}{\partial N}\right)_{T,V} = V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T,N}$$

e

$$\left(\frac{\partial N}{\partial\mu}\right)_{T,N} = -\frac{N^2}{V^2} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,N},$$

che coincide con quanto detto se consideriamo la variabile termodinamica $N = \langle N \rangle$.

8.2 Distribuzione del numero di particelle e gran potenziale termodinamico

La funzione di granpartizione per il sistema A in contatto con una sorgente è

$$\mathcal{Z} = \sum_N e^{\beta\mu N - \beta A(N, \beta)}$$

dove

$$A(N, \beta) = -kT \ln Z(N, \beta)$$

è l'energia libera del sistema A e $Z(N, \beta)$ è la funzione di partizione. Vogliamo mostrare che nel limite termodinamico, $-kT \ln \mathcal{Z}$ è il gran potenziale $\Phi = -PV$ della termodinamica.

Mostreremo prima che la distribuzione del numero di particelle P_N è estremamente piccata intorno al valore più probabile $\bar{N}$ e diventa una funzione delta nel limite termodinamico

$$P_N = \frac{e^{-\beta[-\mu N + A(N, \beta)]}}{\mathcal{Z}}.$$

Possiamo sviluppare $\ln P_N$ intorno al suo valore massimo $\bar{N}$ o, equivalentemente, sviluppare l'esponente $-\mu N + A(N, \beta)$ intorno al suo minimo

$$-\mu N + A(N, \beta) = -\mu \bar{N} + A(\bar{N}, \beta) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 A}{\partial N^2} \right)_{N=\bar{N}} (N - \bar{N})^2 + \dots$$

La condizione di minimo dà

$$\left(\frac{\partial A}{\partial N} \right)_{N=\bar{N}} = \mu,$$

che dà la relazione termodinamica tra energia libera e potenziale chimico. La seconda derivata di F dà

$$\left(\frac{\partial^2 A}{\partial N^2} \right)_{N=\bar{N}} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{N=\bar{N}}.$$

Quindi la distribuzione di probabilità del numero di particelle è

$$P_N = \frac{e^{-\beta[-\mu \bar{N} + A(\bar{N}, \beta)]}}{\mathcal{Z}} e^{-\frac{(N - \bar{N})^2}{2\Delta^2}}$$

dove la fluttuazione del numero di particelle è

$$\Delta^2 = \frac{\overline{N}^2}{V^2} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T, \overline{N}}.$$

Ora Δ^2 è proporzionale al volume nel limite termodinamico

$$\frac{\Delta}{\langle N \rangle} \propto \frac{1}{\sqrt{N}}.$$

Quindi la distribuzione di probabilità diventa una funzione delta nella variabile $\rho \equiv \frac{N}{V}$, quando N e $V \rightarrow \infty$. Quindi, nel limite termodinamico, l'unico stato macroscopico che si realizza è quello con densità $\rho = \overline{\rho}$, e l'insieme grancanonico diventa equivalente all'insieme canonico.

Infine, la funzione di granpartizione è

$$\mathcal{Z} = e^{[\beta(\mu\overline{N} - A(\overline{N}, \beta))]} \sum_N e^{-\frac{1}{2}\beta \left(\frac{\partial^2 A}{\partial N^2} \right)_{N=\overline{N}} (N - \overline{N})^2}$$

da cui troviamo

$$\ln \mathcal{Z} = \beta [\mu\overline{N} - A(\overline{N}, \beta)]$$

dove trascuriamo termini di $\mathcal{O}(\ln N)$. Infine, ricordando che

$$A(\overline{N}, \beta) = \overline{E} - TS,$$

e che

$$G = \mu\overline{N} = \overline{E} - TS + PV,$$

troviamo che

$$-kT \ln \mathcal{Z} = -PV,$$

che è la relazione desiderata.