

8 si vede che il campo gravitazionale della Terra trattiene sicuramente tutti i gas dell'atmosfera terrestre esclusi l'idrogeno e l'elio. La formula (79.21) spiega perché la Luna è praticamente priva d'atmosfera, mentre il potente campo gravitazionale di Giove non permette la dissipazione nemmeno ai gas più leggeri, idrogeno molecolare ed atomico se non in tempi molto lunghi. Si comprende anche perché la Luna sia priva d'atmosfera, mentre su Titano, il sesto satellite di Saturno, è stata scoperta un'atmosfera di metano ( $\text{CH}_4$ ), e, forse, d'ammoniacca ( $\text{NH}_3$ ), benché le velocità di fuga su entrambi i satelliti siano quasi le stesse (2,4 km/s sulla Luna e 2,6 km/s su Titano). Questo risultato dipende dalla temperatura della superficie di Titano (compresa tra 70 e 120 K), molto più bassa di quella della superficie della Luna. A tale temperatura solo i gas più leggeri, idrogeno ed elio, possiedono velocità termiche sufficienti perché le loro molecole si disperdano rapidamente nello spazio circostante.

Tra i pianeti del sistema solare le condizioni meno favorevoli per trattene l'atmosfera esistono su Mercurio. La velocità di fuga dalla superficie del pianeta è solo 3,8 km/s. La temperatura, molto alta sulla superficie illuminata del pianeta, contribuisce alla perdita dell'atmosfera, per cui da Mercurio possono sfuggire persino le molecole dei gas pesanti. Infine ci si deve aspettare, che la pressione di radiazione elettromagnetica e corpuscolare emessa dal Sole sia in grado di « soffiare via » l'atmosfera di Mercurio, se quest'ultima esistesse.

## § 80. Entropia e probabilità

1. Secondo la termodinamica fenomenologica tutte le trasformazioni in un sistema chiuso evolvono nella direzione di un aumento dell'entropia. Alla fine, il sistema raggiunge uno stato di equilibrio in cui l'entropia presenta un massimo, e tutte le trasformazioni del sistema s'arrestano. Questa

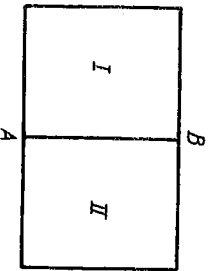


Fig. 69.

conclusione, presa alla lettera, è in contraddizione con le concezioni fondamentali della teoria cinetica. Consideriamo, ad esempio, un recipiente chiuso diviso da una parete  $AB$  in due compartimenti uguali  $I$  e  $II$  (fig. 69). Supponiamo che inizialmente nello scomparto  $I$  si trovino  $N$  molecole di un gas

perfetto, e nello scomparto  $II$  non ve ne sia nemmeno una. All'istante  $t = 0$  togliamo istantaneamente la parete  $AB$ . Il gas comincerà ad espandersi e le molecole passeranno dallo scomparto  $I$  in quello  $II$ . Dopo un certo tempo apparirà un flusso inverso, dallo scomparto  $II$  a quello  $I$ , dopo di che si stabilirà uno scambio continuo di molecole tra le due parti del recipiente. Quando il numero di molecole  $N_1$  e  $N_2$  in entrambi gli scomparti ed i loro flussi di andata e ritorno si uguaglieranno, diciamo che il sistema si trova in uno stato d'equilibrio. Ma quest'equilibrio sarà dinamico e non statico. In condizioni di equilibrio dinamico l'uguaglianza  $N_1 = N_2 = N/2$  non si è quasi mai verificata. L'uguaglianza non si riferisce ai valori istantanei di  $N_1$  e  $N_2$ , ma ai loro valori medi su un lungo intervallo di tempo:  $\bar{N}_1 = \bar{N}_2 = N/2$ . *Gli scarti spontanei dei numeri  $N_1$  e  $N_2$ , come di qualsiasi altra grandezza fisica, dai loro valori medi, variazioni dovute all'agitazione termica, sono detti fluttuazioni.* Il moto browniano e la distribuzione statistica equibrata delle particelle browniane secondo l'altezza, descritta con la formula barometrica (78.2), appartengono alla classe dei fenomeni di fluttuazione, poiché dipendono dagli scarti rispetto all'equilibrio statistico. Nel nostro esempio è possibile ipotizzare una fluttuazione tale che le molecole del gas, prima distribuite in tutto il recipiente, si riuniscono spontaneamente in uno degli scompartimenti identici  $I$  o  $II$ . Per assicurarci che ciò è possibile, supponiamo che le molecole del gas siano punti materiali e le pareti del recipiente siano assolutamente lisce. Se ad un dato istante  $t$  invertiamo le velocità di tutte le molecole, le molecole cominceranno a muoversi in senso opposto ripercorrendo esattamente le stesse posizioni per le quali erano passate prima. Ne segue che, se all'istante 0 tutte le molecole si trovavano nello scomparto  $I$  del recipiente, esse si riuniranno nello stesso scomparto all'istante  $2t$ . Ci si può domandare perché queste trasformazioni non si osservano mai. La risposta fornita dalla teoria cinetica, afferma che queste trasformazioni sono in linea di principio possibili, ma sono poco probabili quando il numero  $N$  di molecole diventa grande.

2. Calcoliamo la probabilità di queste trasformazioni. Supponiamo che il recipiente contenga una sola molecola. Allora, se non ci sono campi di forza esterni, la molecola può, con la stessa probabilità, trovarsi tanto nello scomparto  $I$ , che in quello  $II$ :  $P_I = P_{II} = 1/2$ . Introduciamo nel recipiente una seconda molecola. Dato che le molecole di un gas perfetto non interagiscono tra loro, la loro presenza in una o nell'altra parte del recipiente costituiscono eventi indipendenti. La probabilità che entrambe le molecole si trovino nella parte  $I$  può essere calcolata con il teorema di moltiplicazione delle probabilità e sarà uguale a  $P_I = 1/2 \cdot 1/2 = 1/4$ . Se il recipiente contiene  $N$  molecole, gli stessi ragionamenti mostrano che la probabilità di trovarle tutte nello scomparto  $I$ , è uguale a  $P_I = (1/2)^N$ . Per  $N = 10$  otteniamo  $P_I = (1/2)^{10} = 1/1024 \approx 0,001$ . Se durante un lungo periodo di tempo (al limite, un tempo infinitamente lungo) fotografiamo la distribuzione delle molecole nel recipiente a intervalli di tempo regolari, su

ogni serie di 1000 foto si troverà in media una foto sulla quale saranno fissate tutte le 10 molecole nello scomparto  $I$  del recipiente. Lo stesso si può anche dire dello scomparto  $II$ . Per il teorema d'addizione delle probabilità si ottengono in media 2 foto per ogni mille rappresentanti tutte le molecole riunite nella stessa parte del recipiente (non importa quale). Tutto ciò non è solo possibile in linea di principio, ma è in realtà accessibile all'osservazione. Ma per  $N = 100$  si ottiene  $P_I = (1/2)^{100} \approx 10^{-30}$ , e praticamente non c'è nessuna probabilità di osservare la corrispondente fluttuazione. Per  $N = 10^{20}$  la probabilità  $P_I$  assume un valore fantasmaticamente piccolo  $P_I = (1/2)^{10^{20}} \approx 10^{-3 \cdot 10^{19}}$ . Una probabilità di questo genere ed i corrispondenti eventi possono essere completamente trascurati.

Generalizziamo i risultati ottenuti, perché nel seguito avremo spesso necessità di usarli. Sia  $V_0$  il volume di un recipiente e  $V$  il volume di una sua parte. La probabilità che una certa molecola venga a trovarsi nel volume  $V$  è uguale a  $V/V_0$ , mentre la probabilità che nel volume  $V$  vengano a trovarsi tutte le  $N$  molecole del gas perfetto contenuto nel recipiente, è

$$P = \left(\frac{V}{V_0}\right)^N. \quad (80.1)$$

3. Fluttuazioni relativamente grandi si osservano solo in sistemi costituiti da un piccolo numero di particelle (si veda il problema 2 di questo paragrafo). Se il numero di particelle di un sistema chiuso è molto grande, per la maggior parte del tempo questo sistema si trova in uno stato nel quale tutte le grandezze differiscono poco dai loro valori medi. Nei sistemi costituiti da un numero molto grande di particelle praticamente non si osservano mai fluttuazioni relativamente grandi: tutte le fluttuazioni sono piccole, e la termodinamica fenomenologica le trascura. Dunque, si può dire che le conclusioni della termodinamica sono corrette solo se si trascurano le fluttuazioni. Nelle immediate vicinanze degli stati d'equilibrio, sono equiprobabili le fluttuazioni che spostano il sistema da una parte o dall'altra dello stato di equilibrio. Se artificialmente viene creato uno stato di non equilibrio, nella maggior parte dei casi il sistema passerà spontaneamente ad uno stato la cui probabilità è più grande. D'altro canto, per la teoria fenomenologica tutte le trasformazioni in sistemi chiusi sono accompagnate da un aumento dell'entropia. Perciò si può pensare che tra l'entropia del sistema  $S$  in ogni stato e la probabilità  $P$  dello stesso stato debba esistere una relazione *univoca*. Tale ipotesi, introdotta da Boltzmann, venne dimostrata e risultò molto utile. Il nostro problema è ora di stabilire questa relazione.

4. A prima vista può sembrare che questo problema sia insolubile e persino privo di senso, poiché non si possiede un metodo generale per calcolare la probabilità di uno stato arbitrario di un sistema termodinamico qualunque. In realtà per la soluzione di questo problema è sufficiente conoscere le proprietà generali della probabilità  $P$ , con qualsiasi metodo sia stata

definita. È necessario rafforzare l'ipotesi sul legame tra entropia e probabilità con l'esigenza che questo legame sia *univocale*, cioè sia espresso con una formula del tipo  $S = f(P)$ , dove la funzione  $f(P)$  è la stessa per tutti i corpi, quale che sia il loro stato.

Per determinare la forma della funzione  $f(P)$  consideriamo due sottosistemi indipendenti in stati con probabilità  $P_1$  e  $P_2$ . Le loro entropie, in questi stati, sono  $S_1 = f(P_1)$  e  $S_2 = f(P_2)$ . Uniamo entrambi i sottosistemi in un solo sistema e indichiamo la probabilità del suo stato con  $P_{12}$  e l'entropia con  $S_{12}$ . Visto che i sottosistemi sono indipendenti, si ha  $P_{12} = P_1 P_2$  e quindi  $S_{12} = f(P_{12}) = f(P_1 P_2)$ . D'altro canto, la termodinamica richiede che l'entropia di un sistema complesso sia uguale alla somma delle entropie dei sottosistemi indipendenti che lo costituiscono. Di conseguenza, deve essere

$$f(P_1 P_2) = f(P_1) + f(P_2), \quad (80.2)$$

quali che siano i valori delle probabilità  $P_1$  e  $P_2$ .

Per la soluzione dell'equazione funzionale (80.2) procediamo come per la soluzione dell'equazione (72.2). Supponiamo che le variabili  $P_1$  e  $P_2$  varino in modo che il loro prodotto  $P_1 P_2$  resti costante ed inoltre il valore della costante stessa, nel dominio di variazione compatibile con la natura del problema, può essere arbitrario. Dall'equazione (80.2) segue che

$$f(P_1) + f(P_2) = \text{costante},$$

se

$$P_1 P_2 = \text{costante}.$$

Differenziando, troviamo

$$df(P_1) = -df(P_2)$$

a condizione che

$$\frac{dP_1}{P_1} = -\frac{dP_2}{P_2}.$$

Dividendo membro a membro, otteniamo la seguente relazione:

$$P_1 \frac{df(P_1)}{dP_1} = P_2 \frac{df(P_2)}{dP_2}.$$

A sinistra si trova una funzione della sola variabile indipendente  $P_1$ , ed a destra la stessa funzione ma della sola variabile indipendente  $P_2$ . I valori delle variabili indipendenti stesse  $P_1$  e  $P_2$ , nelle regioni della loro possibile variazione possono essere arbitrari. Ciò significa che la funzione  $P \frac{df(P)}{dP}$

non varia al variare di  $P$ , cioè è una costante. La costante deve essere universale, cioè la stessa per tutti i corpi, poiché la funzione  $f(P)$  stessa è uni-

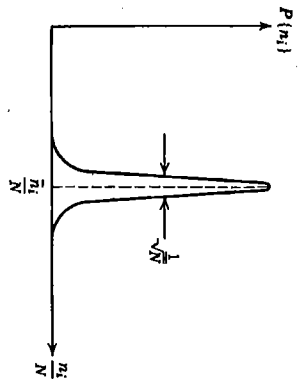


Fig. 4.4 Probability of a gas having the occupation numbers  $\{n_i\}$ . The most probable occupation numbers  $\{\bar{n}_i\}$  correspond to the Maxwell-Boltzmann distribution. Occupation numbers  $\{n_i\}$  for which  $P(n_i)$  lies within the peak are called "essentially Maxwell-Boltzmann" distributions.

reasonable that the distribution after a *sufficiently long time*, depending on the collision cross section, will become Maxwell-Boltzmann. The considerations we have made cannot tell us how long this time must be. They only tell us what the equilibrium situation is, if it is reached.

The derivation of the Maxwell-Boltzmann distribution presented here is independent of the earlier derivation based on the Boltzmann transport equation. Neither of these derivations is rigorous. In the present one there are assumptions that we did not justify, and in the previous one there were the assumption of molecular chaos, which remains unproved and is not related to the assumptions made here. The present method seems to be more satisfactory as a derivation of the Maxwell-Boltzmann distribution because it reveals more clearly the statistical nature of the Maxwell-Boltzmann distribution. The method of the most probable distribution, however, does not furnish information about a gas not in equilibrium, whereas the Boltzmann transport equation does. Hence the main value of the Boltzmann equation lies in its application to nonequilibrium phenomena.

#### 4.4 ANALYSIS OF THE H THEOREM

We now discuss the physical implication of Boltzmann's  $H$  theorem. For a given distribution function  $f(\mathbf{p}, t)$ ,  $H$  is defined by

$$H = \int d^3p f(\mathbf{p}, t) \log f(\mathbf{p}, t) \quad (4.50)$$

The time evolution of  $H$  is determined by the time evolution of  $f(\mathbf{p}, t)$ , which does not in general satisfy the Boltzmann transport equation. It satisfies the Boltzmann transport equation only at the instant when the assumption of molecular chaos happens to be valid.

The  $H$  theorem states that *if at a given instant  $t$  the state of the gas satisfies the assumption of molecular chaos*, then at the instant  $t + \epsilon$  ( $\epsilon \rightarrow 0$ ),

$$(a) \quad \frac{dH}{dt} \leq 0$$

$$(b) \quad \frac{dH}{dt} = 0 \text{ if and only if } f(\mathbf{v}, t) \text{ is the Maxwell-Boltzmann distribution.}$$

occupation numbers  $\{n_i\}$  is given by

$$P\{n_i\} = \frac{\Omega\{n_i\}}{\sum_{\{n_i'\}} \Omega\{n_i'\}} \quad (4.43)$$

where the sum in the denominator extends over all possible sets of integers  $\{n_i'\}$  satisfying (4.35) and (4.36). The probability for finding the system in the Maxwell-Boltzmann distribution is therefore  $P\{\bar{n}_i\}$ . A direct calculation of  $P\{\bar{n}_i\}$  is not easy. We shall be satisfied with an estimate, which, however, becomes an exact evaluation if this probability approaches unity.

The ensemble average of  $n_i$  is given by

$$\langle n_i \rangle = \frac{\sum_{\{n_i\}} n_i \Omega\{n_i\}}{\sum_{\{n_i\}} \Omega\{n_i\}} \quad (4.44)$$

It is obvious from (4.38) that

$$\langle n_i \rangle = g_i \frac{\partial}{\partial g_i} \log \left[ \sum_{\{n_i\}} \Omega\{n_i\} \right] \quad (4.45)$$

if we let  $g_i \rightarrow 1$ . The deviations from the average value can be estimated by calculating the mean square fluctuation  $\langle n_i^2 \rangle - \langle n_i \rangle^2$ . We can express  $\langle n_i^2 \rangle$  in terms of  $\langle n_i \rangle$  as follows:

$$\langle n_i^2 \rangle \equiv \frac{\sum_{\{n_i\}} n_i^2 \Omega}{\sum_{\{n_i\}} \Omega} = \frac{\frac{\partial}{\partial g_i} \left( g_i \frac{\partial}{\partial g_i} \sum_{\{n_i\}} \Omega \right)}{\sum_{\{n_i\}} \Omega} \quad (4.46)$$

where the sum  $\sum$  extends over all allowed  $\{n_i\}$ . Through the series of steps given next we obtain the desired results:

$$\begin{aligned} \langle n_i^2 \rangle &= g_i \frac{\partial}{\partial g_i} \left( \frac{1}{\sum_{\{n_i\}} g_i \frac{\partial}{\partial g_i} \sum_{\{n_i\}} \Omega} \right) - g_i \left( \frac{\partial}{\partial g_i} \frac{1}{\sum_{\{n_i\}} \Omega} \right) g_i \frac{\partial}{\partial g_i} \sum_{\{n_i\}} \Omega \\ &= g_i \frac{\partial}{\partial g_i} \left( g_i \frac{\partial}{\partial g_i} \log \sum_{\{n_i\}} \Omega \right) + \left( \frac{1}{\sum_{\{n_i\}} \Omega} g_i \frac{\partial}{\partial g_i} \sum_{\{n_i\}} \Omega \right)^2 \\ &= g_i \frac{\partial}{\partial g_i} \langle n_i \rangle + \langle n_i \rangle^2 \end{aligned} \quad (4.47)$$

Therefore the mean square fluctuation is

$$\langle n_i^2 \rangle - \langle n_i \rangle^2 = g_i \frac{\partial}{\partial g_i} \langle n_i \rangle \quad (4.48)$$

where we must let  $g_i \rightarrow 1$  at the end of the calculation.

If the mean square fluctuation is large compared to  $\langle n_i \rangle^2$ , then  $\langle n_i \rangle$  may differ considerably from  $\bar{n}_i$ , but then neither of them will be physically meaningful. If the mean square fluctuation is small compared to  $\langle n_i \rangle^2$ , we may expect  $\langle n_i \rangle$  and  $\bar{n}_i$  to be almost equal. We assume the latter is so, and we shall see that this is a consistent assumption.\* Putting

$$\langle n_i \rangle \approx \bar{n}_i$$

we find from (4.41) and (4.48) that

$$\langle n_i^2 \rangle - \langle n_i \rangle^2 \approx \bar{n}_i$$

or

$$\sqrt{\left( \left\langle \left( \frac{n_i}{N} \right)^2 \right\rangle - \left\langle \frac{n_i}{N} \right\rangle^2 \right)} \approx \frac{\sqrt{\bar{n}_i/N}}{\sqrt{N}} \quad (4.49)$$

Since  $\bar{n}_i/N$  is less than one, the right side of (4.49) becomes vanishingly small if  $N$  is the number of molecules in 1 mol of gas, namely  $N \approx 10^{23}$ . This result implies that the probability  $P\{n_i\}$  defined by (4.43) has an extremely sharp peak at  $\{n_i\} = \{\bar{n}_i\}$ . The width of the peak is such that  $P\{n_i\}$  is essentially reduced to zero when any  $n_i/N$  differ from  $\bar{n}_i/N$  by a number of the order of  $1/\sqrt{N}$ . A schematic plot of  $P\{n_i\}$  is shown in Fig. 4.4. We shall call the distributions lying within the peak "essentially Maxwell-Boltzmann" distributions. They are physically indistinguishable from the strict Maxwell-Boltzmann distribution. From these considerations we conclude that in a physical gas any state picked out at random from among all those satisfying the given macroscopic conditions will almost certainly have a distribution function that is Maxwell-Boltzmann.

The meaning of the Maxwell-Boltzmann distribution is therefore as follows. If a dilute gas is prepared in an arbitrary initial state, and if there exist interactions to enable the gas to go into states other than the initial state, the gas will in time almost certainly become Maxwell-Boltzmann, because among all possible states of the gas satisfying the macroscopic conditions (which are conserved by the interactions), almost all of them have the Maxwell-Boltzmann distribution. This, however, does not tell us how long it will take for the gas to reach the equilibrium situation. Nor does it rule out the possibility that the gas may never reach the equilibrium situation, nor that of leaving the equilibrium situation after attaining it. From this point of view, we see that the laws of thermodynamics are not rigorously true but only overwhelmingly probable.

To illustrate these ideas, consider a gas enclosed in a cubical box with perfectly reflecting walls. Suppose initially the gas molecules are distributed in an arbitrary way within the box, and all have exactly the same velocity parallel to one edge of the box. If there are no interactions, this distribution will be maintained indefinitely, and the system never becomes Maxwell-Boltzmann. For such a gas thermodynamics is invalid. If there is molecular interaction, *no matter how small*, the initial distribution will, through collisions, change with time. Since almost any state of the gas will have a Maxwell-Boltzmann distribution, it is

\*This assumption can be proved by the method described in Chapter 9. The desired result is essentially stated in (9.29).

definition of the pressure, the work done by the gas when its volume increases by  $dV$  is  $P dV$ . The internal energy is defined by

$$U(T) = N\epsilon = \frac{3}{2}NkT \tag{4.30}$$

which is obviously a function of the temperature alone.

The analog of the first law of thermodynamics now takes the form of a definition for the heat absorbed by the system:

$$dQ = dU + P dV \tag{4.31}$$

It tells us that heat added to the system goes into the mechanical work  $P dV$  and the energy of molecular motion  $dU$ . From (4.31) and (4.30) we obtain for the heat capacity at constant volume

$$C_V = \frac{3}{2}Nk \tag{4.32}$$

The analog of the second law of thermodynamics is Boltzmann's  $H$  theorem, where we identify  $H$  with the negative of the entropy per unit volume divided by Boltzmann's constant:

$$H = -\frac{S}{Vk} \tag{4.33}$$

Thus the  $H$  theorem states that for a fixed volume (i.e., for an isolated gas) the entropy never decreases, which is a statement of the second law.

To justify (4.33) we calculate  $H$  in equilibrium:

$$H_0 = \int d^3p f_0 \log f_0 = n \left\{ \log \left[ n \left( \frac{1}{2\pi mkT} \right)^{3/2} \right] - \frac{3}{2} \right\}$$

Using the equation of state we can rewrite this as

$$-kVH_0 = \frac{3}{2}Nk \log(PV^{5/3}) + \text{constant} \tag{4.34}$$

We recognize that the right-hand side is the entropy of an ideal gas in thermodynamics. It follows from (4.34), (4.33), and (4.31) that  $dS = dQ/T$ .

Thus we have derived all of classical thermodynamics for a dilute gas; and moreover, we were able to calculate the equation of state and the specific heat. The third law of thermodynamics cannot be derived here because we have used classical mechanics and thus are obliged to confine our considerations to high temperatures.

### 4.3 THE METHOD OF THE MOST PROBABLE DISTRIBUTION

We have noted the interesting fact that the Maxwell-Boltzmann distribution is independent of the detailed form of molecular interactions, as long as they exist. This fact endows the Maxwell-Boltzmann distribution with universality. We might suspect that as long as we are interested only in the *equilibrium* behavior of

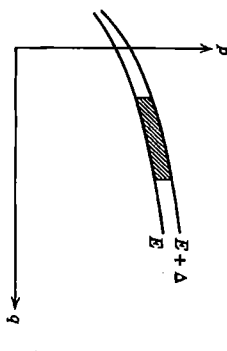


Fig. 4.3 The microcanonical ensemble corresponding to a gas contained in a finite volume with energy between  $E$  and  $E + \Delta$ .

a gas there is a way to derive the Maxwell-Boltzmann distribution without explicitly mentioning molecular interactions. Such a derivation is now supplied. Through it we shall understand better the meaning of the Maxwell-Boltzmann distribution. The conclusion we reach will be the following. If we choose a state of the gas at random from among all its possible states consistent with certain macroscopic conditions, the probability that we shall choose a Maxwell-Boltzmann distribution is overwhelmingly greater than that for any other distribution.

We shall use the approach of the Gibbsian ensemble described in Sec. 3.4. We assume that in equilibrium the system is equally likely to be found in any state consistent with the macroscopic conditions. That is, the density function is a constant over the accessible portion of  $\Gamma$  space.

Specifically we consider a gas of  $N$  molecules enclosed in a box of volume  $V$  with perfectly reflecting walls. Let the energy of the gas lie between  $E$  and  $E + \Delta$ , with  $\Delta \ll E$ . The ensemble then consists of a uniform distribution of points in a region of  $\Gamma$  space bounded by the energy surfaces of energies  $E$  and  $E + \Delta$ , and the surfaces corresponding to the boundaries of the containing box, as illustrated schematically in Fig. 4.3. Since the walls are perfectly reflecting, energy is conserved, and a representative point never leaves this region. By Liouville's theorem the distribution of representative points moves like an incompressible fluid, and hence maintains a constant density at all times. This ensemble is called a *microcanonical ensemble*.

Next consider an arbitrary distribution function of a gas. A molecule in the gas is confined to a finite region of  $\mu$  space because the values of  $p$  and  $q$  are restricted by the macroscopic conditions. Cover this finite region of  $\mu$  space with volume elements of volume  $\omega = d^3p d^3q$ , and number them from 1 to  $K$ , where  $K$  is a very large number which eventually will be made to approach infinity. We refer to these volume elements as cells. An arbitrary distribution function is defined if we specify the number of molecules  $n_i$  found in the  $i$ th cell. These are called occupation numbers, and they satisfy the conditions

$$\sum_{i=1}^K n_i = N \tag{4.35}$$

$$\sum_{i=1}^K \epsilon_i n_i = E \tag{4.36}$$

where  $\epsilon_i$  is the energy of a molecule in the  $i$ th cell:

$$\epsilon_i = \frac{p_i^2}{2m}$$

where  $p_i$  is the momentum of the  $i$ th cell. It is in (4.36), and only in (4.36), that the assumption of a dilute gas enters. An arbitrary set of integers  $\{n_i\}$  satisfying (4.35) and (4.36) defines an arbitrary distribution function. The value of the distribution function in the  $i$ th cell, denoted by  $f_i$ , is

$$f_i = \frac{n_i}{\omega} \quad (4.37)$$

This is the distribution function for one member in the ensemble. The equilibrium distribution function is the above averaged over the microcanonical ensemble, which assigns equal weight to all systems satisfying (4.35) and (4.36):

$$\bar{f}_i = \frac{\langle n_i \rangle}{\omega}$$

This is the same definition as (3.52) except that we have replaced the infinitesimal element  $d^3r d^3p$  by a finite cell of volume  $\omega$ . Unfortunately this ensemble average is difficult to calculate. So we shall adopt a somewhat different approach, which will yield the same result for a sufficiently large system.

It is clear that if the state of the gas is given, then  $f$  is uniquely determined; but if  $f$  is given, the state of the gas is not uniquely determined. For example, interchanging the positions of two molecules in the gas leads to a new state of the gas, and hence moves the representative in  $\Gamma$  space; but that does not change the distribution function. Thus a given distribution function  $f$  corresponds not to a point, but to a volume in  $\Gamma$  space, which we call the *volume occupied by  $f$* . We shall assume that the equilibrium distribution function is the *most probable distribution function*, i.e., that which occupies the largest volume in  $\Gamma$  space. The procedure is then as follows:

- (a) Choose an arbitrary distribution function by choosing an arbitrary set of allowed occupations numbers. Calculate the volumes it occupies by counting the number of systems in the ensemble that have these occupation numbers.
- (b) Vary the distribution function to maximize the volume.

Let us denote by  $\Omega(\{n_i\})$  the volume in  $\Gamma$  space occupied by the distribution function corresponding to the occupation numbers  $\{n_i\}$ . It is proportional to the number of ways of distributing  $N$  distinguishable molecules among  $K$  cells so that there are  $n_i$  of them in the  $i$ th cell ( $i = 1, 2, \dots, K$ ). Therefore

$$\Omega(\{n_i\}) \propto \frac{N!}{n_1! n_2! n_3! \dots n_K!} g_1^{n_1} g_2^{n_2} \dots g_K^{n_K} \quad (4.38)$$

where  $g_i$  is a number that we will put equal to unity at the end of the calculation but that is introduced here for mathematical convenience. Taking the logarithm

of (4.38) we obtain

$$\log \Omega(\{n_i\}) = \log N! - \sum_{i=1}^K \log n_i! + \sum_{i=1}^K n_i \log g_i + \text{constant}$$

Now assume that each  $n_i$  is a very large integer, so we can use Stirling's approximation,  $\log n_i! \approx n_i \log n_i - n_i$ . We then have

$$\log \Omega(\{n_i\}) = N \log N - \sum_{i=1}^K n_i \log n_i + \sum_{i=1}^K n_i \log g_i + \text{constant} \quad (4.39)$$

To find the equilibrium distribution we vary the set of integers  $\{n_i\}$  subject to the conditions (4.35) and (4.36) until  $\log \Omega$  attains a maximum. Let  $\{\bar{n}_i\}$  denote the set of occupation numbers that maximizes  $\log \Omega$ . By the well-known method Lagrange multipliers we have

$$\delta[\log \Omega(\{n_i\}) - \alpha \left( \sum_{i=1}^K n_i + \beta \sum_{i=1}^K \epsilon_i n_i \right)] = 0 \quad (n_i = \bar{n}_i) \quad (4.40)$$

where  $\alpha, \beta$  are Lagrange's multipliers. Now the  $n_i$  can be considered independent of one another. Substituting (4.39) into (4.40) we obtain

$$\sum_{i=1}^K [ -(\log \bar{n}_i + 1) + \log g_i - \alpha - \beta \epsilon_i ] \delta n_i = 0 \quad (n_i = \bar{n}_i)$$

Since  $\delta n_i$  are independent variations, we obtain the equilibrium condition by setting the summand equal to zero:

$$\begin{aligned} \log \bar{n}_i &= -1 + \log g_i - \alpha - \beta \epsilon_i \\ \bar{n}_i &= g_i e^{-\alpha - \beta \epsilon_i - 1} \end{aligned} \quad (4.41)$$

The most probable distribution function is, by (4.37) and (4.41),

$$\bar{f}_i = C e^{-\beta \epsilon_i} \quad (4.42)$$

where  $C$  is a constant. The determination of the constants  $C$  and  $\beta$  proceeds in the same way as for (4.13). Writing  $\bar{f}_i = f(\epsilon_i)$ , we see that  $f(\epsilon)$  is the Maxwell-Boltzmann distribution (4.23) for  $P_0 = 0$ . To show that (4.41) actually corresponds to a maximum of  $\log \Omega(\{n_i\})$  we calculate the second variation. It is easily shown that the second variation of the quantity on the left side of (4.40), for  $n_i = \bar{n}_i$ , is

$$-\sum_{i=1}^K \frac{1}{\bar{n}_i} (\delta n_i)^2 < 0$$

We have obtained the Maxwell-Boltzmann distribution as the most probable distribution, in the sense that among all the systems satisfying the macroscopic conditions the Maxwell-Boltzmann distribution is the distribution common to the largest number of them. The question remains: What fraction of these systems have the Maxwell-Boltzmann distributions? In other words, how probable is the most probable distribution? The probability for the occurrence of any set of

versale. Indicando questa costante con  $k$ , arriviamo alla relazione

$$P \frac{df}{dP} = k,$$

ossia

$$df = k \frac{dP}{P}.$$

Di qui si ha

$$f(P) = k \ln P + C.$$

La costante d'integrazione  $C$  deve essere uguale a zero. Infatti, sostituendo la soluzione ottenuta nell'equazione di partenza (80.2) ricaviamo la relazione

$$k \ln(P_1 P_2) + C = (k \ln P_1 + C) + (k \ln P_2 + C),$$

da cui  $C = 0$ . Quindi

$$S = k \ln P. \quad (80.3)$$

5. Non ci resta che calcolare il valore numerico della costante  $k$ . Per farlo occorre determinare, mediante metodi indipendenti, e poi confrontare due quantità: la differenza tra l'entropia di un sistema in due stati arbitrari ed il logaritmo del rapporto tra le probabilità in questi stessi due stati. Per rendere più semplice il ragionamento consideriamo un gas perfetto. Siano  $V_1$  e  $V_2$  i volumi di una mole di gas negli stati iniziale e finale; la temperatura sia la stessa nei due stati. Il rapporto delle probabilità dei due stati può essere calcolato mediante la formula (80.1) se poniamo in essa prima  $V = V_1$ , e poi  $V = V_2$ . Procedendo in questo modo, otteniamo

$$S_2 - S_1 = k \ln \frac{P_2}{P_1} = kN \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Per la stessa quantità la formula termodinamica (40.7) ci dà

$$S_2 - S_1 = R \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Confrontando le due espressioni, troviamo

$$k = \frac{R}{N} \quad (80.4)$$

cioè  $k$  è la costante di Boltzmann. La relazione fondamentale (80.3) tra l'entropia e la probabilità che è stata stabilita da Boltzmann si chiama anche *formula di Boltzmann*. La dimostrazione riportata della formula (80.3) appartiene a Planck (1858-1947), il quale introdusse anche la costante fondamentale  $k$ .

6. La definizione termodinamica dell'entropia non consente di estendere questa nozione al caso di *stati fuori equilibrio termodinamico* (si veda § 42). La formula di Boltzmann (80.3) permette di superare definitivamente questa difficoltà: è sufficiente considerarla come la *definizione di entropia*. Affinché questa definizione abbia un contenuto concreto, occorre precisare i metodi di calcolo della probabilità in tutti i casi necessari. Ma è evidente, anche senza entrare nei dettagli dei calcoli, che *con questa interpretazione dell'entropia la legge del suo aumento cessa di essere una legge assoluta e diventa una legge statistica*. L'entropia di un sistema chiuso può *sia crescere che diminuire*. Ed infatti si vedrà l'entropia decrescere se si potrà *aspettare per un tempo sufficientemente lungo*. Ma il processo di diminuzione cesserà e lascerà il posto al processo di aumento. Ci si può domandare che cosa resta del secondo principio della termodinamica e quale è il suo contenuto fisico? Questo principio esprime che *ogni sistema passa da uno stato dato a stati successivamente più probabili; questo passaggio avviene nella maggior parte dei casi senza essere obbligatorio*. Se il sistema è grande ed il suo stato iniziale non è molto vicino allo stato d'equilibrio, il passaggio del sistema attraverso stati meno probabili è talmente poco probabile che in pratica si può trascurare completamente questa eventualità. Allora la legge dell'aumento dell'entropia è praticamente verificata con precisione assoluta.

Nel § 42 abbiamo parlato del concetto di morte termica dell'Universo avanzato da Clausius. A questo concetto possiamo ora contrapporre la cosiddetta *ipotesi di Boltzmann delle fluttuazioni*. Boltzmann non contestava l'applicabilità del secondo principio della termodinamica all'Universo intero, ma considerava questo principio come una legge statistica che ammette che gli scarti dall'equilibrio termodinamico, le fluttuazioni, *sono non solo possibili, ma inevitabili*. Boltzmann considerava che lo stato di non equilibrio in cui si trova oggi l'Universo, sia una fluttuazione gigantesca. Quando questa fluttuazione sparirà, la morte termica dell'Universo diventerà effettiva. Ma questo stato è temporaneo; dopo un certo periodo di tempo apparirà una nuova fluttuazione gigantesca analoga e l'Universo uscirà dallo stato di morte termica. Successivamente si tornerà ad una nuova morte termica e ciò continuerà infinitamente. Secondo la concezione di Clausius, la morte termica è uno stato finale dell'Universo dal quale esso non potrà mai uscire, mentre secondo l'ipotesi di Boltzmann l'Universo deve subire periodicamente lo stato di morte termica ed uscire spontaneamente. Ma il tempo che intercorre tra due fluttuazioni gigantesche successive risulta inconcepibilmente lungo rispetto al tempo di esistenza di ogni singola fluttuazione. Quindi si può dire che, secondo l'ipotesi delle fluttuazioni, l'Universo deve trovarsi nello stato di morte termica « quasi sempre ». Vediamo che l'ipotesi delle fluttuazioni, pur essendo radicalmente differente dalla concezione di Clausius in linea di principio, porta allo stesso risultato finale. Non si può estrapolare all'Universo nel suo complesso il secondo principio

della termodinamica, anche se questo principio è considerato come una legge statistica.

7. In termodinamica l'entropia è definita a meno di una costante additiva arbitraria, e questo sottintende che hanno significato fisico non le entropie stesse, ma le loro differenze. Tuttavia la formula di Boltzmann (80.3) esprime univocamente l'entropia in funzione della probabilità di uno stato. Questa contraddizione è solo apparente, infatti occorre osservare che la probabilità non è necessariamente definita in modo univoco. *In modo univoco debbono essere definite non le probabilità stesse ma i rapporti delle probabilità di differenti stati.* Ne segue che la probabilità può essere definita solo a meno di un fattore numerico  $C$ . Ne abbiamo già parlato discutendo la condizione di normalizzazione (70.3). La presenza del fattore numerico si manifesta nel fatto che nella formula dell'entropia  $S$  compare la costante additiva arbitraria  $\ln C$ .

Se la probabilità è normalizzata dalla condizione (70.3), essa è detta *probabilità matematica*. Applicando la formula di Boltzmann, è più conveniente utilizzare la normalizzazione proposta da Planck. Questa normalizzazione è scelta in modo che tutte le probabilità, ove possibile, siano espresse da numeri interi positivi. La probabilità così normalizzata è detta *peso statistico* o *probabilità dello stato termodinamico*. Il peso statistico verrà indicato con  $G$  e quindi scriveremo la formula di Boltzmann nella forma

$$S = k \ln G. \quad (80.5)$$

8. A titolo d'esempio consideriamo nuovamente il recipiente chiuso di volume  $V$  contenente  $N$  molecole identiche di gas perfetto. Considereremo ogni molecola come un punto materiale che obbedisce alle leggi della meccanica classica. Per distinguere una molecola dall'altra, le numeriamo 1, 2, ... Lo stato istantaneo del gas sarà completamente definito se viene indicata la posizione e la velocità di ogni molecola all'istante considerato. Questa descrizione dello stato del gas è detta *dinamica*. Ma per uno studio statico di un gas la sua descrizione dinamica è troppo dettagliata. Infatti, se lo stato istantaneo del gas viene caratterizzato dall'indicazione della posizione e della velocità di ogni molecola, la probabilità di questo stato sarà sempre uguale a zero (si veda § 71). È necessario scegliere una caratterizzazione più grossolana per poter assegnare ad ogni stato una determinata probabilità, differente da zero. Astraiamo per un attimo dal moto delle molecole e dividiamo mentalmente il volume  $V$  in  $m$  cellule abbastanza piccole di volumi  $V_1, V_2, \dots, V_m$ . Per una descrizione approssimata dello stato di un gas considereremo nota la posizione di una data molecola se è indicato in quale cellula si trova. A questo grado di precisione lo stato del gas può essere caratterizzato dal *numero* e da *quali numeri* hanno le molecole in ogni cellula. Lo stato del gas descritto in questo modo è detto *microstato* o *stato microscopico*. È evidente che con il grado di precisione sulla determinazione della posizione delle molecole, adottato per la descrizione del

microstato, ogni spostamento interno alla stessa cellula non modifica il microstato. Invece, il passaggio di una molecola da una cellula in un'altra modifica il microstato. Sia  $p_i$  la probabilità matematica che una determinata molecola venga a trovarsi nella  $i$ -esima cellula. È evidente che  $p_1 + p_2 + \dots + p_m = 1$ . Se non ci sono campi di forza agenti sul gas, si ha  $p_i = V_i/V$ . Calcoliamo la probabilità matematica di un microstato quando la cellula 1 contiene  $N_1$  molecole determinate, la cellula 2 contiene anch'essa  $N_2$  molecole determinate, ecc. Per il teorema di moltiplicazione delle probabilità, la probabilità matematica in questo caso è uguale a  $p_1^{N_1} p_2^{N_2} \dots p_m^{N_m}$ .

Se tutte le molecole di gas, come abbiamo supposto, sono identiche, dal punto di vista macroscopico non è importante sapere quali molecole si trovano in una data cellula. Per assegnare completamente lo stato del gas è sufficiente conoscere il *numero di molecole* in ogni cellula, senza indicare la loro numerazione. Lo stato del gas descritto in questo modo è detto *macrostato* o *stato macroscopico*. Questo stato può essere rappresentato con il seguente schema:

$$\begin{array}{ccccccc} & \text{cellule} & 1 & 2 & \dots & m & \\ & \text{numero di molecole} & N_1 & N_2 & \dots & N_m & \end{array} \quad (80.6)$$

A differenza del microstato ogni permutazione di molecole che non faccia cambiare i numeri  $N_1, N_2, \dots, N_m$ , non modifica il macrostato, sia che la permutazione venga effettuata in una cellula o su tutto il volume del gas.

9. Determiniamo la probabilità matematica dello stato macroscopico (80.6) avendo assegnato i numeri di particelle  $N_1, N_2, \dots, N_m$ . Consideriamo uno stato microscopico definito dagli stessi numeri di molecole ripartite nelle cellule. Immaginiamo che tutte le  $N$  particelle di questo stato microscopico siano fisse ai loro posti. Eseguiamo poi tutte le permutazioni possibili con le  $N$  particelle. Visto che i posti dove queste particelle possono trovarsi sono fissi, in queste permutazioni il numero totale di molecole in ogni cellula resta costante. Otteniamo tutte le combinazioni possibili delle particelle ed ognuna soddisfa la condizione di contenere nelle cellule  $N_1, N_2, \dots$  particelle, le quali debbono occupare posti fissi. Il numero di queste combinazioni è  $N!$ . Ma, calcolando in questo modo, abbiamo considerato differenti anche gli stati che si ottengono l'uno dall'altro per permutazione delle particelle interne alla stessa cellula. Tali permutazioni non costituiscono nuovi stati microscopici. Il numero di permutazioni possibili all'interno della prima cellula è uguale a  $N_1!$ , all'interno della seconda cellula  $N_2!$ , ecc. Pertanto per ottenere il numero  $G$  di tutti gli stati microscopici possibili si deve dividere  $N!$  per  $N_1! N_2! \dots N_m!$ . Quindi,

$$G = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_m!}. \quad (80.7)$$



Per ottenere la probabilità  $P$  dello stato macroscopico (80.6), è necessario moltiplicare per la probabilità di uno stato microscopico, il che ci dà

$$P = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_m!} p_1^{N_1} p_2^{N_2} \dots p_m^{N_m}. \quad (80.8)$$

Finora sui volumi delle cellule  $V_1, V_2, \dots, V_m$  non abbiamo posto alcuna restrizione. I nostri ragionamenti sono applicabili anche ai casi in cui il gas si trovi in un campo di forza, ma le probabilità  $p_1, p_2, \dots, p_m$  sono, in generale, differenti. Supponiamo ora che non ci siano campi di forza ed i volumi delle cellule  $V_1, V_2, \dots$  siano uguali. In questo caso diventeranno identiche anche le probabilità  $p_1, p_2, \dots$  ed inoltre esse saranno uguali a  $\frac{V_1}{V}$ . Al posto della formula (80.8) avremo

$$P = G \left( \frac{V_1}{V} \right)^N.$$

Il fattore che moltiplica  $G$  è costante, cioè non dipende da  $N_1, N_2, \dots$ . Si può eliminarlo ed ammettere che  $G$  rappresenti la probabilità dello stato macroscopico. La quantità  $G$  sarà dunque il peso statistico dello stato macroscopico considerato. Quindi, *il peso statistico di uno stato macroscopico può essere definito come il numero di stati microscopici equiprobabili ciascuno dei quali realizza lo stato macroscopico considerato.*

#### Problemi

1. Esprimere lo scarto quadratico medio per la fluttuazione  $\Delta \bar{f}^2 = \overline{(f - \bar{f})^2}$  di una grandezza fisica arbitraria  $f$  in termini di  $\bar{f}^2$  e  $f$ .

**Soluzione.**  $\Delta \bar{f}^2 = \overline{(f - \bar{f})^2} = \bar{f}^2 - 2\bar{f}\bar{f} + \bar{f}^2$ . Essendo  $\bar{f}\bar{f} = \bar{f}^2$ , otteniamo di qui

$$\Delta \bar{f}^2 = \bar{f}^2 - \bar{f}^2. \quad (80.9)$$

2. Sia  $F$  una grandezza fisica additiva caratterizzante un sistema di  $N$  molecole di un gas perfetto, tale che  $F = \sum f_i$ , dove la quantità  $f_i$  caratterizza l' $i$ -esima molecola dello stesso gas. Esprimere lo scarto quadratico medio della fluttuazione della grandezza  $F$  in termini dello scarto quadratico medio della fluttuazione di  $f_i$ .

**Soluzione.** Per definizione

$$F = \sum f_i = N\bar{f}.$$

(Abbiamo ommesso l'indice  $i$  supponendo che tutte le molecole di gas siano identiche.) Inoltre,

$$\bar{F}^2 = \overline{(\sum f_i)^2} = \sum \bar{f}_i^2 + 2 \sum_{i < j} \overline{f_i f_j} = N\bar{f}^2 + N(N-1)\overline{f_i f_j},$$

$$\overline{f_i f_j} = \overline{(f_i + \Delta f_i)(f_j + \Delta f_j)}.$$

Tenendo conto che  $\Delta \bar{f}_i = \Delta \bar{f}_j = 0$  nonchè  $f_i^2 = \bar{f}_i^2 = \bar{f}^2$ , dall'ultima formula otteniamo  $\overline{f_i f_j} = \bar{f}^2 + \overline{\Delta f_i \Delta f_j}$ . Ma le molecole di un gas perfetto sono indipendenti e quindi  $\overline{\Delta f_i \Delta f_j} = 0$ . Di conseguenza,  $\overline{f_i f_j} = \bar{f}^2$ . Sostituendo le corrispondenti quantità nella (80.9), otteniamo

$$\Delta \bar{F}^2 = N(\bar{f}^2 - \bar{f}^2) = N\Delta \bar{f}^2. \quad (80.10)$$

Calcoliamo ora la fluttuazione relativa della grandezza  $F$ . Per definizione essa è uguale a

$$\frac{\sqrt{\Delta \bar{F}^2}}{\bar{F}} = \frac{\sqrt{N} \sqrt{\Delta \bar{f}^2}}{N\bar{f}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \frac{\sqrt{\Delta \bar{f}^2}}{\bar{f}}.$$

Quando  $N$  aumenta la fluttuazione relativa della grandezza  $F$  diminuisce in ragione dell'inverso di  $\sqrt{N}$ . Per  $N$  molto grandi le fluttuazioni relative sono trascurabili, e questo determina la certezza dei risultati termodinamici per i grandi sistemi.

3. In un recipiente chiuso di volume  $V$  in assenza di campi di forza sono contenute  $N$  molecole di un gas perfetto. Calcolare il numero medio di molecole e le sue fluttuazioni nel volume  $v$  che è una piccola parte del volume  $V$ .

**Soluzione.** Sia  $p$  la probabilità di trovare una molecola determinata nel volume  $v$ , e  $q = 1 - p$  quella di trovarla nel volume restante  $V - v$ . È evidente che  $p = v/V$ . Ponendo nella formula (80.8)  $p_1 = p$  e  $p_2 = q$ , otteniamo

$$P_n = \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n}, \quad (80.11)$$

ed inoltre

$$\sum_{n=0}^N P_n = \sum_{n=0}^N \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n} = (p+q)^N = 1. \quad (80.12)$$

L'espressione (80.11) è la probabilità matematica che nel volume  $v$  si trovino  $n$  molecole (non importa quali). Per calcolare il numero medio di molecole in questo volume applichiamo la formula (70.10) ed otteniamo

$$\bar{n} = \sum_{n=0}^N n P_n = Np \sum_{n=1}^N \frac{(N-1)!}{(n-1)!(N-n)!} p^{n-1} q^{N-n}.$$

Introduciamo un nuovo indice di sommatoria  $n' = n - 1$  (e poi sostituiamolo di nuovo con  $n$ , poiché la somma non può dipendere dalla notazione. Si ha allora

$$\bar{n} = Np \sum_{n=0}^{N-1} \frac{(N-1)!}{n!(N-1-n)!} p^n q^{N-1-n}.$$

L'ultima somma è uguale all'unità, in virtù della relazione (80.12), e quindi

$$\bar{n} = Np. \quad (80.13)$$

Procedendo in modo analogo, troviamo

$$\overline{n(n-1)} = N(N-1)p^2,$$

da cui

$$\bar{n}^2 = N(N-1)p^2 + \bar{n} \quad (80.13a)$$

In base alla formula (80.9)  $\Delta \bar{n}^2 = \bar{n}^2 - \bar{n}^2$ . Sostituendo qui i valori delle (80.13) e (80.13a), otteniamo

$$(\Delta \bar{n})^2 = Np(1-p) = \bar{n}(1-p) \quad (80.14)$$

Se  $v \ll K$ , si ha  $p \ll 1$ , e quindi

$$(\Delta \bar{n})^2 = \bar{n} \quad (80.15)$$

Per la fluttuazione quadratica relativa si ha

$$\frac{\sqrt{\Delta \bar{n}^2}}{\bar{n}} = \frac{1}{\sqrt{\bar{n}}} \quad (80.16)$$

Conformemente a quanto è stato detto vediamo che in volumi contenenti un grande numero  $\bar{n}$  di particelle le fluttuazioni relative sono piccole ed è difficile osservarle. Al contrario, se il numero  $\bar{n}$  di particelle è piccolo, le fluttuazioni relative sono grandi.

4. Determinare l'espressione asintotica verso la quale tende la formula (80.11) quando  $N \rightarrow \infty$  per  $n$  e  $\bar{n}$  fissi. Quest'espressione determina la probabilità del fatto che il numero di molecole nel volume  $v$  sia uguale a  $n$  quando questo volume  $v$  è circondato da gas omogeneo esteso infinitamente in tutte le direzioni.

**Soluzione.** Notando che  $p = \frac{v}{V} = \frac{\bar{n}}{N}$ ,  $q = 1 - p$ , riscriviamo la formula (80.11)

$$P_n = \frac{1}{N!} \left(1 - \frac{1}{N}\right) \dots \left(1 - \frac{n+1}{N}\right) (\bar{n})^n \left(1 - \frac{\bar{n}}{N}\right)^{N-n}$$

Passiamo in quest'espressione al limite per  $N \rightarrow \infty$  con  $n$  e  $\bar{n}$  fissi. Dato che

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \left(1 - \frac{\bar{n}}{N}\right)^{N-n} = \lim_{N \rightarrow \infty} \left(1 - \frac{\bar{n}}{N}\right)^N = e^{-\bar{n}},$$

procedendo così otteniamo

$$P_n = \frac{(\bar{n})^n}{n!} e^{-\bar{n}} \quad (80.17)$$

(formula di Poisson).

5. Trasformare l'espressione (80.17) con l'aiuto della formula asintotica di Stirling (81.5). **Risposta.**

$$P_n = \frac{1}{\sqrt{2\pi n}} \left(\frac{\bar{n}}{n}\right)^n e^{n-\bar{n}} \quad (80.18)$$

6. Se  $\bar{n}$  è grande, la probabilità (80.18) presenta un massimo molto spiccato per  $n \approx \bar{n}$ . Ciò può essere utilizzato per semplificare la formula (80.18) sviluppando in  $P_n$  in serie di Taylor secondo le potenze di  $(n - \bar{n})$  ed arrestandosi al termine alla seconda potenza. Trovare la formula per la probabilità  $P_n$  in quest'approssimazione.

**Soluzione.** Nell'espressione della derivata

$$\frac{d}{dn} (\ln P_n) = \ln \bar{n} - \ln n - \frac{n+1/2}{n} + 1$$

si può trascurare  $1/2$  rispetto a  $n$ . Allora la derivata s'annulla per  $n = \bar{n}$ . In questo caso  $\ln P_n$  è massimo. Dopo aver calcolato la derivata seconda, troviamo nell'approssimazione richiesta

$$\begin{aligned} \ln P_n &= \ln \frac{1}{\sqrt{2\pi n}} - \frac{1}{2n} (n - \bar{n})^2, \\ P_n &= \frac{1}{\sqrt{2\pi n}} e^{-\frac{(n - \bar{n})^2}{2n}} \end{aligned} \quad (80.19)$$

(distribuzione di Gauss).

7. Dedurre dalla formula di Boltzmann (80.3) la distribuzione di Gauss (80.19) utilizzando la formula termodinamica dell'entropia di un gas perfetto (40.9).

**Soluzione.** Prima che si produca una fluttuazione, il gas è in uno stato d'equilibrio e la sua entropia è data dall'espressione

$$S_0 = Nc_v \ln T + Nk \ln \frac{V}{N}$$

dove  $c_v$  è il calore specifico rapportato ad una molecola di gas. Dopo la fluttuazione il volume  $v$  contiene  $n$  particelle e l'entropia del gas è

$$S = Nc_v \ln T + k(N-n) \ln \frac{V-v}{N-n} + kn \ln \frac{v}{n}$$

Sottraiamo da quest'espressione l'espressione precedente trascurando i termini di secondo grado rispetto a  $v/V$  e  $n/N$ . Si ottiene l'incremento d'entropia dovuto alla fluttuazione:

$$\Delta S = k \ln \left[ \left(\frac{\bar{n}}{n}\right)^n \cdot e^{n-\bar{n}} \right]$$

Secondo la formula di Boltzmann (80.3)

$$\Delta S = k \ln \frac{P}{P_0}$$

e per la probabilità cercata otteniamo

$$P_n = P_0 \left(\frac{\bar{n}}{n}\right)^n e^{n-\bar{n}}$$

Il passaggio alla distribuzione di Gauss è effettuato nello stesso modo del passaggio dalla formula (80.18) a quella (80.19). Effettuato questo passaggio, si può poi determinare la costante  $P_0$  dalla condizione di normalizzazione  $\sum P_n = 1$ . A questo scopo è necessario sostituire la somma con l'integrale corrispondente.

## § 81. Metodo della distribuzione più probabile nella statistica di Boltzmann

1. Le questioni più importanti e fondamentali non ancora completamente risolte della termodinamica statistica sono le seguenti: come definire gli stati microscopici e macroscopici di un sistema, le loro probabilità ed i loro pesi statistici. Non possiamo, nel quadro della nostra esposizione, trattare queste questioni con tutta l'ampiezza desiderata, poiché per farlo sono necessarie conoscenze approfondite di matematica, meccanica analitica, elettrodinamica e di meccanica quantistica. Ci limiteremo quindi all'aspetto concettuale del problema, senza cercare di dare dimostrazioni rigorose, per le quali queste conoscenze sono necessarie.

Consideriamo un sistema di  $N$  molecole identiche poste in un recipiente chiuso a pareti termoisolate rigide. Il sistema può trovarsi in un campo esterno costante di forze conservative e la sua energia totale sarà costante. Le molecole interagiscono tra loro, ma si suppone che quest'interazione sia *debole*. Ciò vuol dire che l'energia d'interazione è trascurabilmente piccola, per cui ha senso parlare di energia di ogni singola molecola e non solo di energia del sistema. È indispensabile considerare queste interazioni poiché solo grazie ad esse nel sistema può stabilirsi una distribuzione statistica definitiva.

2. Affrontiamo dapprima il problema da un punto di vista classico, assimilando le molecole a punti materiali che obbediscono alle leggi della meccanica. Lo stato dinamico del sistema è definito dall'assegnazione delle coordinate  $x, y, z$  e degli impulsi corrispondenti  $p_x, p_y, p_z$  di ogni molecola. Per semplificare la terminologia, introduciamo uno spazio immaginario a sei dimensioni, ogni punto del quale è caratterizzato da sei coordinate  $x, y, z, p_x, p_y, p_z$ . Questo spazio è detto *spazio delle fasi* della molecola, ed i suoi punti si chiamano *punti di fase*. Dunque, lo stato istantaneo di una singola molecola è completamente caratterizzato dalla posizione del suo punto di fase nello spazio delle fasi; lo stato dinamico di tutte le  $N$  molecole è definito dalla posizione dei punti di fase di queste molecole nello stesso spazio delle fasi. Il passaggio agli stati microscopico e macroscopico è realizzato nella stessa maniera descritta nel paragrafo precedente, ma invece di cellule di volume si devono considerare *cellule di fase*, cioè *cellule dello spazio delle fasi*. È però necessario chiarire come si procede per definire i volumi a sei dimensioni delle cellule di fase e, più in generale, che significa- to ha parlare di regioni finite dello spazio delle fasi. A questo scopo consideriamo il caso in cui una cellula di fase nello spazio delle fasi abbia la forma di un parallelepipedo rettangolo a sei dimensioni infinitamente piccolo. Con questo nome si indica un insieme di punti di fase le cui coordinate si trovano all'interno degli intervalli infinitesimi  $(x, x + dx), \dots, (p_z, p_z +$

$+ dp_z)$ . Il prodotto  $dx \, dy \, \dots \, dp_z$  si dice volume di fase di questo parallelepipedo elementare a sei dimensioni. Sommando i volumi di tutti i parallelepipedi elementari che occupano una regione arbitraria dello spazio delle fasi, otteniamo il *volume di fase della regione considerata*. Suddividiamo ora lo spazio delle fasi di una molecola in zone sufficientemente piccole, aventi volumi di fase identici: queste regioni sono dette *cellule di fase*. Il numero di cellule di fase nello spazio delle fasi di una molecola è infinitamente grande poiché  $p_x, p_y, p_z$  possono assumere tutti i valori da  $-\infty$  a  $+\infty$ . Nunciamo le cellule di fase con i numeri 1, 2, 3, ... Indichiamo con  $\epsilon_i$  l'energia di una molecola quando quest'ultima si trova nell' $i$ -esima cellula. Per rendere la numerazione più significativa, conveniamo che la crescita del numero d'ordine coincida con l'aumento dell'energia e, di modo che  $\epsilon_1 \leq \epsilon_2 \leq \epsilon_3 \leq \dots$ . Per dare una descrizione statistica, come abbiamo già visto, occorre passare da una descrizione completa dello stato di una molecola ad una descrizione più grossolana quindi meno dettagliata. *Stabiliamo che lo stato di ogni singola molecola sia completamente definito se si conosce in quale cellula di fase si trova questa molecola.*

3. Il difetto principale di questa descrizione dello stato di una molecola risiede nel fatto che il volume delle cellule di fase resta indeterminato. Questa indeterminazione in una teoria classica conseguente non può essere eliminata, poiché la teoria classica ammette solo variazioni di stato continue. Le cellule di fase, per quanto piccole siano, possono sempre essere divise in parti più piccole, tuttavia ciascuna di tali parti contiene un insieme infinito e continuo di punti di fase. Ma il metodo classico di descrizione dello stato di una molecola, che richiede l'assegnazione delle sue coordinate e degli impulsi, ha precisi limiti di validità definiti dalle relazioni di indeterminazione di Heisenberg. La coordinata  $x$  ed il corrispondente impulso  $p_x$  possono essere conosciuti con indeterminazioni  $\delta x$  e  $\delta p_x$  che debbono verificare la condizione  $\delta x \cdot \delta p_x \approx h$ . Perciò è naturale scegliere il volume di una cellula di fase uguale a  $ch^3$ , dove  $c$  è una costante dell'ordine dell'unità. La consistenza del valore esatto di questa costante non è essenziale. La cosiddetta *teoria semiclassica* poneva  $c = 1$ . Come ci si accorse più tardi, con questa scelta il numero di stati quantici di una particella previsto dalla teoria semiclassica coincide con il numero stabilito dalla meccanica quantistica. Proprio questa circostanza giustifica la scelta menzionata.

La meccanica quantistica ha in generale rinunciato alla descrizione degli stati dinamici per mezzo di coordinate e di impulsi delle particelle. In questo corso non è necessario approfondire la trattazione degli stati delle particelle o dei sistemi utilizzata dalla meccanica quantistica. L'unica cosa importante è che la meccanica quantistica ammette l'esistenza di *stati discreti*. Un sistema, o una particella, non può passare da uno stato a quello vicino in modo continuo, poiché non esistono stati intermedi ed il passaggio avviene con un salto. Parlando di stati quantici, nel seguito intendere-

mo gli stati quantici di una singola molecola. Inoltre, la molecola non deve essere obbligatoriamente considerata come una particella puntiforme, ma può anche avere una struttura interna. Per ora ci limiteremo a considerare gli stati stazionari, cioè stati che non variano nel tempo. Questi stati vengono caratterizzati da valori (livelli) dell'energia ben determinati  $\epsilon_1, \epsilon_2, \dots$ . I livelli energetici possono essere semplici o multipli. Un livello energetico e lo stato quantico ad esso corrispondente si chiamano *multipletti* o *degenerati*, se esistono altri stati, con lo stesso valore dell'energia, che si distinguono tra loro per i valori di altre grandezze fisiche. Un livello e lo stato quantistico corrispondenti si dicono *semplici* o *non degeneri*, se esiste solo uno stato per ogni valore dell'energia. Il numero di sottolivelli, che compongono un livello multiplo, si chiama  *molteplicità di livello* o  *molteplicità di generazione*. Senza perdere in generalità, considereremo semplici tutti i livelli. Se così non fosse, sarebbe sufficiente dividere ogni livello multiplo nei corrispondenti sottolivelli semplici, per ricondurre questo caso a quello precedente.

La descrizione per mezzo degli stati quantici è la più dettagliata possibile in meccanica quantistica. In questo senso essa corrisponde alla *descrizione dinamica* della meccanica classica; poiché gli stati quantici sono discreti, il passaggio dalla meccanica quantistica alla statistica viene effettuato senza dover sostituire questi stati con altri più grossolani, come invece avviene nella statistica classica. Proprio in questo sta il vantaggio della statistica quantistica nei confronti di quella classica.

4. Gli ulteriori ragionamenti non dipendono da quale punto di vista è stato adottato, quantico o classico. Per unire formalmente questi punti di vista, applicheremo la terminologia quantistica anche nella teoria classica. Diremo che una particella classica si trova nell' $i$ -esimo stato quantico ad energia  $\epsilon_i$ , se essa si trova nell' $i$ -esima cellula del suo spazio delle fasi. Sapporremo in questo paragrafo che le particelle siano in linea di principio distinguibili, anche se esse sono assolutamente identiche. Quest'ipotesi è la base della cosiddetta *statistica di Boltzmann*. Se accettiamo quest'ipotesi, le particelle possono essere numerate come è stato fatto nel paragrafo precedente. In una teoria quantistica conseguente lo stato microscopico di una particella coincide con il suo stato quantico. Qui queste nozioni sono identiche. Lo stato microscopico di un gas è caratterizzato dal numero e da quali particelle stanno in ogni stato quantico. Per caratterizzare uno stato macroscopico è sufficiente indicare il numero di particelle  $N_1, N_2, \dots$  in ogni stato quantico.

Quando il gas si trova in condizioni assegnate, non tutti gli stati microscopici sono realizzabili. Ad esempio, se le pareti di un recipiente contenente un gas sono impermeabili alle particelle e le particelle stesse non possono essere né create né annichilate, sarà impossibile uno stato microscopico in cui una o più particelle si trovino all'esterno del recipiente. Se il sistema è chiuso e la sua energia è uguale a  $E$ , è impossibile uno stato mi-

croscopico ad energia diversa da  $E$ . Tutti gli stati microscopici possibili di un sistema sono detti stati *permessi*. L'ipotesi principale, base della meccanica statistica, consiste nel ritenere che *tutti gli stati microscopici permessi di un sistema chiuso siano equiprobabili*. Se nel paragrafo precedente, quando si trattava solo della posizione (e non delle velocità delle particelle), un'ipotesi analoga non suscitava dubbi e sembrava quasi evidente a priori, ora invece questa ipotesi può essere giustificata solo con ragionamenti molto complicati e fini. Ammetteremo che la giustificazione dell'ipotesi introdotta stia nel fatto che le sue conclusioni sono confermate dagli esperimenti. Dopo quanto esposto, è evidente che il peso statistico di uno stato macroscopico è ancora definito dalla formula (80.7); cioè

$$G = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots} \quad (81.1)$$

5. Stabiliamo ora una distribuzione delle particelle tra gli stati quantici alla quale corrisponda il valore massimo del peso statistico  $G$  e di conseguenza il valore massimo dell'entropia  $S$ . Questo stato corrisponde all'equilibrio statistico del sistema, equilibrio attorno al quale hanno luogo piccole fluttuazioni. Per trovare questo valore massimo è necessario tener conto di due condizioni supplementari:

$$N_1 + N_2 + \dots = N = \text{costante}, \quad (81.2)$$

$$N_1 \epsilon_1 + N_2 \epsilon_2 + \dots = E = \text{costante}. \quad (81.3)$$

La prima di queste condizioni esprime la costanza del numero di particelle di un sistema e la seconda la costanza della sua energia totale. Solo gli stati microscopici che soddisfano queste condizioni, sono permessi, e solo questi stati debbono essere presi in considerazione. Tutti gli altri stati microscopici sono impossibili (vietati).

Supponiamo che sia molto grande non solo il numero totale di molecole  $N$  contenute nel recipiente, ma anche il numero di molecole  $N_1, N_2, \dots$  in ogni stato quantico. Questa condizione non può essere verificata per tutti gli  $N_i$ , poiché il numero totale di molecole  $N$ , benché molto grande, è tuttavia finito. Pertanto i numeri interi  $N_i$ , per valori sufficientemente grandi di  $i$ , saranno inevitabilmente piccoli e si annulleranno per valori di  $i$  ancora maggiori. Ma queste molecole costituiscono solo una parte trascurabile del numero totale di molecole  $N$  e la loro presenza non influenzerà in nessun modo il comportamento statistico di tutto il gas. Se i numeri interi  $N$  e  $N_i$  sono molto grandi, possono essere rappresentati approssimativamente con argomenti che variano con continuità. Per calcolare i fattoriali si può utilizzare la formula di Stirling (1692-1770)

$$N! = \sqrt{2\pi N} \left(\frac{N}{e}\right)^N \cdot e^{\frac{1}{2N}}, \quad (81.4)$$

dove  $0 < \theta < 1$ <sup>1)</sup>. Sostituiamo questa formula esatta con una formula approssimata

$$N! = \sqrt{2\pi N} \left(\frac{N}{e}\right)^N \quad (81.5)$$

L'errore relativo che si commette utilizzando questa formula, non è superiore a  $e^{1/(12N)} - 1 \approx 1/(12N)$ . Già per  $N = 10$  quest'errore è minore dell'uno per cento. Sostituendo l'espressione (81.5) nella formula (81.1) e tenendo conto della relazione (81.2), otteniamo

$$G = \frac{C(N)}{\prod_i (N_i)^{N_i + 1/2}}, \quad (81.6)$$

dove la costante  $C$  può dipendere solo da  $N$ . Per l'entropia otteniamo

$$S = -k \sum_i \left(N_i + \frac{1}{2}\right) \ln N_i + \text{cost.} \quad (81.7)$$

Qui si può trascurare  $1/2$  rispetto a  $N_i$ . Allora si ha

$$S = -k \sum_i N_i \ln N_i + \text{cost.}$$

Invece di cercare il massimo del peso statistico, è più conveniente cercare il massimo dell'entropia (81.7), con le condizioni supplementari (81.2) e (81.3). Applicando il metodo di Lagrange, facciamo variare queste espressioni e nel punto di massimo abbiamo:

$$\sum \ln N_i \cdot dN_i = 0, \quad \sum dN_i = 0, \quad \sum \varepsilon_i dN_i = 0. \quad (81.8)$$

Di qui

$$\sum (\ln N_i + \beta + \alpha \varepsilon_i) dN_i = 0,$$

dove  $\alpha$  e  $\beta$  sono i fattori di Lagrange, che non dipendono dalle variabili  $N_i$ . Scegliamo questi fattori in modo che i coefficienti di  $dN_i$  e  $dN_2$  si annullino. Allora saranno nulli anche i coefficienti di tutti gli altri  $dN_i$  poiché le variabili  $N_3, N_4, \dots$  possono essere considerate come variabili indipendenti. Dunque,

$$\ln N_i + \beta + \alpha \varepsilon_i = 0,$$

<sup>1)</sup> Si veda, ad esempio, G.M. Fichtengolts. Corso di calcolo differenziale e integrale, vol. II, « Nauka », Mosca (in russo).

da cui

$$\bar{N}_i = N_0 e^{-\alpha \varepsilon_i}, \quad (81.9)$$

dove  $N_0 = e^{-\beta}$  è una nuova costante. Il trattino sopra  $N_i$  è stato messo per sottolineare che si tratta dei valori medi dei numeri  $N_i$ , più precisamente, dei loro valori corrispondenti allo stato più probabile.

6. Per determinare la costante  $\alpha$  sostituiamo le pareti adiabatiche del recipiente con pareti che trasmettano calore, mantenendo il volume del recipiente costante. Il gas contenuto nel recipiente cesserà di essere un sistema isolato ma il suo stato macroscopico resterà lo stesso, se la temperatura dell'ambiente è uguale alla temperatura  $T$  del gas ed è mantenuta costante. Appariranno solo piccole fluttuazioni dell'energia, che sarebbero impossibili, se il sistema fosse perfettamente isolato. Ma nella descrizione termodinamica dei sistemi le fluttuazioni sono trascurate. Facciamo variare in un modo infinitamente lento (in modo quasi-statico) la temperatura dell'ambiente. Dato che il volume viene mantenuto costante, il gas non produce lavoro ma scambia calore con l'ambiente. Pertanto si ha  $dE = \delta Q = T dS$ . Le energie dei livelli quantici  $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots$  in questa trasformazione resteranno invariate. Queste energie dipendono solo dalla struttura interna di una molecola e dalla posizione delle pareti del recipiente, che in questo caso non varia durante la trasformazione. Avverrà soltanto una ridistribuzione delle molecole tra i diversi livelli, cioè varieranno i numeri medi di occupazione  $\bar{N}_i$ . La variazione dell'energia del gas è data da  $dE = \sum \varepsilon_i d\bar{N}_i$ , e la variazione d'entropia, secondo la formula (81.7),  $dS = -k \sum \ln \bar{N}_i d\bar{N}_i = -k \alpha \sum \varepsilon_i d\bar{N}_i$ . Sostituendo questi valori nella relazione  $dE = T dS$ , otteniamo

$$\alpha = \frac{1}{kT}, \quad (81.10)$$

e quindi

$$\bar{N}_i = N_0 e^{-\varepsilon_i/kT}. \quad (81.11)$$

Questa è la distribuzione di Maxwell-Boltzmann. Dal punto di vista adottato essa può essere definita come la distribuzione più probabile. Osserviamo ancora che questa distribuzione è valida sia per la statistica classica, che per quella quantistica. La costante  $N_0$  viene determinata dalla condizione di normalizzazione

$$\sum \bar{N}_i = N_0 \sum e^{-\varepsilon_i/kT} = N. \quad (81.12)$$

Se i livelli quantici delle molecole sono degeneri, è evidente che al posto della formula (81.11) è necessario scrivere

$$\bar{N}_i = N_0 g_i e^{-\varepsilon_i/kT}, \quad (81.13)$$

dove  $g_i$  è la molteplicità dell' $i$ -esimo livello.

$$dE = T dS - P dV$$

$$\sum_i dN_i = 0$$

7. Cerchiamo ancora di esprimere l'entropia di un gas perfetto mediante la funzione di distribuzione, in quanto è utile nella statistica classica. Distinguiamo a questo scopo lo spazio delle fasi delle molecole in cellule di volume uguali  $\Delta\Omega$ . Il numero medio di particelle nell' $i$ -esima cellula sarà uguale a  $\bar{N}_i = N f(\epsilon_i) \Delta\Omega$ . Sostituendo questo valore medio nella (81.7), poiché in  $\Delta\Omega$  è una quantità costante, otteniamo

$$S = -kN \sum f(\epsilon_i) \ln f(\epsilon_i) \Delta\Omega + \text{cost.}$$

e sostituendo la somma con l'integrale,

$$S = -kN \int f(\epsilon) \ln f(\epsilon) d\Omega + \text{cost.} \quad (81.14)$$

8. Osserviamo che la formula (81.11) è applicabile per la descrizione statistica non solo di singole molecole, ma anche di sistemi macroscopici. Consideriamo un sistema macroscopico isolato  $\Sigma$  che può essere mentalmente suddiviso in sottosistemi macroscopici  $\sigma$  che siano piccoli, identici ed in debole interazione tra loro. Grazie a questi interazioni i sottosistemi possono scambiare energia e trovarsi in diversi stati quantici di energie  $\epsilon_i$ . Ai sottosistemi sono applicabili tutti i ragionamenti già svolti per singole molecole. Il numero medio di sottosistemi che si trovano nell' $i$ -esimo stato quantico è ancora determinato dalla formula (81.11). Ma lo stato di equilibrio di un sottosistema dipende solo dalla temperatura dell'ambiente, qualunque sia la sua natura. Pertanto si può cambiare l'impostazione del problema. Sia  $\sigma$  un sistema macroscopico qualsiasi circondato da un mezzo continuo qualsiasi la cui temperatura sia mantenuta costante. Tale mezzo è detto *termostato*; il sistema  $\sigma$  è detto allora « sistema *termostato* ». La formula (81.11) è applicabile anche in questo caso. Il numero  $\bar{N}_i$  determina la probabilità relativa che il sistema  $\sigma$ , all'equilibrio termodinamico, si trovi nell' $i$ -esimo stato quantico. La formula (81.11) così intesa è detta *distribuzione canonica di Gibbs*, e costituisce la base più generale e comoda della meccanica statistica.

## § 82. Statistiche di Fermi-Dirac e di Bose-Einstein

1. Secondo la moderna meccanica quantistica tutte le particelle, elementari e composte, vengono suddivise in due grandi classi. Alla prima classe appartengono gli elettroni, i protoni, i neutroni e tutte le particelle aventi uno *spin semintero*. Queste particelle obbediscono alla *statistica di Fermi-Dirac*. Esse sono dette *fermioni*. Alla seconda classe appartengono i fotoni, i mesoni  $\pi$  e  $K$  e tutte le particelle a *spin intero*. Queste particelle sono dette bosoni. La meccanica quantistica non ammette nessun'altra possibilità di classificazione. La statistica di Boltzmann, esposta nel paragrafo precedente, è un caso limite approssimato, verso il quale tendono in certe

condizioni le statistiche di Fermi-Dirac e di Bose-Einstein. In questo volume non utilizzeremo quasi mai queste statistiche quantistiche, ma tenendo conto della loro importanza in diversi campi della fisica moderna, è necessario, per quanto è possibile, esporre le loro basi fisiche (più precisamente, quelle statistiche).

2. In queste tre statistiche si suppone che gli stati microscopici permessi siano equiprobabili. Ma le statistiche differiscono tra loro per il modo con cui si definiscono gli stati microscopici ed i pesi statistici degli stati macroscopici. La statistica di Boltzmann ammette che le particelle siano in linea di principio *distinguibili*, persino quando sono identiche. Se la particella  $A$  si trova in uno stato quantico I e la particella  $B$  in quello II, si ottiene un nuovo stato microscopico facendo passare la particella  $A$  nello stato II e la particella  $B$  nello stato I. Le statistiche quantiche di Fermi-Dirac e di Bose-Einstein, al contrario, postulano che la permutazione delle particelle *non deve produrre nessun cambiamento*: si otterrà lo stesso stato microscopico.

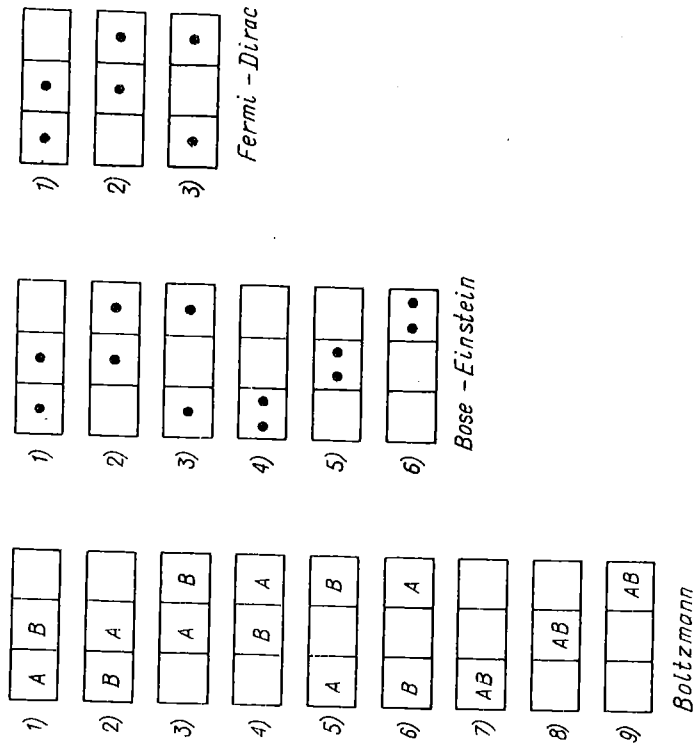


Fig. 70.

Entrambe queste statistiche ammettono quindi che *particelle identiche siano in linea di principio indistinguibili*. La differenza tra la statistica di Fermi-Dirac e quella di Bose-Einstein è la seguente. *La statistica di Fermi-Dirac ammette che ogni stato quantico può essere occupato da una sola*

particella. La statistica di Bose-Einstein non impone simili restrizioni: essa ammette che in ogni stato quantico può essere presente un numero qualsiasi di particelle. La meccanica quantistica motiva questo comportamento differente dei bosoni e dei fermioni, ma è per ora prematuro parlarne.

Per rendere la situazione più chiara, consideriamo due particelle identiche  $A$  e  $B$  e distribuiamole in tre stati quantici. Rappresentiamo questi stati per mezzo di caselle. Tutti i casi equiprobabili ammessi dalla statistica di Boltzmann, sono rappresentati nella fig. 70, a sinistra. Ci sono nove stati microscopici in totale, la probabilità matematica di ogni stato è  $1/9$ . Secondo le statistiche di Bose-Einstein e di Fermi-Dirac (si veda fig. 70, al centro e a destra) gli stati 1) e 2), 3) e 4), 5) e 6) sono in linea di principio indistinguibili, ed ogni coppia di questi stati deve essere considerata come un solo stato. Le particelle « hanno perso la loro personalità », esse non possono più essere indicate con differenti lettere  $A$  e  $B$ ; nel nostro schema esse sono rappresentate con punti. Se le particelle sono bosoni, il numero di tutti gli stati microscopici possibili è sei, e la probabilità di ogni stato è  $1/6$ . (Se la probabilità venisse calcolata secondo Boltzmann, a ciascuno dei primi tre stati sarebbe necessario assegnare la probabilità matematica  $2/9$  ed a ciascuno dei tre ultimi stati  $1/9$ . Perciò è evidente che le tre statistiche presentano differenze di principio.) Per i fermioni gli ultimi tre stati, rappresentati nella colonna centrale, non possono essere realizzati. Restano i soli tre stati microscopici rappresentati a destra. La probabilità matematica di ciascuno di questi stati è uguale a  $1/3$  (secondo Boltzmann questa probabilità è uguale a  $2/9$ ).

3. Prima di procedere con l'esposizione, risolviamo il seguente problema d'analisi combinatoria. Si abbiano  $Z$  stati quantici. Si chiede di determinare il numero di modi che permettono di ripartire tra questi stati  $N$  particelle identiche. Questo problema è analogo al seguente: dati  $Z$  alloggi, determinare il numero di modi di renderli abitati da  $N$  persone. Si supponga inoltre che le persone siano « spersonalizzate », quindi non interessa quale individuo abiti in un qualsiasi alloggio.

Risolviamo questo problema prima per i fermioni. In questo caso dev'essere  $Z \geq N$ , poiché per  $N > Z$  i fermioni non possono essere ripartiti tra gli stati quantici, poiché ogni stato quantico può essere occupato da un solo fermione. Rappresentiamo tutti gli  $Z$  stati quantici con caselle (si veda la fig. 71). Marchiamo le caselle occupate con cerchi neri e quelle libere con cerchi chiari. Effettuiamo poi tutte le permutazioni possibili degli  $N$  cerchi neri e degli  $(Z - N)$  cerchi chiari. Si ottengono così tutte le distribuzioni possibili dei cerchi neri tra le  $Z$  caselle. Il numero di tali distribuzioni è uguale a  $Z!$ . Questo numero dev'essere però diminuito di  $N!$  volte, poiché le permutazioni dei cerchi neri non implicano nuove distribuzioni. Inoltre, questo numero dev'essere diminuito ancora di  $(Z - N)!$  volte, poiché neanche le permutazioni dei cerchi chiari implicano nuove distribuzioni. Quindi il numero di distribuzioni distinte degli  $N$  fermioni tra gli  $Z$  stati

quantici è dato da

$$\frac{Z!}{N!(Z - N)!} \quad (82.1)$$

Supponiamo ora che le particelle da ripartire siano bosoni. In questo caso il rapporto tra i numeri  $Z$  e  $N$  può essere qualunque. Rappresentiamo nuovamente gli  $Z$  stati quantici con caselle divise tra loro con  $Z - 1$  tramezzi (si

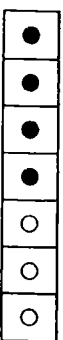


Fig. 71.

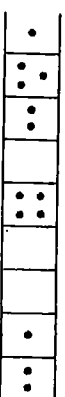


Fig. 72.

veda fig. 72). Lasciamo aperte le caselle estreme. Distribuiamo in maniera assolutamente arbitraria tutte le particelle, rappresentate con cerchi neri. Otteniamo  $Z + N - 1$  elementi:  $N$  particelle e  $Z - 1$  tramezzi. Effettuiamo tutte le permutazioni possibili tra questi elementi, ottenendo tutte le distribuzioni possibili di  $N$  particelle tra  $Z$  caselle. Questo numero deve essere diminuito di  $N!$  volte, perché le permutazioni delle particelle, supposte identiche, non implicano nuove distribuzioni. Inoltre, esso deve essere diminuito ancora di  $(Z - 1)!$  volte, perché neanche le permutazioni dei tramezzi implicano nuove distribuzioni. In conclusione il numero di distribuzioni di  $N$  bosoni tra  $Z$  stati quantici è dato dall'espressione

$$\frac{(Z + N - 1)!}{N!(Z - 1)!} \quad (82.2)$$

4. Esaminiamo ora le distribuzioni di Fermi-Dirac e di Bose-Einstein, considerando un gas perfetto di fermioni o di bosoni contenuto in un recipiente a pareti adiabatiche solide. Prima di tutto è necessario decidere come caratterizzare lo stato macroscopico del gas. A questo scopo dividiamo tutti gli stati quantici di una particella in strette bande d'energia, ciascuna composta da stati quantici aventi valori d'energia della molecola uguali o molto vicini. Le energie degli stati quantici dell' $i$ -esima banda sono comprese nell'intervallo  $(\epsilon_i, \epsilon_i + \delta\epsilon_i)$ . Non è necessario fissare esattamente le larghezze di banda  $\delta\epsilon_i$ . È sufficiente richiedere che sia verificata la condizione  $\delta\epsilon_i \ll \epsilon_i$ . Inoltre, il numero  $Z_i$  di stati quantici contenuti in una banda dev'essere molto grande. Lo stato macroscopico del gas è caratterizzato dall'assegnazione dei numeri di particelle  $N_i$  in ogni banda di energia. È chiaro che qualsiasi permutazione di particelle in una banda non può modificare né lo stato microscopico, né quello macroscopico. Calcoliamo ora il numero di stati microscopici mediante i quali può essere realizzato uno stato macroscopico del gas definito dai numeri  $N_i$ , cioè il peso statistico  $G$  di questo stato macroscopico. Il numero di modi per distribuire  $N_i$  particelle

tra  $Z_i$  stati quantici dell' $i$ -esima banda, è uguale a

$$G_i = \frac{Z_i!}{N_i!(Z_i - N_i)!} \quad \text{e} \quad G_i = \frac{(Z_i + N_i - 1)!}{N_i!(Z_i - 1)!}$$

per i fermioni e per i bosoni rispettivamente. Moltiplicando tutti i  $G_i$ , troviamo il peso statistico dello stato macroscopico dell'intero gas. Dunque, per i fermioni si ha

$$G = \prod_i \frac{Z_i!}{N_i!(Z_i - N_i)!}, \quad (82.3)$$

e per i bosoni

$$G = \prod_i \frac{(Z_i + N_i - 1)!}{N_i!(Z_i - 1)!}. \quad (82.4)$$

Ora è necessario trovare le distribuzioni più probabili che corrispondono al valore massimo delle espressioni (82.3) e (82.4), tenendo conto delle condizioni supplementari (81.2) e (81.3). Supponendo che siano grandi non solo gli  $Z_i$ , ma anche tutti gli  $N_i$ , procediamo come abbiamo fatto con la statistica di Boltzmann. Applicando la formula di Stirling, troviamo l'entropia di un gas di fermioni e di un gas di bosoni:

$$S_f = -k \sum_i [N_i \ln N_i + (Z_i - N_i) \ln (Z_i - N_i)] + \text{cost.}, \quad (82.5)$$

$$S_b = k \sum_i [(Z_i + N_i - 1) \ln (Z_i + N_i - 1) - N_i \ln N_i] + \text{cost.} \quad (82.6)$$

Dalla condizione di massimo e tenendo conto della (81.2) otteniamo

$$\sum_i \ln \frac{N_i}{Z_i - N_i} dN_i = 0 \quad (\text{per i fermioni}),$$

$$\sum_i \ln \frac{N_i}{Z_i + N_i - 1} dN_i = 0 \quad (\text{per i bosoni}).$$

Queste relazioni si differenziano dalla prima relazione (81.8) solo per il fat-

to che al posto di  $\ln N_i$  in esse figurano  $\ln \frac{N_i}{Z_i - N_i}$  e  $\ln \frac{N_i}{Z_i + N_i - 1}$ .

Pertanto per analogia con la (81.9) si può subito scrivere

$$\frac{N_i}{Z_i - N_i} = A e^{-\alpha \epsilon_i} \quad (\text{per i fermioni}), \quad (82.7)$$

$$\frac{N_i}{Z_i + N_i} = A e^{-\alpha \epsilon_i} \quad (\text{per i bosoni}), \quad (82.8)$$

osservando che nell'ultima formula abbiamo trascurato l'unità rispetto a  $Z_i + N_i$ . La costante  $\alpha$  è determinata con l'aiuto delle stesse considerazioni termodinamiche usate nella statistica di Boltzmann. Essa risulta essere uguale alla precedente espressione (81.10). Il numero medio di particelle  $\bar{n}_i$  in uno stato quantico è uguale a  $\bar{N}_i/Z_i$ , cioè

$$\bar{n}_i = \frac{1}{\frac{\epsilon_i - \mu}{kT} + 1} \quad (\text{per i fermioni}), \quad (82.9)$$

$$\bar{n}_i = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon_i - \mu}{kT}} - 1} \quad (\text{per i bosoni}). \quad (82.10)$$

Viene qui introdotta una nuova costante  $\mu$  legata ad  $A$  dalla relazione  $A = e^{\frac{\mu}{kT}}$ . Queste sono le distribuzioni di Fermi-Dirac e di Bose-Einstein.

5. Se  $n_i \ll 1$ , nei denominatori delle formule (82.9) e (82.10) possono essere trascurate le unità, e allora queste formule diventano

$$\bar{n}_i = \frac{e^{-\frac{\epsilon_i - \mu}{kT}}}{e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}}, \quad (82.11)$$

cioè si trasformano nella formula di distribuzione di Boltzmann. Quindi, la formula di distribuzione di Boltzmann può essere utilizzata solo se sono piccoli i « numeri di occupazione » delle cellule quantiche, cioè a condizioni che  $n_i \ll 1$ . Ne abbiamo già parlato alla fine del § 71. Affermare che le statistiche di Fermi-Dirac e di Bose-Einstein si riconducono a quella di Boltzmann significa che, per  $n_i \ll 1$ , le formule (82.9) e (82.10) si trasformano nella formula di Boltzmann (82.11). Benché i pesi statistici (82.3) e (82.4) non si trasformino nella formula (81.1), hanno importanza non i pesi statistici stessi ma i loro logaritmi, e più precisamente le differenze tra i logaritmi dei pesi statistici nei diversi stati, che definiscono i corrispondenti incrementi di entropia.

6. La costante  $\mu$  è definita a partire dalla condizione di normalizzazione

$$\sum_i Z_i \bar{n}_i = \sum_i \frac{Z_i}{e^{\frac{\epsilon_i - \mu}{kT}} \pm 1} = N. \quad (82.12)$$

Evidentemente, essa dipende dai parametri esterni (nel nostro caso dal volume  $V$ ), dalla temperatura  $T$  del gas e dal numero di particelle  $N$ . La co-



stante  $\mu$  è detta *potenziale chimico del gas*. Il potenziale chimico  $\mu$  è definito a meno di una costante additiva arbitraria, la stessa che serve per definire l'energia  $\epsilon_i$ . Se conveniamo di porre uguale a zero l'energia  $\epsilon_i$  del livello più basso allora la formula (82.2) definirà univocamente il potenziale chimico  $\mu$ .

I numeri medi di occupazione  $\bar{n}_i$  non possono essere negativi e ciò impone certe restrizioni sul segno di  $\mu$  nel caso del gas di bosoni. Poiché l'espressione (82.10) deve essere positiva, segue  $\mu \leq \epsilon_i$ , per tutti gli  $i$ . In particolare, per  $i = 1$  otteniamo  $\mu \leq 0$ . Dunque, per i gas di bosoni il potenziale chimico è negativo o uguale a zero. Per i fermioni non esiste una simile restrizione. Per i gas che obbediscono alla statistica di Boltzmann, si ha  $\mu < 0$ . Infatti, la formula (82.11) ammette un segno qualsiasi per  $\mu$ , ma è applicabile solo a condizione che  $n_i \ll 1$ . Per  $i = 1$  da questa condizione otteniamo ancora  $\mu < 0$ .

7. Nella fig. 73, a) la curva continua rappresenta la distribuzione di Fermi-Dirac per  $\mu > 0$ . Se  $T = 0$ , si ha

$$\bar{n}_i = \begin{cases} 1, & \text{per } \epsilon_i < \mu, \\ \frac{1}{2}, & \text{per } \epsilon_i = \mu, \\ 0, & \text{per } \epsilon_i > \mu. \end{cases}$$

Ciò vuol dire che per  $T = 0$  le particelle di un gas di fermioni riempiono tutti gli stati quantici di energie  $\epsilon_i < \mu$ . Gli stati a energie più grandi non sono riempiti. Si dice che per  $T = 0$  il gas di fermioni si trova allo stato di *de-*

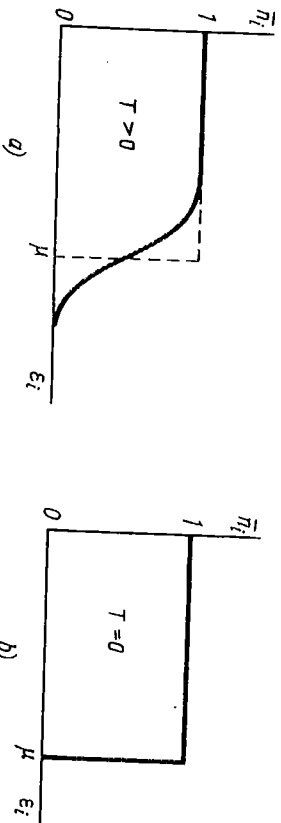


Fig. 73.

*generazione completa*. La curva rappresentante la corrispondente distribuzione, degenera in un rettangolo (si veda fig. 73, b). Non ha senso rappresentare nella stessa figura le distribuzioni di Boltzmann e di Bose-Einstein, poiché in questo caso  $\mu < 0$ . Nella figura 74 è rappresentato il confronto tra le distribuzioni di Fermi-Dirac, di Bose-Einstein e di Boltzmann. Un carattere interessante di degenerazione per  $T = 0$  ha il gas di bosoni. Il poten-

ziale chimico del gas di bosoni per  $T = 0$  deve annullarsi. Per dimostrarlo supponiamo che per  $T = 0$  il potenziale chimico non si annulli ( $\mu < 0$ ). Allora otterremo dalla formula (82.10) un valore ~~di  $\bar{n}_i$~~  per  $\bar{n}_1$  (ricordiamo che  $\epsilon_1 = 0$ ). Ma ciò è impossibile perché il numero ~~di particelle~~ ~~di occupazione~~  $\bar{n}_1$  non può

ANNULARSI MA DEVE ANZI  
CRESCERE PER  $T \rightarrow 0$

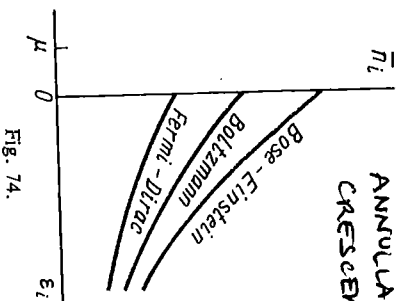


Fig. 74.

Proprio questo dimostra che per  $T = 0$  deve essere  $\mu = 0$ . Ma allora, come si vede dalla formula (82.10), tutti i numeri di occupazione  $\bar{n}_i$  per  $T = 0$  si annulleranno, ad eccezione di  $\bar{n}_1$ . Questo significa che, quando  $T = 0$  i bosoni si accumulano sempre più sul livello quantico inferiore  $\epsilon_1 = 0$  ed infine si troveranno tutti su questo livello per  $T = 0$ . Questo fenomeno è stato detto *condensazione di Bose-Einstein*. È evidente che questa « condensazione » non ha niente in comune con la condensazione di un vapore in liquido.

Per applicare le distribuzioni (82.9) e (82.10) a casi concreti è necessario conoscere le espressioni per le energie  $\epsilon_i$  ed i numeri  $Z_i$  degli stati quantici corrispondenti a queste energie. Faremo i calcoli necessari ogni volta che dovremo studiare le distribuzioni nei casi concreti.

### § 83. Significato termodinamico del potenziale chimico

1. Cominceremo da alcune relazioni generali della *termodinamica dei sistemi a numero variabile di particelle*. Se il numero di particelle  $N$  di un sistema può variare, nella formula (45.2) occorre aggiungere il termine  $\mu^* dN$  che tiene conto della variazione d'energia interna del gas dovuta alla variazione del numero di particelle. Invece della (45.2) si deve scrivere

$$dU = T dS - P dV + \mu^* dV. \quad (83.1)$$

Lo stesso termine deve essere aggiunto ai secondi membri delle formule (45.3), (45.6) e (45.7). La grandezza  $\mu^*$  è detta in termodinamica *potenziale*