

Questo documento segue in parte il libro Statistical Mechanics di Huang

## Uguale probabilita' - I Postulati della Meccanica Statistica

La meccanica statistica si occupa di prevedere lo stato di equilibrio di un sistema composto da un numero elevato  $N$  di molecole contenute in un volume macroscopico  $V$ . Formalmente possiamo considerare che sia  $N$  che  $V$  tendano ad infinito ma con rapporto fissato  $V/N = v$  finito.  $v$  indica naturalmente il volume per molecola.

Se introduciamo lo spazio a  $6N$  dimensioni  $\Gamma$ , definito dalle  $3N$  coordinate canoniche  $q_1, q_2 \dots q_{3N}$  e dai  $3N$  momenti canonici  $p_1, p_2 \dots p_{3N}$  un sistema **isolato** campera' la superficie  $\mathcal{H}(p, q) = E$

Utilizzando la meccanica statistica rinunciamo alla descrizione puntuale nel tempo della evoluzione del sistema e ci limitiamo alla predizione di un numero limitato di proprieta' macroscopiche, limitandoci alla (densita' di) probabilita'  $\rho(p, q, t)$  che il sistema visiti l'elemento di volume  $dq^{3N} dp^{3N}$  centrato su  $p, q$  al tempo  $t$ .

Introduciamo ora il principio fondante della meccanica statistica.

Ogni microstato  $(p, q)$  compatibile con le condizioni fissate (il valore di  $E$  se isolato) ha la stessa probabilita'. Questo postulato prende il nome di *postulato di uguale probabilita' a priori*.

Sulla base di questo postulato possiamo scrivere

$$\rho(q, p) = \frac{1}{\Gamma(E)} \delta(\mathcal{H}(p, q) - E)$$

dove abbiamo definito una costante di normalizzazione  $\Gamma(E)$ . Essendo  $\rho(q, p)$  una densita' di probabilita', il valore della costante e' fissato dalla normalizzazione, cioe' da

$$\int dq^{3N} dp^{3N} \rho(q, p) = 1$$

trovando cosi

$$\int dq^{3N} dp^{3N} \delta(\mathcal{H}(p, q) - E) = \Gamma(E)$$

Notiamo che  $\Gamma(E)$  individua una superficie nello spazio  $dq^{3N} dp^{3N}$ . Se vogliamo dare a  $\Gamma(E)$  il significato di numero di punti contenuti in un volume dello spazio delle fasi,

dobbiamo moltiplicare per  $\Delta E$  (numero di stati tra  $E$  e  $E+\Delta E$ ). Infatti, naturalmente non e' mai possibile avere un valore "esatto" di  $E$ , spesso si usa una definizione che incorpora l'incertezza su  $E$ :

$$\rho(q, p) = \begin{cases} \text{costante} & \text{se } E < \mathcal{H}(p, q) < E + \Delta \\ 0 & \text{tutti gli altri casi} \end{cases} \quad (1)$$

ed anche qui il valore della costante si puo' stimare dalla normalizzazione della probabilita'.

*Consideriamo un sistema composto da 2 particelle non interagenti vincolate a muoversi su un segmento di linea di lunghezza  $L$ . L'energia totale del sistema e'  $E_0$ . Quale e' lo spazio  $\Gamma$  che include tutti gli stati tra  $E_0$  e  $E_0 + \Delta E$ ? . p.s. Calcolarlo integrando la delta e graficamente nel piano  $xy$  e  $p_x p_y$  (ricordando  $dp = \sqrt{m/2E_0}$ ).*

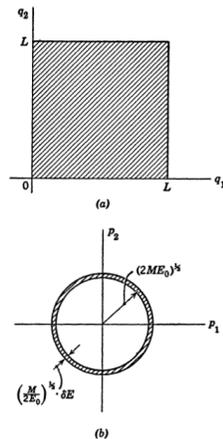


Fig. 4.1. Accessible regions of phase space for two independent free particles on a line segment of length  $L$ . The total energy is  $E_0$ .

## 1 Insieme Microcanonico: L' Entropia e le sue forme: $\Gamma, \Sigma, \omega$

L' insieme microcanonico e' definito da tutti i sistemi di  $N$  particelle in un volume  $V$  che hanno energia compresa tra  $E$  e  $E + \Delta$ . E' dunque un insieme da usare quando  $N, V$  ed  $E$  sono fissate.

Definiamo  $\Gamma_{\Delta}(E)$  il volume nello spazio  $\Gamma$  occupato dall' insieme microcanonico.

$$\Gamma_{\Delta}(E) = \int_{E < \mathcal{H}(p,q) < E + \Delta} dq^{3N} dp^{3N}$$

In termini di funzioni  $\theta(x)$ , dove  $\theta(x) = 1$  se  $x > 0$  e zero se  $x < 0$ ,

$$\begin{aligned} \Gamma_{\Delta}(E) &= \int dq^{3N} dp^{3N} \{ [1 - \theta(H - (E + \Delta))] - [1 - \theta(H - E)] \} \\ &= \int dq^{3N} dp^{3N} \{ \theta(H - E) - \theta(H - (E + \Delta)) \} \end{aligned}$$

Possiamo anche scrivere, nel limite di  $\Delta \rightarrow 0$

$$\Gamma_{\Delta}(E) = \Delta \int dq^{3N} dp^{3N} \delta(H - E)$$

con

$$\Gamma(E)\Delta = \Gamma_{\Delta}$$

Abbiamo visto che  $\Gamma_{\Delta}(E)$  puo' anche essere pensata come la differenza tra due volumi, il volume  $\Sigma$  che contiene tutti gli stati con energia  $E + \Delta$  meno il volume che contiene tutti gli stati con energia  $E$ . Definiamo dunque il **volume**  $\Sigma(E)$  come

$$\Sigma(E) = \int dq^{3N} dp^{3N} [1 - \theta(H - E)] = \int_{\mathcal{H}(p,q) < E} dq^{3N} dp^{3N}$$

e

$$\Gamma_{\Delta}(E) = \Sigma(E + \Delta) - \Sigma(E)$$

Notiamo che poiché  $\Delta \ll E$ , e' possibile espandere  $\Sigma(E + \Delta)$  intorno a  $E$  e scrivere

$$\Gamma_{\Delta}(E) = \omega(E)\Delta \quad \text{con} \quad \omega(E) = \frac{\partial \Sigma(E)}{\partial E}$$

e quindi

$$\Gamma(E) = \frac{\partial \Sigma(E)}{\partial E}$$

## 2 Il potenziale termodinamico - L' entropia

Siamo pronti a definire la connessione fondamentale tra la meccanica statistica e la termodinamica. La facciamo definendo una funzione  $S(E, V)$  e dimostrando che questa funzione ha le stesse identiche proprietà della funzione termodinamica **Entropia**

$$S(E, V) = k_B \ln \Gamma_{\Delta}(E)$$

dove  $k_B$  e' una costante (che chiameremo costante di Boltzmann). L' entropia così definita e', a parte il fattore  $k_B$ , il logaritmo del numero di stati accessibili al sistema. Questa funzione e', come ora vedremo, additiva. Poi mostreremo che soddisfa anche le proprietà dell' entropia definita dalla seconda legge della termodinamica.

Se uniamo due sistemi sufficientemente grandi (e non interagenti, o con interazioni trascurabili), con entropie (non scrivo più il pedice  $\Delta$ )

$$S_1(E_1, V_1) = k_B \ln \Gamma_1(E_1) \quad S_2(E_2, V_2) = k_B \ln \Gamma_2(E_2)$$

il sistema somma avrà una energia  $E$ .  $E_1$  ed  $E_2$  devono soddisfare

$$E < E_1 + E_2 < E + 2\Delta$$

Per ogni possibile scelta della coppia  $E_1$  ed  $E_2$  il volume totale e'  $\Gamma_1(E_1)\Gamma_2(E_2)$ . Per avere il volume totale  $\Gamma$  occorre sommare su tutti i possibili valori di  $E_1$  ed  $E_2 = E - E_1$ . Utilizzando  $\Delta$  come bin size

$$\Gamma(E) = \sum_{i=1}^{E/\Delta} \Gamma_1(E_i)\Gamma_2(E - E_i) \quad (2)$$

Troviamo così che

$$S(E, V = V_1 + V_2) = k_B \ln \sum_{i=1}^{E/\Delta} \Gamma_1(E_i)\Gamma_2(E - E_i)$$

Per stimare l' entropia, consideriamo prima il termine più grande che contribuisce alla sommatoria in Eq. 2. Chiamiamo questo termine  $\bar{E}_1$ . Poiché ci sono  $E/\Delta$  termini nella somma possiamo scrivere (essendo tutti i termini positivi)

$$\Gamma_1(\bar{E})\Gamma_2(E - \bar{E}) \leq \Gamma(E) \leq \frac{E}{\Delta} \Gamma_1(\bar{E})\Gamma_2(E - \bar{E})$$

e

$$k_B \ln \Gamma_1(\bar{E})\Gamma_2(E - \bar{E}) \leq S(E, V) \leq k_B \ln \Gamma_1(\bar{E})\Gamma_2(E - \bar{E}) + k_B \ln \frac{E}{\Delta}$$

Poiche', nel limite termodinamico  $\ln \Gamma_1 \sim N_1$ ,  $\ln \Gamma_2 \sim N_2$  and  $E \sim (N_1 + N_2)$ , troviamo che  $\ln \Gamma_1(\bar{E})\Gamma_2(E - \bar{E})$  cresce come  $N_1 + N_2$  mentre  $\ln \frac{E}{\Delta}$  cresce come  $\ln(N_1 + N_2)$ . Quindi possiamo scrivere

$$S(E, V) = S(\bar{E}_1, V_1) + S(\bar{E}_2, V_2) + O(\ln N)$$

che dimostra che l' entropia e' additiva. Questa relazione mostra anche che il sottosistema 1 ha energia  $\bar{E}_1$  ed il sottosistema 2 ha energia  $\bar{E}_2$ .

Guardiamo un attimo come fanno i due sottosistemi a scegliere il valore  $\bar{E}_1$ .  $\bar{E}_1$  e' il valore che massimizza la funzione  $\Gamma_1(E_1)\Gamma_2(E - E_1)$  Differenziando e ponendo uguale a zero troviamo

$$\frac{d\Gamma_1(E_1)}{dE_1}\Gamma_2(E - E_1) + \Gamma_1(E_1)\frac{d\Gamma_2(E_2)}{dE_2}\frac{dE_2}{dE_1} = 0$$

e poiche'  $dE_2/dE_1 = -1$

$$\left[ \frac{d\Gamma_1(E_1)}{dE_1}\Gamma_2(E - E_1) - \Gamma_1(E_1)\frac{d\Gamma_2(E_2)}{dE_2} \right]_{E_1=\bar{E}_1, E_2=\bar{E}_2} = 0$$

che puo' essere scritto come

$$\left[ \frac{1}{\Gamma_1(E_1)} \frac{d\Gamma_1(E_1)}{dE_1} \right]_{E_1=\bar{E}_1} = \left[ \frac{1}{\Gamma_2(E_2)} \frac{d\Gamma_2(E_2)}{dE_2} \right]_{E_2=\bar{E}_2}$$

o anche

$$\left[ \frac{d \ln \Gamma_1(E_1)}{dE_1} \right]_{E_1=\bar{E}_1} = \left[ \frac{d \ln \Gamma_2(E_2)}{dE_2} \right]_{E_2=\bar{E}_2}$$

che e' equivalente a

$$\left[ \frac{dS_1(E_1)}{dE_1} \right]_{E_1=\bar{E}_1} = \left[ \frac{dS_2(E_2)}{dE_2} \right]_{E_2=\bar{E}_2}$$

*La derivazione presentata e' analoga ad un calcolo basato sul punto sella, scrivendo  $\Gamma = e^{S/k_B}$ . Lo vedremo tra poco*

Se definiamo la temperatura  $T$  come (ricordando che  $S$  e' anche funzione di  $V$ )

$$\frac{\partial S(E)}{\partial E} = \frac{1}{T}$$

troviamo che la condizione data da  $\bar{E}_1$  coincide con  $T_1 = T_2$

## 2.1 Un gas separato da un setto

Supponiamo di avere due volumi  $V_1$  e  $V_2$  separati da un setto infinitesimo che consente scambio di energia (quindi  $E_1$  ed  $E_2$  variano, ma mantenendo  $E_1 + E_2$  costante) ma non di particelle. Nell' ipotesi che si possa trascurare  $H_{12}$  (che dipende dalla superficie del setto) rispetto a  $H_1$  e  $H_2$  ( che dipendono dai volumi  $V_1$  e  $V_2$ ) possiamo dire che

$$E = E_1 + E_2$$

e scrivere per  $\Gamma$

$$\Gamma(E) = \int dq_1^{3N_1} dp_1^{3N_1} \int dq_2^{3N_2} dp_2^{3N_2} \delta(H_1 + H_2 - E)$$

Se ci ricordiamo che  $\int dE \delta(E) = 1$ , possiamo moltiplicare per due "1" e scrivere

$$\Gamma(E) = \int dq_1^{3N_1} dp_1^{3N_1} \int dq_2^{3N_2} dp_2^{3N_2} \delta(H_1 + H_2 - E) \int dE_1 \delta(H_1 - E_1) \int dE_2 \delta(H_2 - E_2)$$

e spostando gli integrali

$$\Gamma(E) = \int dE_1 \int dE_2 \int dq_1^{3N_1} dp_1^{3N_1} \int dq_2^{3N_2} dp_2^{3N_2} \delta(H_1 + H_2 - E) \delta(H_1 - E_1) \delta(H_2 - E_2)$$

e vista la presenza delle delta possiamo sostituire  $H_1$  con  $E_1$  e  $H_2$  con  $E_2$

$$\Gamma(E) = \int dE_1 \int dE_2 \int dq_1^{3N_1} dp_1^{3N_1} \int dq_2^{3N_2} dp_2^{3N_2} \delta(E_1 + E_2 - E) \delta(H_1 - E_1) \delta(H_2 - E_2)$$

$$\begin{aligned} \Gamma(E) &= \int dE_1 \int dE_2 \delta(E_1 + E_2 - E) \left[ \int dq_1^{3N_1} dp_1^{3N_1} \delta(H_1 - E_1) \right] \left[ \int dq_2^{3N_2} dp_2^{3N_2} \delta(H_2 - E_2) \right] \\ &= \int dE_1 \int dE_2 \delta(E_1 + E_2 - E) \Gamma(E_1) \Gamma(E_2) = \int dE_1 \Gamma(E_1) \Gamma(E - E_1) \end{aligned}$$

e se passiamo a  $S(E)$

$$\int dE_1 \Gamma(E_1) \Gamma(E - E_1) = \int dE_1 e^{S(E_1)/k_B} e^{S(E - E_1)/k_B} = \int dE_1 e^{(S(E_1) + S(E - E_1))/k_B}$$

che possiamo risolvere con il metodo punto-sella

$$\frac{d(S(E_1) + S(E - E_1))}{dE_1} = \frac{dS(E_1)}{dE_1} + \frac{dS(E - E_1)}{dE_1} = \frac{dS(E_1)}{dE_1} - \frac{dS(E_2)}{dE_2} = 0$$

per cui

$$\int dE_1 \Gamma(E_1) \Gamma(E - E_1) = A e^{(S(\bar{E}) + S((E - \bar{E}))/k_B T)}$$

dove  $\bar{E}$  soddisfa

$$\frac{dS(E_1)}{dE_1}(\bar{E}) + \frac{dS(E - E_1)}{dE_1}(\bar{E}) = 0$$

Come avevamo visto  $\bar{E}$  e' il valore per il quale

$$\frac{dS(E_1)}{dE_1} \Big|_{E_1=\bar{E}} = \frac{dS(E_2)}{dE_2} \Big|_{E_2=E-\bar{E}}$$

Possiamo anche mostrare, con calcoli analoghi, che  $\bar{E}$  e' proprio  $\langle H_1 \rangle$

$$\langle H_1 \rangle = \frac{1}{\Gamma(E)} \int \int dq_1^{3N_1} dp_1^{3N_1} \int dq_2^{3N_2} dp_2^{3N_2} \delta(E - H_1 - H_2) H_1$$

e ripetendo tutti i passaggi fatti precedentemente, a partire dalla introduzione delle due delta su  $E_1$  ed  $E_2$ ,

$$\begin{aligned} \langle H_1 \rangle &= \frac{1}{\Gamma(E)} \int dE_1 \int dE_2 \delta(E_1 + E_2 - E) \int dq_1^{3N_1} dp_1^{3N_1} H_1(p, q) \delta(H_1 - E_1) \int dq_2^{3N_2} dp_2^{3N_2} \delta(H_2 - E_2) = \\ &= \frac{1}{\Gamma(E)} \int dE_1 \int dE_2 \delta(E_1 + E_2 - E) \frac{\int dq_1^{3N_1} dp_1^{3N_1} H_1(p, q) \delta(H_1 - E_1)}{\Gamma(E_1)} \Gamma(E_1) \Gamma(E_2) = \\ &= \frac{1}{\Gamma(E)} \int dE_1 \langle H_1 \rangle_{E_1} \Gamma(E_1) \Gamma(E - E_1) \end{aligned}$$

Ora dovremmo mettere  $\langle H_1 \rangle_{E_1}$  nell'esponente come  $e^{\ln \langle H_1 \rangle_{E_1}}$  e ripetere il calcolo di punto sella. Ma  $e^{\ln \langle H_1 \rangle_{E_1}}$  e' sub-dominante (dipende da  $\ln N$ ) rispetto a  $e^\Gamma$  che dipende linearmente da  $N$ . Quindi non altererebbe la soluzione trovata precedentemente. Dunque

$$\langle H_1 \rangle = \langle H_1 \rangle_{\bar{E}}$$

## 2.2 Ripasso: Dimostrazione che la derivata di una $\theta$ e' la $\delta$ di Dirac

Scegliamo una distribuzione arbitraria che si annulli all'infinito  $P(x)$  e studiamo l'integrale

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} P(x) \frac{d\theta(x - x_0)}{dx} dx &= \theta(x - x_0) P(x) \Big|_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} \theta(x - x_0) \frac{dP(x)}{dx} dx = \\ &= - \int_{x_0}^{\infty} \frac{dP(x)}{dx} dx = P(x_0) - P(\infty) = P(x_0) \end{aligned}$$

da cui

$$\frac{d\theta(x - x_0)}{dx} = \delta(x - x_0)$$

### 2.3 Un setto adiabatico mobile V

Consideriamo ora il caso complementare in cui non ci sia scambio di energia tra i due contenitori (setto adiabatico) ma la posizione del setto possa cambiare. In questo caso  $V_1$  e  $V_2$  cambieranno, ma  $V_1 + V_2$  rimarra' costante.

Fino ad ora abbiamo messo  $\delta$  solo sull' energia perche' il volume era fissato. Ora che consideriamo un caso in cui il volume puo' cambiare, dobbiamo mettere anche delle funzioni delta su  $V$  (lavorando a  $N$  costante)

$$\Gamma(E, N, V) = \int dq^{3N} dp^{3N} \delta(H - E) \delta(V - V(q, p))$$

Se teniamo l' energia dei due sottosistemi fissata (trasformazione adiabatica)  $\delta(H - E) = \delta(H_1 - E_1) \delta(H_2 - E_2)$  e moltiplichiamo ancora una volta per due "1", questa volta integrando sui volumi

$$\begin{aligned} \Gamma(E, N, V) &= \int dq^{3N} dp^{3N} \delta(H_1 - E_1) \delta(H_2 - E_2) \delta(V - V(q, p)) \times \\ &\quad \int dV_1 \delta(V(q_1, p_1) - V_1) \int dV_2 \delta(V(q_2, p_2) - V_2) = \\ &\int dV_1 \int dV_2 \int dq^{3N} dp^{3N} \delta(H_1 - E_1) \delta(H_2 - E_2) \delta(V - V(q, p)) \delta(V(q_1, p_1) - V_1) \delta(V(q_2, p_2) - V_2) = \\ &\int dV_1 \int dV_2 \delta(V - V_1 - V_2) \int dq^{3N} dp^{3N} \delta(H_1 - E_1) \delta(H_2 - E_2) \delta(V(q_1, p_1) - V_1) \delta(V(q_2, p_2) - V_2) = \\ &\quad \int dV_1 \int dV_2 \delta(V - V_1 - V_2) \int dq_1^{3N_1} dp_1^{3N_1} \delta(H_1 - E_1) \delta(V(q_1, p_1) - V_1) \times \\ &\quad \int dq_2^{3N_2} dp_2^{3N_2} \delta(H_2 - E_2) \delta(V(q_2, p_2) - V_2) = \\ &\quad \int dV_1 \int dV_2 \delta(V - V_1 - V_2) \Gamma(E_1, V_1) \Gamma(E_2, V_2) = \end{aligned}$$

integrando su  $V_2$

$$\int dV_1 \Gamma(E_1, V_1) \Gamma(E_2, V - V_1) = \int dV_1 e^{S(E_1, V_1) + S(E_2, V - V_1)}$$

che con il punto sella ci da

$$e^{S(E_1, \bar{V}_1) + S(E_2, V - \bar{V}_1)}$$

dove  $\bar{V}_1$  e' il volume che soddisfa

$$\frac{dS(E_1, V_1)}{dV_1} + \frac{dS(E_2, V - V_1)}{dV_1} = 0$$

per cui (indicando con  $\bar{V}_2 = V - \bar{V}_1$ )

$$\left. \frac{\partial S(E_1, V_1)}{\partial V_1} \right|_{\bar{V}_1} = \left. \frac{\partial S(E_2, V_2)}{\partial V_2} \right|_{\bar{V}_2}$$

Quindi i volumi varieranno fino a che entrambi non soddisferanno l' equazione precedente. Se definiamo  $P$  come

$$\frac{P}{T} = \frac{\partial S(E, V)}{\partial V}$$

possiamo dire che il sistema evolverá fino a che la pressione nei due volumi non diventerá identica.

## 2.4 Una semplice considerazione sugli spazi ad alta dimensione

Considera una "ipersfera" di raggio  $r$  in uno spazio  $D$ -dimensionale. Il volume dell'ipersfera deve essere proporzionale a  $r^D$ , quindi possiamo scrivere  $V(R) = C_D r^D$ . Se calcoliamo di quanto dobbiamo variare  $r$  per dimezzare il volume troviamo

$$\left( \frac{r'}{r} \right)^D = \frac{1}{2} \quad r' = \left( \frac{1}{2} \right)^{1/D} r$$

Quindi, per  $D = 2$ ,  $r' = \sqrt{0.5}r = 0.7r$ , per  $D = 3$ ,  $r' = 0.5^{1/3}r = 0.79r$ , per  $D = 10$ ,  $r' = 0.5^{0.1}r = 0.993r$  e cosi via. E' facile convincersi che per numeri di dimensioni confrontabili con il numero di Avogadro  $r' = r$  e che l'intero volume é localizzato all'interno di uno strato superficiale estremamente sottile. In altre parole, negli spazi ad alta dimensione il volume e la superficie coincidono sostanzialmente.

## 3 Definizioni equivalenti di $S$

Abbiamo visto che quando lo spazio delle fasi ha una dimensione molto ampia il volume (cioe' l'integrale nello spazio delle fasi per energie da zero a  $E$ ,  $\Sigma(E)$ ) coincide con la superficie a  $E$  costante  $\Gamma(E)$ . Dunque, a parte una costante additiva di ordine  $O(\ln N)$ , le seguenti definizioni di  $S$  sono equivalenti

$$S = k_B \ln \Gamma(E) \quad S = k_B \ln \Gamma_{\Delta}(E) \quad S = k_B \ln \Sigma(E)$$

Possiamo dunque anche contare gli stati utilizzando

$$\Gamma(E) = \int dq^{3N} dp^{3N} \delta(\mathcal{H}(\mathbf{q}, \mathbf{p}) - E)$$

e definire una probabilita' di essere in uno specifico stato come

$$\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \frac{1}{\Gamma(E)} \delta(\mathcal{H}(\mathbf{q}, \mathbf{p}) - E)$$

## 4 Connessione con la termodinamica

La funzione "statistica" entropia ha dunque proprieta' identiche alla entropia termodinamica. Abbiamo visto che nel processo di "termalizzazione", unendo due sistemi, l' entropia statistica tende al valore massimo (il massimo termine della sommatoria). Inoltre abbiamo visto che,

$$dS(E, V) = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_V dE + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_E dV =$$

e identificando  $\left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_V = T^{-1}$  e  $\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_E = P/T$

$$dS(E, V) = \frac{1}{T} dE + \frac{P}{T} dV$$

ritrovando in questo modo la prima legge della termodinamica

$$dE = T dS - P dV$$

### 4.1 Ricapitolando

Data una Hamiltoniana, se siamo in grado di calcolare  $\Gamma(E)$  o la densita' degli stati  $\omega(E)$  possiamo calcolare  $S(E, V)$ . Invertendo questa relazione troviamo  $E(S, V)$ . Da qui possiamo calcolare qualsiasi altra funzione termodinamica ricordando che

$$T = \frac{\partial E}{\partial S(E)}$$

e applicando varie trasformate di Legendre, trovare gli altri potenziali termodinamic

$$A = E - TS \quad G = E - TS + PV$$

ed il calore specifico

$$C_V = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V$$

Notiamo anche che, da  $E(S, V)$  possiamo calcolare direttamente  $P$  come

$$P = - \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_S$$

Infatti utilizzando la chain rule

$$\left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_S \left( \frac{\partial V}{\partial S} \right)_E \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_V = -1 \quad \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_S \frac{T}{P} \frac{1}{T} = -1$$

$$P = T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_E = - \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_S$$

## 5 Teorema di Equipartizione

Indichiamo con  $x_i$  uno specifico  $p$  o  $q$ . Calcoliamo il valore medio di  $x_i(\partial\mathcal{H}/\partial x_j)$ . Usando l' abbreviazione  $dpdq = dq^{3N}dp^{3N}$  abbiamo

$$\left\langle x_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_j} \right\rangle = \frac{1}{\Gamma_\Delta(E)} \int_{E < \mathcal{H}(p,q) < E + \Delta} dpdq x_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_j}$$

ricordando che  $\Gamma_\Delta = \Delta\omega = \Delta \frac{\partial \Sigma}{\partial E}$  posso scrivere l' integrale sulla shell  $\Delta$  come derivata dell' integrale sul volume

$$= \frac{\Delta}{\Gamma_\Delta(E)} \frac{\partial}{\partial E} \int_{\mathcal{H}(p,q) < E} dpdq x_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_j}$$

Notiamo ora che

$$\int_{\mathcal{H}(p,q) < E} dpdq \frac{\partial [x_i (\mathcal{H} - E)]}{\partial x_j} = \int_{\mathcal{H}(p,q) < E} dpdq x_i \frac{\partial (\mathcal{H} - E)}{\partial x_j} + \int_{\mathcal{H}(p,q) < E} dpdq (\mathcal{H} - E) \frac{\partial x_i}{\partial x_j} =$$

e poiche'  $\frac{\partial x_i}{\partial x_j} = \delta_{ij}$  e che  $E$  non e' funzione di  $x_j$ ,

$$= \int_{\mathcal{H}(p,q) < E} dpdq x_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_j} + \delta_{ij} \int_{\mathcal{H}(p,q) < E} dpdq (\mathcal{H} - E)$$

Per cui

$$\int_{\mathcal{H}(p,q) < E} dpdq x_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_j} = \int_{\mathcal{H}(p,q) < E} dpdq \frac{\partial [x_i (\mathcal{H} - E)]}{\partial x_j} - \delta_{ij} \int_{\mathcal{H}(p,q) < E} dpdq (\mathcal{H} - E)$$

Il primo integrale del secondo membro puo' essere scritto come un integrale sulla superficie, ma sulla superficie  $\mathcal{H} - E = 0$  e dunque l' integrale e' nullo. Per vederlo meglio, chiamiamo  $x$  tutte le variabile eccetto  $x_j$  e riscriviamo

$$\int_{\mathcal{H}(p,q) < E} dpdq \frac{\partial [x_i (\mathcal{H} - E)]}{\partial x_j} = \int_{\mathcal{H}(p,q) < E} dx \int_{\mathcal{H}(x,x_j) < E} dx_j \frac{\partial [x_i (\mathcal{H} - E)]}{\partial x_j}$$

che fa vedere che l' integrale va calcolato sulla superficie  $H = E$  dove esso e' nullo. (considerate l' integrale su  $x_j$  come unidimensional (a  $x$  fissato). Il vincolo  $\mathcal{H}(p, q) < E$  diventa  $\mathcal{H}(x, x_j) < E$  e nei limiti di integrazione  $H = E$ )

Troviamo cosi'

$$\left\langle x_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_j} \right\rangle = -\delta_{ij} \frac{\Delta}{\Gamma_{\Delta}(E)} \frac{\partial}{\partial E} \int_{\mathcal{H}(p,q) < E} dpdq (\mathcal{H} - E) =$$

e calcolando la derivata rispetto a  $E$

$$= \delta_{ij} \frac{\Delta}{\Gamma_{\Delta}(E)} \int_{\mathcal{H}(p,q) < E} dpdq = \delta_{ij} \frac{\Delta}{\Gamma_{\Delta}(E)} \Sigma(E)$$

ed utilizzando la relazione

$$\Gamma_{\Delta}(E) = \Delta \frac{\partial \Sigma(E)}{\partial E}$$

troviamo

$$\left\langle x_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_j} \right\rangle = \frac{\delta_{ij}}{\frac{\partial \Sigma}{\partial E}} \Sigma(E) = \delta_{ij} \left( \frac{\partial \ln \Sigma}{\partial E} \right)^{-1}$$

e poiche' a meno di termini  $O(\ln(N))$   $S = k_B \ln \Sigma$ ,

$$\left\langle x_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_j} \right\rangle = \delta_{ij} k_B \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)^{-1} = \delta_{ij} k_B T$$

che costituisce il teorema di equipartizione.

Guardiamo alcuni casi in cui si applica

- Caso in cui  $x_i = p_i$ . Se assumiamo  $H(p, q) = \sum \frac{p_i^2}{2m} + V(q_i)$

$$\left\langle p_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \right\rangle = \left\langle \frac{p_i^2}{m} \right\rangle = k_B T$$

che ci conferma che l' energia cinetica media di una particella classica e'  $k_B T/2$ . E se sommiamo su tutte le particelle

$$\langle E_{kin} \rangle = \frac{3}{2} N k_B T$$

- Notiamo anche che se l' Hamiltoniana e' quadratica in  $x_i$ , cioe'  $\mathcal{H} = \sum \mathcal{A} x_i^2$ ,  $x_i \partial \mathcal{H} / \partial x_i = 2 \mathcal{A} x_i^2$ , da cui

$$\langle \mathcal{A} x_i^2 \rangle = \langle \mathcal{H} \rangle = \frac{1}{2} k_B T$$

Ogni termine armonico nella Hamiltoniana contribuisce dunque  $\frac{1}{2} k_B T$  alla energia media del sistema.

- In generale, sommando su tutte le particelle, da questo teorema discende, poiche'  $\partial \mathcal{H} / \partial q_i = -\dot{p}_i$ ,

$$\left\langle \sum_{i=1}^{3N} q_i \dot{p}_i \right\rangle = - \left\langle \sum_{i=1}^{3N} q_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \right\rangle = -3N k_B T$$

una relazione nota anche come teorema del viriale.

## 6 Un piccolo problema...

La funzione  $\Gamma_\Delta$  dimensionalmente e' definita dal prodotto  $dq^{3N} dp^{3N}$ . Quindi ha dimensioni spazio per quantita' di moto. Ma a  $\Gamma_\Delta$  abbiamo dato un significato di contatore di microstati, cioe' un numero puro. Come possiamo risolvere questo problema ? Ricordiamo cosa ci ha insegnato la meccanica quantistica. Che non possiamo definire distinti due stati che sono all' interno di

$$\Delta x \Delta p_x \approx h$$

Quindi, classicamente, non ha senso parlare di stati distinti se questi stati sono all' interno del principio di indeterminazione. Questa osservazione ci offre una soluzione al problema iniziale. Possiamo dividere per  $h^{3N}$  (e  $h$  ha le dimensioni di uno spazio per una quantita' di moto !) e cosi il conto degli stati "classico" si avvicina al conto "quantistico". Da ora in poi dunque definiamo

$$\Gamma_\Delta(E) = \Gamma(E) \Delta \equiv \frac{\Delta}{h^{3N}} \int dq^{3N} dp^{3N} \delta(H - E) \quad \Gamma(E) \equiv \frac{1}{h^{3N}} \int dq^{3N} dp^{3N} \delta(H - E)$$

## 7 Il gas ideale classico

Un gas ideale classico e' descritto dalla Hamiltoniana

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

Iniziamo con il calcolare  $\Sigma(E)$ ,

$$\Sigma(E) = \frac{1}{h^{3N}} \int_{\mathcal{H} < E} d^3 p_1 \dots d^3 p_N d^3 q_1 \dots d^3 q_N$$

Per ora possiamo considerare  $h$  una costante arbitraria per rendere  $\Sigma(E)$  a-dimensionale. L' integrazione sulle coordinate da un termine  $V^N$ . Infatti non c'e' alcun vincolo sulle coordinate posto dal limite di integrazione (che si riferisce solo ai momenti).

Definiamo anche  $R = \sqrt{2mE}$ . Possiamo scrivere

$$\Sigma(E) = \frac{V^N}{h^{3N}} \Omega_{3N}(R)$$

dove  $\Omega_{3N}(R)$  e' il volume di una ipersfera di raggio  $R$  nello spazio a  $3N$  dimensioni. Precisamente

$$\Omega_{3N}(R) = \int_{x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 + \dots + x_{3N}^2 < R^2} dx_1 \dots dx_{3N}$$

Per risolvere l' integrale consideriamo che  $\Omega_n(R) = C_n R^n$ , o altresì  $\Omega_n(R) = \int_0^R S(R) dR$ , e dunque  $S(R) = n C_n R^{n-1}$  e trasformando il problema nel calcolo di  $C_n$ . Per trovare  $C_n$  consideriamo l' integrale

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} dx_n e^{-(x_1^2 + \dots + x_n^2)} = \left( \int_{-\infty}^{\infty} dx_1 e^{-x_1^2} \right)^n = \pi^{n/2}$$

Possiamo pero' anche scrivere

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} dx_n e^{-(x_1^2 + \dots + x_n^2)} = \int_0^{\infty} S(R) dR e^{-R^2} = n C_n \int_0^{\infty} R^{n-1} e^{-R^2} dR$$

e cambiando variabile  $t = R^2$ ,

$$= n C_n \int_0^{\infty} t^{\frac{n-1}{2}} e^{-t} \frac{dt}{2R} = \frac{1}{2} n C_n \int_0^{\infty} t^{\frac{n}{2}-1} e^{-t} dt = C_n \frac{n}{2} \Gamma(n/2)$$

da cui, visto che  $\frac{n}{2}\Gamma(n/2) = \Gamma(n/2 + 1)$

$$C_n = \frac{\pi^{n/2}}{\Gamma(n/2 + 1)}$$

Dunque

$$\Sigma(E) = C_{3N} \left( \frac{V}{h^3} (2mE)^{3/2} \right)^N$$

Poiche'

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \ln C_n = \frac{n}{2} \ln \pi - \frac{n}{2} \ln \frac{n}{2} + \frac{n}{2}$$

troviamo

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

Troviamo cosi'

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{3}{2} Nk_B \frac{1}{E} \quad \text{da cui } E = \frac{3}{2} Nk_B T$$

e

$$P = T \frac{\partial S}{\partial V} = T \frac{Nk_B}{V} \quad \text{da cui } PV = Nk_B T$$

Se ora invertiamo la relazione  $S(E, T)$  per calcolare  $E(S, T)$ , troviamo

$$\frac{S(E, V)}{Nk_B} = \ln \left[ V \left( \frac{4\pi m E}{3h^2 N} \right)^{3/2} \right] + \frac{3}{2} \ln e = \ln \left[ V \left( \frac{4\pi m E e}{3h^2 N} \right)^{3/2} \right]$$

da cui

$$\left[ V \left( \frac{4\pi m E e}{3h^2 N} \right)^{3/2} \right] = e^{\frac{S(E, V)}{Nk_B}}$$

$$E(S, V, N) = \frac{h^2}{V^{2/3}} \frac{3N}{4\pi m} e^{\frac{2}{3} \left( \frac{S}{Nk_B} - \frac{3}{2} \right)}$$

e derivando

$$\frac{dE}{dS} = \frac{2}{3} \frac{1}{Nk_B} E(S, V, N)$$

Poiche'

$$\frac{dE}{dS} = T = \frac{2}{3} \frac{1}{Nk_B} E(S, V, N) \quad \rightarrow \quad E(S, V, N) = \frac{3}{2} Nk_B T$$

Sebbene tutto sembri funzionare alla perfezione, l' espressione per l' entropia mostra un problema non da poco. Non e' estensiva !

Per capire che non e' estensiva, basta guardare l'argomento del logaritmo. Dentro ci sta un termine  $E/N$  che e' intensivo, ma anche un termine  $V$  che e' invece estensivo. Per capire il problema focalizziamoci solo sul termine di volume. Se ci focalizziamo solo su  $\ln V$ , possiamo scrivere per un sistema di  $N_1$  particelle una entropia del tipo (di fatto cose se avessimo messo tutte le costanti a 1)

$$S_1 = N_1 \ln V_1$$

Se raddoppiamo il sistema, l'entropia del sistema doppio sara'

$$S_2 = 2N_1 \ln 2V_1 = 2N_1 \ln V_1 + 2N_1 \ln 2 = 2S_1 + 2N_1 \ln 2$$

che mostra chiaramente che  $S_2$  non coincide con  $2S_1$ . Se l' argomento del logaritmo fosse stato intensivo, invece non ci sarebbero stati problemi perche'

$$S_1 = N_1 \ln \frac{V_1}{N_1}$$

e raddoppiando il sistema

$$S_2 = 2N_1 \ln \frac{2V_1}{2N_1} = 2N_1 \ln \frac{V_1}{N_1} = 2S_1$$

Quindi, in qualche modo, manca un  $N$  dentro il logaritmo !

*in altre parole, quello che controlla l' entropia in un gas ideale (per atomo) non puo' essere  $V$  ma  $V/N$ .*

## 8 Il paradosso di Gibbs

Gibbs fu il primo a realizzare che il calcolo del numero di stati e dunque anche dell' entropia, per come definito fino ad ora, va corretto perche' non considera la indistinguibilita' delle particelle.

Il problema emerge chiaramente quando mescoliamo 2 gas ideali rispettivamente composti di  $N_1$  e  $N_2$  particelle originariamente alla stessa pressione ed alla stessa temperatura.

Poiche' i due gas all' inizio hanno la stessa  $T$ , ne consegue che

$$E_1 = N_1 \frac{3}{2} k_B T \quad E_2 = N_2 \frac{3}{2} k_B T \quad \rightarrow \frac{E_1}{N_1} = \frac{E_2}{N_2}$$

Poiche' hanno la stessa pressione ne consegue che

$$P = \frac{N_1}{V_1} k_B T = \frac{N_2}{V_2} k_B T \quad \rightarrow \frac{N_1}{V_1} = \frac{N_2}{V_2}$$

Vale anche

$$\frac{E}{N} = \frac{E_1 + E_2}{N_1 + N_2} = \frac{N_1 \frac{E_2}{N_2} + E_2}{N_1 + N_2} = \frac{(N_1 + N_2) \frac{E_2}{N_2}}{N_1 + N_2} = \frac{E_2}{N_2} = \frac{E_1}{N_1}$$

Iniziamo con il considerare due gas composti da atomi differenti (rossi e verdi). Prima del mescolamento l' entropia e'

$$S(E_1, V_1) + S(E_2, V_2) = N_1 k_B \ln \left[ V_1 \left( \frac{4\pi m E_1 e}{3h^2 N_1} \right)^{3/2} \right] + N_2 k_B \ln \left[ V_2 \left( \frac{4\pi m E_2 e}{3h^2 N_2} \right)^{3/2} \right]$$

mentre dopo il mescolamento l' unica cosa che e' cambiata e' che le particelle sia rosse che verdi possono esplorare l' intero volume e quindi

$$S(E_1 + E_2, V_1 + V_2) = N_1 k_B \ln \left[ V \left( \frac{4\pi m e E_1}{3h^2 N_1} \right)^{3/2} \right] + N_2 k_B \ln \left[ V \left( \frac{4\pi m e E_2}{3h^2 N_2} \right)^{3/2} \right]$$

Se moltiplichiamo per  $\frac{V_1}{V_1}$  e  $\frac{V_2}{V_2}$

$$S(E_1 + E_2, V_1 + V_2) = N_1 k_B \ln \left[ \frac{V}{V_1} V_1 \left( \frac{4\pi m e E_1}{3h^2 N_1} \right)^{3/2} \right] + N_2 k_B \ln \left[ \frac{V}{V_2} V_2 \left( \frac{4\pi m e E_2}{3h^2 N_2} \right)^{3/2} \right]$$

troviamo

$$S(E_1 + E_2, V_1 + V_2) = S(E_1, V_1) + S(E_2, V_2) + N_1 k_B \ln \left[ \frac{V}{V_1} \right] + N_2 k_B \ln \left[ \frac{V}{V_2} \right] =$$

$$S(E_1, V_1) + S(E_2, V_2) + N_1 k_B \ln \left[ \frac{N}{N_1} \right] + N_2 k_B \ln \left[ \frac{N}{N_2} \right]$$

Quindi, l' entropia dopo il mescolamento e'

$$S(E_1 + E_2, V_1 + V_2) = S(E_1, V_1) + S(E_2, V_2) + S_{mix}(N_1, N_2)$$

dove

$$S_{mix}(N_1, N_2)/k_B = N_1 \ln \frac{N}{N_1} + N_2 \ln \frac{N}{N_2} = N \ln N - N_1 \ln N_1 - N_2 \ln N_2 \quad (3)$$

che prende il nome di entropia di mixing e descrive l' aumento di entropia associato alla irreversibilita' del processo di mescolamento.

Questo risultato e' molto ragionevole se i due gas sono distinti. Effettivamente, ogni particella (sia essa rossa o verde) ha dopo il mescolamento un aumento di entropia, potendo esplorare un volume per particella maggiore.

Ma se mescoliamo due gas uguali non dovremmo aspettarci di trovare alcuna variazione di entropia. Stiamo semplicemente considerando un sistema piu' grande. E dunque, poiche' l' entropia e' estensiva, la nuova entropia deve essere esattamente la somma delle due entropie precedenti. Oppure pensate al sistema totale e pensate di inserire un setto che separa  $V$  in due parti  $V_1$  e  $V_2$ . Se le particelle sono tutte uguali, non c'e' alcuna differenza tra prima e dopo l' inserimento del setto.

Gibbs realizzo' che il problema nasceva dal fatto che nel calcolo di  $\Gamma$  non avremmo dovuto considerare come distinti due microstati la cui sola differenza e' la permutazione delle particelle identiche. Per fortuna c'e' una maniera semplice per evitare l' *overcounting*. Basta dividere la vecchia maniera di calcolare  $\Gamma$  per  $N!$  in modo da eliminare stati che differiscono solo per la permutazione delle particelle.

Da ora in poi scriveremo quindi

$$\Gamma(E) = \frac{1}{h^{3N}} \frac{1}{N!} \int dqdp \delta(H(p, q) - E)$$

(o in una delle sue formule equivalenti basate sul volume).

Con questa correzione l' entropia di un gas ideale diventa (basta sottrarre  $\ln N! = N \ln N - N$  alla formula precedentemente calcolata)

$$S(E, V) = N k_B \ln \frac{V}{N} \left[ \left( \frac{4\pi m E}{3h^2 N} \right)^{3/2} \right] + \frac{3}{2} N k_B \left( 1 + \frac{2}{3} \right)$$

Questa nuova formula per l' entropia di un gas ideale (nota come formula di Sackur-Tetrode) e' estensiva ! L' argomento del logaritmo, come dovrebbe, e' solo funzioni di variabili intensive.

Nel caso in cui avessi a che fare con due tipi di particelle dovremmo scrivere

$$\Gamma(E) = \frac{1}{h^{3N_1} h^{3N_2}} \frac{1}{N_1!} \frac{1}{N_2!} \int dq dp \delta(H(p, q) - E)$$

Se ripetiamo il calcolo per particelle di due tipi troviamo lo stesso risultato in Eq. 3. Se invece calcoliamo la stessa espressione considerando tutte particelle identiche troviamo che la variazione di entropia tra prima e dopo il mescolamento e' nulla. Infatti, prima del mescolamento l' entropia corretta e'

$$S(E_1, V_1) + S(E_2, V_2) = N_1 k_B \ln \left[ \frac{V_1}{N_1} \left( \frac{4\pi m E_1}{3h^2 N_1} \right)^{3/2} \right] + \frac{5}{2} N_1 k_B + N_2 k_B \ln \left[ \frac{V_2}{N_2} \left( \frac{4\pi m E_2}{3h^2 N_2} \right)^{3/2} \right] + \frac{5}{2} N_2 k_B$$

che, utilizzando le relazioni  $V_1/N_1 = V_2/N_2 = V/N$  e  $E_1/N_1 = E_2/N_2 = E/N$ , diviene

$$S(E_1, V_1) + S(E_2, V_2) = N \ln \left[ \frac{V}{N} \left( \frac{4\pi m E}{3h^2 N} \right)^{3/2} \right] + \frac{5}{2} N k_B = S(E_1 + E_2, V_1 + V_2)$$

cioe' esattamente uguale alla entropia del sistema calcolato dopo il miscelamento.

## 8.1 Esercizi microcanonico

Calcolare l' entropia di un sistema di M oscillatori armonici unidimensionali distinguibili indipendenti, cioe' di particelle con

$$H(p_i, q_i) = \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega_i^2 q_i^2$$

Formalmente possiamo scrivere

$$\Gamma(E) = \frac{1}{h^M} \int dq^M dp^M \delta[H(p^M, q^M) - E]$$

se facciamo un cambio di variabili

$$\tilde{p}_i = \frac{p_i}{\sqrt{2m}} \quad \tilde{q}_i = \sqrt{\frac{m\omega_i^2}{2}} q_i \quad d\tilde{p}_i d\tilde{q}_i = \frac{1}{2} \omega_i dq_i dp_i$$

$$H(\tilde{p}^M, \tilde{q}^M) = \sum_{i=1}^M (\tilde{p}_i^2 + \tilde{q}_i^2)$$

$$\Gamma(E) = \prod_{i=1}^M \frac{2}{h\omega_i} \int_{H=E} d\tilde{q}^M d\tilde{p}^M \delta[H(\tilde{p}^M, \tilde{q}^M) - E]$$

Se usiamo la formula del volume, possiamo scrivere (ricordando che abbiamo una iper-sfera di  $2M$  direzioni ( $M$  nei momenti e  $M$  nelle coordinate))

$$\Sigma(E) = \prod_{i=1}^M \frac{2}{h\omega_i} \int_{H < E} d\tilde{q}^M d\tilde{p}^M = \prod_{i=1}^M \frac{2}{h\omega_i} C_{2M} (\sqrt{E})^{2M} =$$

e ricordando che

$$C_{2M} = \frac{\pi^M}{\Gamma(M+1)} = \frac{\pi^M}{M!}$$

$$\Sigma(E) = \prod_{i=1}^M \frac{1}{h\omega_i} \frac{(2\pi)^M}{M!} E^M = \prod_{i=1}^M \frac{1}{h\omega_i} \frac{1}{M!} E^M$$

A questa  $\Sigma$  corrisponde una entropia

$$\begin{aligned} S(E, V, M)/k_B &= M \ln E - M \ln M + M + \ln \prod_{i=1}^M \frac{1}{h\omega_i} \\ &= M \left( 1 + \ln \frac{E}{M} - \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M \ln h\omega_i \right) \end{aligned}$$

e se tutte le frequenze sono uguali

$$S(E, V, M)/k_B = M \left( 1 + \ln \frac{E}{M} - \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M \ln h\omega_i \right)$$

Da qui possiamo calcolare  $T$  utilizzando

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T}$$

e poiché

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{Mk_B}{E}$$

troviamo, consistente con l'equipartizione dell' energia,

$$E = Mk_B T$$

Discutere i modi normali come insieme di oscillatori indipendenti

Discutere i calori specifici e il fatto che  $C_v$  non va a zero a  $T=0$

Alternativamente potremmo pensare il sistema come due sistemi indipendenti, uno costituito dai momenti ed uno dalle coordinate spaziali, uno con energia  $E_p$  ed uno con energia  $E_q$ , tali che  $E_p + E_q = E$ . Potremmo imporre la stessa  $T$  per fissare i valori di  $E_p$  ed  $E_q$ . Facendo così potremmo calcolare l'entropia come volume di una ipersfera sia nei momenti che nelle coordinate e poi farne il prodotto. Per semplicità assumiamo tutte le frequenze uguali.

Il volume della ipersfera nei momenti è uguale a quello del gas ideale (ricordandoci di dover aggiungere  $\frac{1}{h^M}$  alla fine)

$$C_n = \frac{\pi^{n/2}}{\Gamma(n/2 + 1)} = \frac{\pi^{n/2}}{\frac{n!}{2!}}$$

$$\Sigma_P(E_p) = C_M \left( (2mE_p)^{1/2} \right)^M \quad \frac{S_p}{k_B} = \ln \Sigma_P(E_p)$$

Analogamente per le coordinate

$$\Sigma_P(E_q) = C_M \left( \left( \frac{2E_q}{\omega^2 m} \right)^{1/2} \right)^M \quad \frac{S_q}{k_B} = \ln \Sigma_P(E_q)$$

e

$$\Sigma(E) = \frac{\Sigma_P(E_p)\Sigma_P(E_q)}{h^M} \quad \frac{S}{k_B} = \frac{S_p}{k_B} + \frac{S_q}{k_B}$$

Troviamo così

$$\frac{dS_P(E_p)/k_B}{dE_p} = \frac{1}{k_B T} = \frac{1}{2} \frac{M}{E_p}$$

e analogamente

$$\frac{dS_P(E_q)/k_B}{dE_q} = \frac{1}{k_B T} = \frac{1}{2} \frac{M}{E_q}$$

da cui vediamo che, essendo  $T$  la stessa, che

$$E_p = E_q = \frac{1}{2} M k_B T$$

ritrovando per la  $E$  totale lo stesso valore

$$E = E_p + E_q = M k_B T$$

Possiamo ora verificare che  $S$  e' identica (e rimettendo  $\frac{1}{h^M}$ )

$$\begin{aligned}\frac{S_p + S_q}{k_B} &= \ln \frac{1}{h^M} + \ln C_M^2 + \ln \left( (2mE_p)^{1/2} \right)^M + \ln \left( \left( \frac{2E_q}{\omega^2 m} \right)^{1/2} \right)^M \\ &= 2 \left[ \frac{M}{2} \ln \pi - \frac{M}{2} \ln \frac{M}{2} + \frac{M}{2} \right] + M \ln \left( (2mE_p)^{1/2} \frac{2E_q}{h\omega^2 m} \right)^{1/2}\end{aligned}$$

e sostituendo  $2E_p = 2E_q = Mk_B T$

$$= M + M \ln \left[ \pi \frac{2}{M} Mk_B T \frac{1}{h\omega} \right] = M \left( 1 + \ln \left[ \frac{k_B T}{h\omega} \right] \right)$$

## 9 Quando si fa statistica di stati non $(p^{3N} q^{3N})$ : Sistema a due livelli

Fino ad ora abbiamo scelto di lavorare nello spazio delle fasi  $p^{3N} q^{3N}$ , definendo i microstati come punti in tale spazio. Pero' spesso e' necessario definire i microstati utilizzando altri spazi. Un esempio tipico e' un sistema a due livelli E' un esempio interessante proprio perche' ci fa vedere come generalizzare lo spazio  $\Gamma$  quando le proprieta' delle particelle non sono individuate da coordinate e momenti.

I sistemi a due livelli sono una importante idealizzazione. Li ri-incontrerete in molti campi della fisica, nella meccanica quantistica, nelle proprieta' termiche dei vetri fino alla computazione quantistica.

Consideriamo un sistema formato da due livelli di energia a cui associamo per comodita' i valori  $e = 0$  e  $e = \epsilon$ . Consideriamo di avere  $N$  particelle che possono scegliere di stare sul livello  $e = 0$  o sul livello  $e = \epsilon$ . Se chiamiamo  $E$  l' energia del sistema, questo vuol dire che ci sono  $n = E/\epsilon$  particelle nel livello  $e = \epsilon$  e  $N - n$  particelle nel livello  $e = 0$ .

Il numero di stati del sistema corrispondera' al numero di modi in cui possiamo selezionare  $n$  particelle su  $N$ ,

$$\Gamma_n = \frac{N!}{(N-n)!n!}$$

$$\frac{S}{k_B} = N \ln N - n \ln n - (N-n) \ln(N-n)$$

Per trovare la temperatura del sistema, ricordiamo che  $E = n\epsilon$  e dunque

$$\frac{dS}{dE} = \frac{1}{\epsilon} \frac{dS}{dn} = \frac{1}{T}$$

da cui

$$\frac{dS}{dn} = -\ln n - 1 + \ln(N - n) + 1 = \ln \frac{N - n}{n}$$

$$\frac{\epsilon}{k_B T} = \ln \frac{N - n}{n}$$

da cui

$$n = N_0 e^{-\beta \epsilon}$$

do abbiamo chiamato  $N_0 = N - n$  Troviamo così che il numero di atomi nel livello eccitato ( $e = \epsilon$ ) è  $e^{-\beta \epsilon}$  volte quello del numero di atomi nello stato fondamentale ( $e = 0$ ). Possiamo anche risolvere per  $n$  trovando

$$n = N \frac{e^{-\beta \epsilon}}{1 + e^{-\beta \epsilon}}$$

Se vogliamo calcolare la relazione tra energia e temperatura possiamo scrivere

$$E = n\epsilon = N\epsilon \frac{e^{-\beta \epsilon}}{1 + e^{-\beta \epsilon}}$$

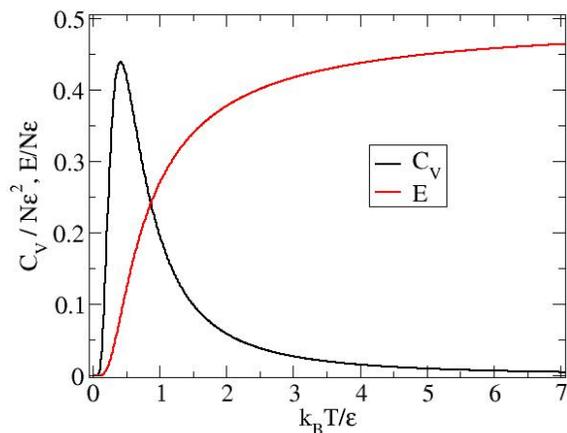
e il calore specifico (cambiando  $dT = -\frac{d\beta}{k_B \beta^2}$ )

$$C_V = \frac{dE}{dT} = -k_B \beta^2 \frac{dE}{d\beta} = -k_B \beta^2 N \epsilon \frac{-\epsilon e^{-\beta \epsilon} (1 + e^{-\beta \epsilon}) + \epsilon e^{-\beta \epsilon} e^{-\beta \epsilon}}{(1 + e^{-\beta \epsilon})^2} = k_B \epsilon^2 N \frac{\beta^2 e^{-\beta \epsilon}}{(1 + e^{-\beta \epsilon})^2} =$$

Il grafico di questa funzione (Fig. 2) mostra la presenza di un picco intorno a  $\beta \epsilon \approx 0.41$ , in corrispondenza con il punto di flesso dell'energia

Concludiamo guardando il grafico di  $S(E)$  (o  $S(n)$ )

Ricordando che  $dS/dE$  è l'inverso della temperatura, vediamo che a  $T$  nulla il sistema sta nello stato fondamentale ( $n = 0$ ), poi progressivamente  $n$  cresce fino a raggiungere il valore  $n = N/2$  a  $T = \infty$ . Quindi, il range di valori di  $n$  possibili all'equilibrio sono compresi tra 0 e  $N/2$ . Oltre non ci sono soluzioni di equilibrio. Ma se preparassimo un campione in modo tale che al tempo iniziale esso avesse  $n > N/2$ , ci troveremmo in una situazione di non equilibrio ma alla quale potremmo associare una temperatura (transiente) negativa. In questo caso, se pensate ad un ipotetico aumento di  $n$ , si inizierebbe da  $T = 0$  per crescere fino a  $T = \infty$ , passare a  $T = -\infty$  e continuare pian piano fino a  $T = 0^-$ , che sarebbe la temperatura "più grande".



\*

Figure 1: Sistema a due livelli

## 9.1 Ulteriori considerazioni: Fluttuazione di variabili estensive

Se guardiamo un osservabile  $A$  e ci chiediamo la probabilita' di osservare un suo valore nel micro-canonic dobbiamo calcolare

$$P(a, E) = \frac{\sum_s \delta(H(s) - E) \delta(A(s) - a)}{\Gamma(E)} = \frac{\Gamma(E, a)}{\Gamma(E)} = \frac{e^{S(E, a)/k_B}}{e^{S(E)/k_B}}$$

dove  $\Gamma(E, a)$  e' la somma di tutti gli stati che simultaneamente hanno energia  $E$  ed  $A = a$ . Possiamo pensare che

$$\Gamma(E) = \int da \Gamma(E, a)$$

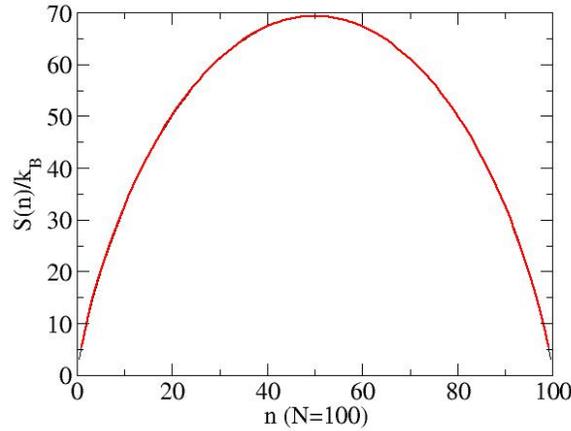
Se scriviamo  $\Gamma$  come  $e^{S/k_B}$  e l' approssimazione di punto sella abbiamo

$$\Gamma(E) = \int da \Gamma(E, a) = \int da e^{S(E, a)/k_B} = e^{S(E, \bar{a})/k_B} \sqrt{2\pi(S(E, a)''|_{\bar{a}}/k_B)^{-1}}$$

dove  $\bar{a}$  e' il valore di  $a$  che maggiormente contribuisce all' integrale.

Analogamente se espandiamo intorno ad  $\bar{a}$

$$S(E, a) = S(E, \bar{a}) + \frac{1}{2} \frac{d^2 S(E, a)}{da^2} \Big|_{\bar{a}} (a - \bar{a})^2 + \dots$$



\*

Figure 2:  $S(n)/k_B = N \ln N - n \ln n - (N - n) \ln(N - n)$  nel sistema a due livelli (per  $N = 100$ )

Da qui troviamo

$$P(a, E) = \frac{1}{\sqrt{2\pi \left( \frac{d^2 S(E, a)/k_B}{da^2} \Big|_{\bar{a}} \right)^{-1}}} e^{\frac{1}{2} \frac{d^2 S(E, a)/k_B}{da^2} \Big|_{\bar{a}} (a - \bar{a})^2}$$

Quindi gli osservabili macroscopici, associati a quantità **estensive** per le quali vale l'approssimazione alla base del punto sella, generano distribuzioni gaussiane degli osservabili.

## 9.2 Probabilità di trovare la particella 1 in $x$ in un gas ideale

Se ci chiedessimo quale è la (densità di) probabilità di trovare la particella 1 (distinguibile) con coordinata  $x_1 = x$ , in un gas ideale quale sarebbe la nostra risposta intuitiva? Diremmo, che la presenza degli altri  $N - 1$  atomi è del tutto irrilevante (così come le direzioni  $y$  e  $z$  per l'atomo 1). Ci focalizzeremmo solo sul problema unidimensionale di una particella che può assumere tutti i valori tra 0 e  $L$  ( $L$  è il lato della scatola che contiene il gas ideale). Poiché tutte le coordinate sono ugualmente equiprobabili, la probabilità non può che essere costante. Dunque  $P(x_1 = x) = A$  (dove  $A$  è la costante). Poi potremmo

richiedere che la probabilità sia propriamente normalizzata e scrivere

$$\int_0^L P(x_1 = x) dx = 1 \quad \rightarrow \quad A = \frac{1}{L}$$

che fornisce la risposta esatta.

Per allenarci, vediamo come calcolare la probabilità di un osservabile microscopico, per esempio la (densità di) probabilità di osservare la particella 1 nel punto  $x$  in un gas ideale, in modo formale nell'insieme microcanonico.

$$P(x_1 = x) = \frac{1}{\Gamma(E)} \int dx_1 dy_1 dz_1 dq^{N-1} dp^N \delta(H - E) \delta(x_1 - x)$$

Poiché nel gas ideale  $H = H(p)$ , possiamo separare gli integrali spaziali da quelli sui momenti sia nel numeratore che nel denominatore

$$P(x_1 = x) = \frac{V^{N-1}}{V^N \int dp^N \delta(H - E)} \int dx_1 dy_1 dz_1 \delta(x_1 - x) \int dp^N \delta(H - E) =$$

e semplificando i termini uguali, dopo aver sostituito  $\int dx_1 \delta(x_1 - x) = 1$

$$P(x_1 = x) = \frac{L^2}{L^3} = \frac{1}{L}$$

### 9.3 Probabilità di trovare la particella 1 con momento $p$ in un gas ideale

Ripetiamo lo stesso calcolo, ma questa volta per  $p_{1x} = p$ . Questa volta, non possiamo stimare la probabilità richiesta come abbiamo fatto per la posizione con argomenti semplici, visto che questa volta la variabile  $p_{1x}$  entra nella Hamiltoniana del sistema e dunque, il suo valore condiziona l'energia che le altre  $N - 1$  particelle hanno. Occorre dunque seguire la strada formale !

$$P(p_{1x} = p) = \frac{1}{\Gamma(E)} \int dp_{x1} dp_{y1} dp_{z1} dp^{N-1} dq^N \delta(H - E) \delta(p_{1x} - p)$$

e semplificando

$$P(p_{1x} = p) = \frac{\int dp_{1x} dp_{1y} dp_{1z} dp^{N-1} \delta(H - E) \delta(p_{1x} - p)}{\int dp^N \delta(H - E)}$$

Se adesso integriamo su  $p_{1x}$

$$\int dp_{1x} \delta(p_{1x} - p) \delta\left(\sum_i \frac{p_i^2}{2m} - E\right) =$$

$$\delta\left(\frac{p^2}{2m} + \frac{p_{1y}^2}{2m} + \frac{p_{1z}^2}{2m} + \sum_{i=2}^{N-1} \frac{p_i^2}{2m} - E\right)$$

$$P(p_{1x} = p) = \frac{\int dp_{1y} dp_{1z} dp^{N-1} \delta\left(\frac{p^2}{2m} + \frac{p_{1y}^2}{2m} + \frac{p_{1z}^2}{2m} + \sum_{i=2}^{N-1} \frac{p_i^2}{2m} - E\right)}{\int dp^N \delta(H - E)}$$

quindi il rapporto tra i volumi di 2 iper sfere, di dimensioni  $3N - 1$  e  $3N$  rispettivamente e con raggi  $\sqrt{2mE - p^2}$  e  $\sqrt{2mE}$

Dunque

$$P(p_{1x} = p) = \frac{C_{3N-1} [2mE - p^2]^{(3N-1)/2}}{C_{3N} (2mE)^{3N/2}}$$

dove ricordiamo

$$C_n = \frac{\pi^{n/2}}{\Gamma(n/2 + 1)} = \frac{\pi^{n/2}}{\frac{n!}{2!}}$$

e dunque (controllando su Mathematica che  $\lim_{x \rightarrow \infty} \frac{\Gamma(x+1)}{\Gamma(x+1/2)} = \sqrt{x}$ )

$$\frac{C_{n-1}}{C_n} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{\Gamma(n/2 + 1)}{\Gamma(n/2 + 1/2)} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{(n/2)!}{[(n-1)/2]!} \approx \frac{\sqrt{n/2}}{\sqrt{\pi}}$$

Se espandiamo il numeratore, ricordando che  $p^2/2m$  e' l'energia cinetica di una particella e dunque molto minore della energia cinetica dell' intero gas, possiamo scrivere

$$2mE - p^2 = 2mE \left(1 - \frac{p^2}{2mE}\right) \approx 2mE e^{-\frac{p^2}{2mE}}$$

e sostituire in  $P(p_{1x} = p)$  trovando

$$P(p_{1x} = p) = \frac{C_{3N-1}}{C_{3N}} \frac{1}{\sqrt{2mE}} e^{-\frac{3N-1}{2} \frac{p^2}{2mE}} \approx \frac{C_{3N-1}}{C_{3N}} \frac{1}{\sqrt{2mE}} e^{-\frac{3N}{2} \frac{p^2}{2mE}} = \frac{C_{3N-1}}{C_{3N}} \frac{1}{\sqrt{2mE}} e^{-\frac{p^2}{2mk_B T}}$$

dove abbiamo fatto uso della relazione  $E = \frac{3}{2} N k_B T$ . Questa distribuzione prende il nome di Maxwell-Boltzmann.