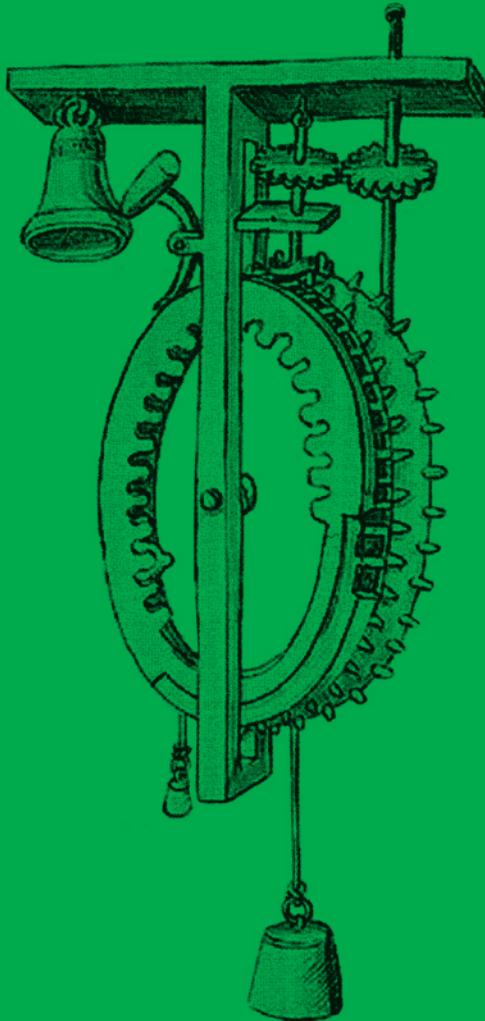


# Introduzione alla meccanica statistica

Un approccio assiomatico  
elementare

UNICA<sub>press</sub>/didattica

Dario Narducci



Questo libro si propone di presentare i fondamenti della meccanica statistica agli studenti delle lauree magistrali con un approccio assiomatico e rigoroso senza tuttavia eccedere nel formalismo matematico. Il risultato è un onorevole compromesso tra la necessità di contenere il carico didattico entro limiti accettabili pur preservando il rigore metodologico che deve caratterizzare l'insegnamento di qualsiasi disciplina scientifica; e l'esigenza di garantire istanze applicative della teoria sufficienti per apprezzarne la rilevanza e le potenzialità predittive pratiche.

A Benedetta – caos e calore



UNICApres/didattica



# Introduzione alla meccanica statistica

## Un approccio assiomatico elementare

Dario Narducci



Cagliari

UNICApress

2020

L'immagine di copertina rappresenta un orologio meccanico pre-leonardesco attribuito a Mariano Danniello Vanni, detto «il Taccola» (1381- ca. 1453), e a Francesco di Giorgio Martini (1439-1501). È tratta dal manoscritto *Disegni d'ingegneria civile e militare*, Firenze, Biblioteca Nazionale Centrale, Palatino 767, p. 43. L'autorizzazione alla riproduzione, incedibile e intrasferibile, è stata concessa in via non esclusiva e per una sola volta dal Ministero per i beni e le attività culturali e per il turismo / Biblioteca Nazionale Centrale di Firenze.

© Dario Narducci

Licenza CC-BY-ND 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by-nd/4.0/>)

Questo volume è pubblicato con il contributo di UNICApres.

Cagliari, UNICApres, 2020 (<http://unicapres.unica.it>)

ISBN 9788833120140

e-ISBN 9788833120157

doi 10.13125/unicapres.978-88-3312-015-7

# Prefazione

L'insegnamento delle materie scientifiche nelle università italiane ha subito profondi cambiamenti con l'introduzione della riforma dell'autonomia didattica degli atenei del 1999 e con la conseguente introduzione del credito formativo universitario (CFU) che, presentato come uno strumento di misura del carico didattico, ha costretto i corsi di laurea ad una significativa contrazione del numero di ore di lezione erogabili, generando la necessità di una accurata selezione degli argomenti indispensabili da proporre nei corsi. Così, un insegnamento di meccanica statistica, che nei vecchi corsi di laurea a ciclo unico impegnava una intera annualità, oggi viene compresso in un semestre – o in frazioni di esso. Questo ha spesso indotto se non costretto molti docenti ad una semplificazione dei contenuti, riducendo pesantemente le esemplificazioni proponibili e anche, spesso, rinunciando al rigore deduttivo che molte discipline potrebbero richiedere.

Quando, ormai più di dieci anni fa, mi furono affidati quattro crediti (32 ore di lezione) per presentare i fondamenti della meccanica statistica agli studenti della laurea magistrale in chimica mi chiesi se fosse lecito e appropriato presentare loro una disciplina così stimolante, complessa e problematica sorvolando, come fanno libri oggi molto celebrati, sugli aspetti di base della meccanica statistica e sulla sua complessa connessione con la termodinamica macroscopica – per riservare il massimo tempo possibile alle sue applicazioni ed esemplificazioni. Questo breve testo, che raccoglie gli argomenti coperti nei quattro CFU riservati ai miei studenti per imparare qualche rudimento di meccanica statistica, è la risposta a quella domanda.

Nelle sue intenzioni, questo libro cerca di trovare un compromesso onorevole tra la necessità di mantenere il carico didattico dell'insegnamento proporzionato alle ore di lezione impartite, senza rimandare allo studio personale alcuna parte della materia; di preservare il rigore meto-

dologico che deve caratterizzare l'insegnamento di qualsiasi disciplina scientifica; e di garantire un insieme minimo di istanze applicative della teoria sufficienti per apprezzare la rilevanza e le potenzialità predittive pratiche della teoria stessa.

Il libro muove quindi da una presentazione elementare ma ragionevolmente completa dei principi della statistica descrittiva e del calcolo probabilistico, che non sono parte abituale del bagaglio culturale degli studenti di chimica. Dopo una rapidissima (e ovviamente minimale ed incompleta) illustrazione dei principi della meccanica razionale nel formalismo hamiltoniano lo studente viene condotto ad analizzare la *ratio* che sottostà alla scelta dello strumento statistico per costruire una teoria microscopica dei sistemi a molte particelle. Nel fare ciò risulta essenziale porre enfasi sulla necessità di mantenere ben separati i concetti (assunti come già noti allo studente) della termodinamica da quelli della meccanica statistica. Ciò genera la necessità di dare definizioni specifiche di concetti come quello di equilibrio, che viene introdotto in connessione con il principio di uguale probabilità a priori. La dimostrazione dell'equivalenza funzionale tra le due definizioni di equilibrio (in termodinamica e in meccanica statistica) consegue dalle dimostrazioni del teorema di Liouville e del teorema H, che sono affrontate in maniera rigorosa. In modo analogo viene quindi dimostrata la possibilità di introdurre grandezze che rappresentino l'equivalente statistico della temperatura e dell'entropia termodinamiche. Su queste basi è facile mostrare come i quattro principi della termodinamica macroscopica si trasformino in *teoremi* della meccanica statistica.

Stabilite le basi della teoria, essa viene quindi declinata su una serie di sistemi notevoli (insiemi microcanonici, canonici e grancanonici) per poi essere specificamente applicata allo studio dei gas (classici e quantistici) debolmente interagenti. Al di là dello specifico interesse dei sistemi, l'analisi costituisce anche un'utile occasione per analizzare i limiti della meccanica classica nella descrizione di sistemi a molte particelle.

Il libro è corredato da un apparato di appendici abbastanza esteso che include un breve richiamo ai concetti di base della termodinamica macroscopica e alcuni strumenti di calcolo non necessariamente noti allo studente. Ogni capitolo termina inoltre con una breve bibliografia ragionata che offre spunti di ulteriore approfondimento; e con un *punto di verifica* che consente allo studente una autovalutazione della propria

comprensione degli argomenti coperti in ogni capitolo man mano che procede nello studio.

Come già osservato, la scelta di fornire un testo snello, idoneo a supportare insegnamenti contratti su poche ore di lezioni, ha costretto a ridurre in modo significativo il corredo di applicazioni ed esemplificazioni della meccanica statistica. Tra queste sono comprese il paramagnetismo (§ 6.2.1), la distribuzione maxwelliana delle velocità atomiche nei gas diluiti (§ 6.2.2) e il calore specifico elettronico nei metalli (§ 8.5.1) oltre, ovviamente, ai già menzionati gas classici e quantistici debolmente interagenti. Alcuni ulteriori esempi sono suggeriti nei *punti di verifica*. Tuttavia, nella logica di rendere il volume uno strumento aperto, l'autore si rende disponibile ad integrare il repertorio applicativo sulla scorta delle interazioni che, utilizzando il sito web *companion* <http://open.elearning.unimib.it/introMS>, verranno stabilite con le sedi che vorranno adottare il volume. Questo consentirà anche di declinare la selezione delle esemplificazioni sulla base delle priorità locali, assai diversificate nel ricco panorama dell'offerta formativa universitaria nazionale.

Ad evitare equivoci, la materia oggetto di questo libro è ciò che la tradizione anglosassone usa definire *thermal physics*. L'organizzazione degli argomenti di questo testo richiama quindi largamente lo schema organizzativo generale di testi classici quali ad esempio l'ottimo Reif, F. *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics*, New York, Mcgraw Hill Higher Education, (1965); Long Grove, Waveland Press, (2009). Di conseguenza, questo libro non pretende di soddisfare le necessità didattiche di un corso di meccanica statistica *stricto sensu* per studenti della laurea magistrale di fisica. È invece utilizzabile, oltre che per i corsi di laurea (triennali e magistrali) in chimica, anche per le lauree in scienza dei materiali e in ingegneria, con eventuali minime integrazioni; e come testo di supporto nei corsi di base di fisica dello stato solido delle lauree triennali di fisica.

## Note per lo studente

La scelta di pubblicare questo testo in *open access* non è solo legata alla personale scelta di rinunciare ai vantaggi economici derivanti da schemi di pubblicazione tradizionali a favore di una distribuzione digitale e gratuita del testo. Essa è anche (e direi soprattutto) connessa con i

vantaggi della flessibilità concessa dall'editoria digitale di rivedere e integrare il testo in rapporto all'interazione che autore e lettore/studente realizzano nell'uso del materiale fornito. Questo libro è dunque «materia viva», che può e deve crescere, svilupparsi e migliorare attraverso l'interazione con i suoi fruitori. A questo scopo il *file*, che può essere liberamente scaricato dal sito UniCaPress (o richiesto a stampa secondo le procedure indicate dall'Editore), è affiancato da un sito *companion*, <http://open.elearning.unimib.it/introMS>, su cui lo studente è fortemente invitato a registrarsi. La registrazione (gratuita) dà accesso alla risoluzione delle domande presentate nei *punti di verifica* che concludono ogni capitolo e consente anche di inviare all'autore domande sugli argomenti oggetto del testo, suggerimenti relativi ad approfondimenti della materia coperta dal libro e segnalazioni di eventuali errori o imprecisioni (sempre possibili, nonostante lo sforzo decennale di emendarli) presenti nel volume.

## Note per il docente

I colleghi e le colleghe che desiderassero adottare questo volume come libro di testo (o come strumento formativo sussidiario) per i loro corsi sono invitati a segnalarlo registrandosi gratuitamente sul sito <http://open.elearning.unimib.it/introMS>. La registrazione sarà utile all'Editore e all'autore per valutare l'impatto del testo, motivandone eventuali prossime edizioni; ma sarà anche utile al docente che troverà sul sito materiale utile per l'erogazione del corso. In particolare, sono resi disponibili al docente le *slide* del corso, in vari formati – per la stampa come trasparenze in orientazione *portrait* e per la proiezione in orientazione *landscape* (a schermo intero e a mezzo schermo). Inoltre, nella logica di rendere il testo dinamico, il sito *companion* offre ai docenti uno spazio di interazione con l'autore che, come già detto, è interessato e disponibile alla produzione di nuovo materiale finalizzato alla ulteriore integrazione esemplificativa dei contenuti dell'insegnamento sulla scorta delle indicazioni che verranno dalle sedi che adotteranno questo volume come libro di testo principale o sussidiario. Il materiale didattico aggiuntivo per l'integrazione del corso sarà reso disponibile sia come *file* PDF da distribuire agli studenti usando i siti locali di *e-learning* sia come *slide* da proiettare.

L'autore desidera ringraziare Benedetta Valtorta per il paziente supporto fornito nella scelta dell'immagine di copertina; e gli anonimi revisori per i miglioramenti suggeriti e per alcuni ulteriori spunti bibliografici di approfondimento.

Milano, maggio 2020

Dario Narducci  
Università di Milano Bicocca



# Indice

<b>1</b>	<b>Introduzione</b>	<b>1</b>
1.1	La natura del problema . . . . .	1
1.2	Definizioni . . . . .	4
<b>2</b>	<b>Elementi di statistica descrittiva</b>	<b>7</b>
2.1	Premessa . . . . .	7
2.2	Probabilità e determinismo . . . . .	8
2.3	Il problema del random walk . . . . .	12
2.4	Teorema del limite centrale . . . . .	19
2.5	Concetti complementari . . . . .	23
2.5.1	Distribuzioni continue di probabilità . . . . .	23
2.5.2	Distribuzioni di probabilità dipendenti da più variabili . . . . .	24
2.6	Punto di verifica . . . . .	26
2.7	Spunti di approfondimento . . . . .	26
<b>3</b>	<b>Elementi di meccanica razionale</b>	<b>29</b>
3.1	Meccanica newtoniana e meccanica hamiltoniana . . . . .	29
3.2	Esempi di risoluzione dell'equazione di Hamilton . . . . .	31
3.3	Punto di verifica . . . . .	33
3.4	Spunti di approfondimento . . . . .	33
<b>4</b>	<b>Fondamenti di meccanica statistica</b>	<b>35</b>
4.1	Spazio delle fasi e postulato fondamentale . . . . .	35
4.2	La condizione di equilibrio . . . . .	39
4.2.1	Teorema di Liouville . . . . .	40
4.2.2	Teorema H . . . . .	43
4.3	Processi quasi-statici . . . . .	46

4.4	Punto di verifica . . . . .	47
4.5	Spunti di approfondimento . . . . .	48
<b>5</b>	<b>Equivalenti meccanico-statistici</b>	<b>51</b>
5.1	Densità degli stati . . . . .	51
5.2	Temperatura e entropia . . . . .	53
5.2.1	Considerazioni preliminari . . . . .	53
5.2.2	Equivalente meccanico-statistico della temperatura	58
5.2.3	Equivalente meccanico-statistico dell'entropia . .	60
5.2.4	Comportamento dell'entropia nel limite di tem- peratura nulla . . . . .	62
5.3	Commenti conclusivi . . . . .	63
5.4	Punto di verifica . . . . .	64
5.5	Spunti di approfondimento . . . . .	65
<b>6</b>	<b>Sistemi notevoli</b>	<b>67</b>
6.1	Sistemi isolati e chiusi . . . . .	68
6.1.1	Sistemi isolati . . . . .	68
6.1.2	Sistemi chiusi . . . . .	68
6.2	Applicazioni notevoli della distribuzione canonica . . . .	70
6.2.1	Paramagnetismo . . . . .	70
6.2.2	Distribuzione di Maxwell . . . . .	72
6.2.3	Campi gravitazionali . . . . .	75
6.3	La funzione di partizione . . . . .	75
6.4	Proprietà formali della funzione di partizione . . . . .	79
6.5	Cenni ai sistemi aperti . . . . .	80
6.6	Punto di verifica . . . . .	83
6.7	Spunti di approfondimento . . . . .	84
<b>7</b>	<b>Gas classico debolmente interagente</b>	<b>85</b>
7.1	Il gas monoatomico debolmente interagente . . . . .	86
7.1.1	Il Modello . . . . .	86
7.1.2	Confronto con il modello termodinamico del gas perfetto . . . . .	89
7.1.3	Il Paradosso di Gibbs . . . . .	91
7.2	Teorema di equipartizione dell'energia . . . . .	94
7.3	Punto di verifica . . . . .	96
7.4	Spunti di approfondimento . . . . .	97

<b>8</b>	<b>Gas quantistici non-interagenti</b>	<b>99</b>
8.1	Richiami di meccanica quantistica . . . . .	99
8.2	Formulazione del problema statistico . . . . .	101
8.2.1	Il modello . . . . .	101
8.2.2	Gas di fotoni . . . . .	102
8.2.3	Gas di bosoni . . . . .	104
8.2.4	Gas di fermioni . . . . .	106
8.3	Statistiche quantistiche . . . . .	107
8.3.1	Gas di fotoni . . . . .	107
8.3.2	Gas di bosoni . . . . .	108
8.3.3	Gas di fermioni . . . . .	108
8.4	Gas quantistico debolmente interagente nel limite classico	109
8.5	Applicazioni a sistemi reali . . . . .	112
8.5.1	Calore specifico di un gas di elettroni . . . . .	112
8.5.2	Comportamento dell'entropia nel limite di temperatura nulla . . . . .	115
8.6	Punto di verifica . . . . .	118
8.7	Spunti di approfondimento . . . . .	118
	<b>APPENDICI</b>	<b>119</b>
<b>A</b>	<b>Richiami di termodinamica</b>	<b>119</b>
A.1	Definizioni . . . . .	119
A.2	Il principio zeroesimo della termodinamica . . . . .	120
A.3	Il primo principio della termodinamica . . . . .	121
A.4	Il secondo principio della termodinamica . . . . .	122
A.4.1	Enunciati del secondo principio . . . . .	123
A.4.2	Criterio generale di equilibrio e lavoro massimo . . . . .	127
A.5	I potenziali ausiliari . . . . .	128
A.5.1	Definizioni e uso . . . . .	128
A.5.2	Il potenziale chimico . . . . .	129
A.5.3	Criteri di equilibrio . . . . .	130
A.5.4	Equazioni di Gibbs-Helmholtz e relazioni di Maxwell . . . . .	131
A.5.5	Grandezze termodinamiche misurabili . . . . .	132
A.5.6	Stati di riferimento . . . . .	133
A.6	Punto di verifica . . . . .	133
A.7	Spunti di approfondimento . . . . .	134

<b>B</b>	<b>Formule notevoli</b>	<b>135</b>
B.1	Permutazioni . . . . .	135
B.2	Commutazioni . . . . .	136
B.3	Integrali di Boltzmann . . . . .	136
B.4	Formula di Stirling . . . . .	138
B.5	Derivate totali e parziali di funzioni a più variabili . . . . .	139
<b>C</b>	<b>Densità degli stati in un gas di elettroni</b>	<b>141</b>

# Capitolo 1

## Introduzione

*In questo breve capitolo saranno discussi oggetto ed obiettivi della meccanica statistica. In particolare sarà illustrata la ragione per la quale l'approccio statistico costituisce una metodologia appropriata per ridurre i descrittori dello stato di un sistema ad  $N$  particelle da  $6N$  (che sono quelli necessari in una descrizione meccanica deterministica) ai quattro utilizzati dalla termodinamica macroscopica.*

### 1.1 La natura del problema

La meccanica statistica ha il duplice obiettivo (a) di stabilire una correlazione tra la descrizione macroscopica del mondo fisico così come propostaci dalla termodinamica, e la descrizione microscopica dei sistemi a molte particelle ottenibile utilizzando gli strumenti della meccanica quantistica (e, in alcuni casi, della meccanica classica); e (b) di consentire di ricavare le grandezze tipiche della termodinamica classica a partire da informazioni (sperimentali o computazionali) relative alla struttura atomica della materia.

I due obiettivi sono ovviamente strettamente correlati tra di loro. Per questo, in prima battuta, focalizzeremo la nostra attenzione sul primo dei due che, da tutti punti di vista, è anche quello più fondamentale.

L'analisi del comportamento di un sistema ad  $N$  particelle può essere condotta, in linea di principio, impiegando gli strumenti della meccanica. Per semplicità supponiamo che il sistema si comporti con un sistema classico e che quindi sia possibile scrivere le equazioni del moto che descrivono le  $N$  particelle come

$$\mathbf{F}_i = m_i \mathbf{a}_i \quad \forall i \in [1, N] \quad (1.1)$$

Nel caso, particolarmente semplice,  $N = 1$  la risoluzione del problema è banale. Così pure essa resta banale nel caso in cui le  $N$  particelle non siano fra di loro interagenti, trattandosi di risolvere  $3N$  equazioni tra loro indipendenti. Tuttavia nei sistemi fisici reali le particelle sono fra di loro interagenti, e la risoluzione del problema imporrebbe la risoluzione di un sistema di equazioni differenziali a  $6N$  variabili della forma generale:

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{F}_i(\mathbf{r}_j, \mathbf{v}_j, t) = m_i \mathbf{a}_i \\ \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = \mathbf{a}_i \\ \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \mathbf{v}_i \end{array} \right. \quad (1.2)$$

Tale sistema può essere ovviamente risolto in linea di principio ma non in linea di fatto. Questo tuttavia non è un problema sul piano concettuale, dato che è sempre pensabile di poter disporre di un sistema di calcolo in grado di analizzare un problema di questa complessità. Il punto di fondo è che la soluzione di questo complesso sistema di equazioni fornirebbe una descrizione del sistema inutilmente dettagliata – e, nella sostanza, inutilizzabile. In termini termodinamici, infatti, la descrizione di un sistema macroscopico richiede un numero molto più ridotto di variabili. Una delle questioni cui la meccanica statistica risponde è di comprendere come sia possibile riassumere le informazioni contenute in  $6N$  grandezze scalari (quali sono quelle che otterremo con un approccio deterministico) nelle poche (in generale quattro) grandezze termodinamiche che in realtà descrivono il sistema in maniera sostanzialmente completa (tipicamente: pressione, volume, temperatura e numero di moli).

Da un punto di vista di dettaglio, questo corrisponde a dare risposta ad alcune altre domande non banali. La prima di queste è che, come noto, la meccanica del punto è completamente reversibile rispetto all'inversione dell'asse dei tempi. Questo vuol dire che il comportamento di un sistema è simmetrico rispetto all'inversione della direzione di scorrimento del tempo. Sappiamo viceversa che, in termodinamica, pur non essendo esplicitamente introdotto il concetto di tempo, i sistemi macroscopici hanno un comportamento irreversibile, di regola: l'evoluzione *spontanea* di un sistema individua un verso sull'asse dei tempi. Una

domanda più che legittima è quindi quella di cercare di comprendere perché e come meccanica classica e termodinamica possano trovare un punto di incontro. Detto in altri termini, non possiamo non chiederci da dove nasca l'irreversibilità dei processi termodinamici.

La seconda domanda, che ha un sapore forse anche più generale, è come sia possibile giungere ad una descrizione *completa* di un sistema complesso attraverso un numero di variabili così enormemente inferiore a quelle richieste da una rappresentazione microscopica del sistema stesso. L'evidenza ricorrente in più branche delle scienze circa l'inutilità di una descrizione di dettaglio di sistemi complessi mette fortemente in discussione lo schema riduzionista convenzionale, secondo il quale una conoscenza completa della fisica a livello microscopico consente sempre una descrizione accurata e utile di un sistema macroscopico. Vedremo viceversa come una rappresentazione microscopica dei sistemi termodinamici risulti utile (utilizzabile) solo se filtrata attraverso un apparato di semplificazione (statistico, in questo caso) operante sulla scala di osservazione dei fenomeni termodinamici. In altri termini verificheremo che l'informazione fisica utile su scala macroscopica deriva da una compressione del livello di informazione (ridondante) ottenibile – in linea di principio – da un'analisi microscopica del sistema. Un secondo – e complementare – verso di questa osservazione consiste nell'evidenza che la scelta di una scala macroscopica per la descrizione di un fenomeno conduce all'emergenza di grandezze fisiche che non sono definibili su scala microscopica. Temperatura ed entropia sono due ottimi esempi, in questo senso. Anche se per entrambe queste quantità verificheremo la loro corrispondenza con grandezze meccaniche ben definite su scala microscopica (energia media e numero delle configurazioni, in prima approssimazione), non è ovviamente possibile definire né temperatura né entropia di un singolo oggetto microscopico. Una caratteristica dei sistemi a molti corpi è infatti quella di ammettere *nuovi* descrittori (macroscopici) con un forte significato fisico che emergono dalla e alla scala della descrizione prescelta<sup>1</sup>.

L'approccio che seguiremo in questo corso è un approccio assoluta-

---

<sup>1</sup>Questa interessante caratteristica della scala descrittiva non è specifica della termodinamica. In tutt'altro ambito, il concetto di specie (animale, vegetale) è definibile (con qualche difficoltà, peraltro) solo su scala sistemica, perdendo qualsiasi senso (ovviamente!) se riferito ad un singolo individuo. La banalità dell'esempio potrebbe indurre forse a riflettere circa la natura *oggettiva* delle grandezze impiegate nella rappresentazione della realtà fisica.

mente assiomatico e rigoroso. Uno degli aspetti più importanti, da un punto di vista didattico, della meccanica statistica è infatti la possibilità che essa offre allo studente di verificare come sia possibile costruire una teoria fisica a partire da un numero piccolo di assiomi – ricavando da tali assiomi per via logica (deduttiva) tutta una serie di teoremi che, come vedremo, saranno in grado di riprodurre i risultati della termodinamica classica. La meccanica statistica, in questo senso, non ha l'obiettivo di confrontarsi direttamente con il mondo fisico ma, nel nostro approccio, ha la finalità di dimostrare, a partire da una descrizione microscopica e meccanicistica di sistemi a molte particelle, le leggi e i principi della termodinamica classica, la cui aderenza al mondo fisico e la cui appropriatezza da un punto di vista delle capacità di predizione del comportamento dei sistemi reali noi daremo per scontata.

## 1.2 Definizioni

Nella costruzione di una teoria formale risulta essenziale definire in maniera esatta i termini che verranno utilizzati ed evitare di impiegare parole o espressioni il cui senso sia stato definito in altre teorie. Questo punto è particolarmente critico nel caso della meccanica statistica, dove la tentazione di utilizzare termini già definiti in termodinamica è piuttosto significativa. Da qui in avanti, pertanto, ogni qualvolta verrà introdotta una nuova parola ne verrà data una esplicita definizione, tenendo a mente che la definizione di un termine in meccanica statistica non necessariamente deve coincidere (e in generale non coinciderà) con quella data in termodinamica.

Una prima definizione è quella che si permette di distinguere tra gli ambiti di applicazione della meccanica – e quelli della meccanica statistica ovvero della termodinamica. Useremo l'aggettivo *microscopico* riferendoci a tutto ciò che ha una taglia dell'ordine delle dimensioni atomiche. Definiamo viceversa *macroscopico* la qualità di ogni sistema le cui dimensioni siano eccedenti quelle atomiche. In questo senso un sistema le cui dimensioni siano dell'ordine del micron è un sistema macroscopico.

Per sviluppare la meccanica statistica avremo inoltre bisogno dell'ausilio di due strumenti teorici:

1. Una teoria matematica in grado di riassumere informazioni complesse attraverso pochi descrittori;

2. Una o più teorie in grado di descrivere il comportamento microscopico di atomi, molecole, ecc..

L'obiettivo minimo che si pone la meccanica statistica è quello di *dimostrare* le quattro leggi fondamentali della termodinamica (il principio zero, il primo, il secondo e il terzo principio) a partire appunto dalla descrizione microscopica di sistemi di arbitraria complessità e da *un solo assioma*. Eventualmente tale teoria potrà anche fornire ulteriori informazioni sulle proprietà macroscopiche dei sistemi e perfezionare le capacità di prevederne il comportamento.

La teoria capace di ridurre il numero di descrittori di un sistema è la statistica. Per questo nel prossimo capitolo apriremo una ampia parentesi finalizzata ad introdurre i concetti fondamentali della cosiddetta statistica descrittiva. L'obiettivo di tale capitolo sarà quello di chiarire il significato predittivo di grandezze quali la media e la varianza. Nel successivo capitolo verranno brevemente richiamati alcuni concetti della meccanica razionale. L'impiego della meccanica razionale è essenziale in meccanica statistica ma, ovviamente, la meccanica razionale nel suo complesso è al di là degli obiettivi di questo corso. Di conseguenza, ci limiteremo in tale sede ad una breve illustrazione delle leggi fondamentali e ad alcuni esempi applicativi. Solo disponendo a questo punto di tutti gli strumenti concettuali necessari sarà possibile cominciare a discutere di meccanica statistica in senso pieno.



## Capitolo 2

# Elementi di statistica descrittiva

*Lo studente avrà modo di acquisire i primi rudimenti della statistica descrittiva attraverso l'analisi del classico problema del random walk, che verrà utilizzato anche per sviluppare considerazioni di carattere più generale su concetti quali probabilità e determinismo, alla base della metodologia della meccanica statistica. In conclusione verrà anche introdotto il teorema del limite centrale, che costituirà uno strumento di essenziale importanza nell'applicazione della statistica descrittiva all'analisi dei sistemi a molte particelle.*

### 2.1 Premessa

La statistica è una teoria matematica che si applica ad insiemi costituiti da un (elevato) numero di oggetti simili. Con il termine *insieme statistico* si intende quindi individuare una collezione di oggetti affini secondo una definita proprietà. Uno degli obiettivi della statistica è quello di descrivere le proprietà di un insieme attraverso un numero di descrittori minore del numero di elementi dell'insieme stesso. La statistica per esempio viene applicata nella descrizione di insiemi omogenei di oggetti ovvero nell'analisi del comportamento di popolazioni (nel senso comune del termine). Se desidero avere informazioni, ad esempio, sull'altezza caratteristica di un gruppo di 146 studenti di età compresa fra i 20 e i 25 anni, quello che mi interessa di regola non è di disporre di una lista con tutte le altezze dei singoli studenti ma di individuare una misura che ne riassume l'altezza caratteristica. In questo senso tale altezza potrebbe non essere l'altezza di alcuno degli studenti. La grandezza

che realizza questa *riduzione* dell'informazione è, come noto, la *media*. Da sola, tuttavia, la media non è sempre in grado di darci informazioni esaustive su un insieme di oggetti. In particolare, essa non ci dice nulla circa le deviazioni osservate negli elementi dell'insieme rispetto al valore tendenziale della grandezza studiata. Conseguentemente, in statistica vengono utilizzate anche altre grandezze, dette *momenti della distribuzione*, che hanno lo scopo di completare la descrizione delle proprietà godute dagli oggetti dell'insieme – tipicamente integrandola con una misura dello scarto del valore della proprietà dei singoli individui rispetto alla media stessa. Se, nel caso sopra riportato, determinassimo un'altezza media di 168 cm, questo non ci direbbe ovviamente nulla sulla omogeneità in altezza degli studenti dell'insieme. Una misura della dispersione delle altezze è invece ottenibile analizzando anche la *varianza* dell'insieme: essa ci potrebbe dire che l'altezza tipica dei ragazzi è  $168 \pm 12$  cm, il che ci fornisce subito un'indicazione aggiuntiva sulla dispersione delle altezze nell'insieme considerato. Media e varianza assieme ci dicono che nel gruppo considerato troveremo ragazzi con altezze comprese tipicamente tra 156 e 180 cm (ci potranno essere ovviamente anche ragazzi più alti di 180 cm o più bassi di 156 cm – ma saranno in un numero trascurabile). La varianza in altri termini descrive l'intervallo tipico (centrato intorno alla media) all'interno del quale cade prevalentemente il valore della proprietà che stiamo considerando.

Noi svilupperemo la statistica descrittiva ragionando su un tipico problema statistico: il cosiddetto problema del *random walk*: come prevedere dove si troverà un ubriaco dopo aver camminato per un'ora all'uscita dal bar.

## 2.2 Probabilità e determinismo

Prima di addentrarci nei semplici calcoli necessari per risolvere il problema può valere la pena di soffermarci sulle differenze tra un problema probabilistico e uno deterministico.

Tipicamente, lo strumento della statistica entra in gioco in due scenari apparentemente molto diversi. Per un verso, si fa ricorso alla statistica quando desideriamo prevedere il comportamento di un sistema per il quale non abbiamo informazioni sufficienti per poter fare previsioni deterministiche. Se desideriamo ad esempio fare una giocata alla roulette, in linea di principio saremmo perfettamente in grado di prevedere

(in modo esatto) il numero che uscirà se conoscessimo il momento di rotazione della roulette stessa all'istante zero, la velocità con cui viene lanciata la pallina e un certo numero di parametri concernenti i coefficienti di attrito dinamico delle varie parti in movimento. Risolvendo le appropriate equazioni del moto sapremmo esattamente il numero su cui si fermerà la pallina – con esiti assai interessanti. Tutte queste informazioni sono tuttavia non disponibili. Di conseguenza, indipendentemente dalla possibilità di principio di procedere ad una previsione deterministica, il nostro atteggiamento cambia: *presupponiamo* che l'estrazione di ciascuno dei 37 numeri possibili risulti equiprobabile (il che è un'ipotesi fisica) e ricorriamo alla statistica per prevedere la probabilità che una giocata sia vincente.

L'altro contesto in cui la statistica gioca un ruolo è invece quello, già accennato, della descrizione di grandi insiemi di dati. La situazione è apparentemente opposta a quella precedente: tipicamente qui conosciamo tutti i dati (abbiamo una tabella con le altezze di tutti gli studenti dell'insieme considerato) – ma quei dati non ci dicono nulla (o ci dicono poco). Preferiamo avere meno informazione (una informazione meno dettagliata) perché un eccesso di informazioni non ci permette di *astrarre* le caratteristiche salienti dell'insieme.

Nonostante le apparenti differenze, i due contesti hanno un tratto comune qualificante: in entrambi i casi siamo di fronte a sistemi descritti da una enorme messe di informazioni che non siamo in grado di gestire analiticamente (per l'esempio delle altezze abbiamo davvero i dati; nel caso della roulette no, ma anche se li avessimo probabilmente non riusciremmo a sviluppare un modello fisico sufficientemente dettagliato e preciso da ricavarne predizioni utili) – e quindi ci risolviamo a sviluppare una capacità di predizione ridotta ma non nulla sul comportamento del sistema a partire da una ipotesi sul comportamento collettivo del sistema stesso, trascurando gli aspetti di dettaglio. Nel caso dell'insieme di studenti facciamo l'ipotesi che, considerato che la fascia di età è abbastanza ristretta, le loro altezze saranno simili le une alle altre (più tecnicamente: assumiamo che il campione sia uniforme) e quindi ipotizziamo che esista un descrittore adeguato dell'altezza caratteristica degli studenti <sup>1</sup>. Dall'ipotesi di uniformità discendono quindi

---

<sup>1</sup>Che questo non sia necessariamente vero è facile verificarlo: se il nostro insieme fosse formato da  $n_1$  studenti del primo anno dell'università e da  $n_2$  studenti del primo anno delle scuole primarie la media, pur calcolabile, non darebbe alcuna indicazione

due conseguenze: che la media aritmetica sia un buon descrittore di tendenza; e che tale valore di tendenza sia anche l'altezza più probabile riscontrabile tra gli elementi dell'insieme. Quest'ultimo punto si dimostrerà essere sempre una assunzione corretta nel limite di un insieme di numerosità infinita (Sez. 2.4).

Nei fatti, più o meno le stesse considerazioni valgono anche per la roulette: qui gli elementi dell'insieme sono i 37 numeri che possono uscire, e l'ipotesi che facciamo è che la *frequenza* con cui uscirà ciascun numero sia la stessa. In questo caso una predizione di tendenza non ha alcuna utilità mentre può interessarci prevedere la frequenza con cui, ad esempio, uscirà tre volte di seguito lo zero. E anche per questo ci occorre uno strumento che sappia dirci qualcosa sulla probabilità di un evento (qui l'estrazione di un numero, nel caso precedente il fatto che uno studente abbia una certa altezza).

Riassumendo: ovunque un sistema sia troppo complesso (ovvero: richieda troppe informazioni per essere descritto, indipendentemente dal fatto che esse siano disponibili o meno) esiste una alternativa all'affrontarne la descrizione con strumenti deterministici che, prescindendo dalla struttura di dettaglio del problema, avanza ipotesi sulla probabilità di un evento possibile <sup>2</sup>.

Ma cosa si deve intendere esattamente con il concetto di *probabilità*? Mentre la frequenza è un concetto facile da definire (dati  $N$  eventi di cui  $n$  di un certo tipo, la frequenza di quel tipo di eventi è  $n/N$ ) il concetto di probabilità è tanto intuitivo quanto sfuggente. Secondo Laplace, il concetto di probabilità si applica ad esperimenti casuali i cui eventi elementari sono ritenibili equiprobabili. La probabilità di un evento è il rapporto tra il numero dei casi favorevoli e il numero dei casi possibili, purché questi ultimi siano ugualmente possibili. È evidente che la definizione di Laplace è internamente inconsistente, dato che definisce

---

di tendenza.

<sup>2</sup>L'esempio della roulette evidenzia un ulteriore aspetto dell'impiego dei metodi probabilistici nello studio di sistemi complessi. Come già osservato, anche se conosciamo esattamente lo stato iniziale del sistema (posizione e velocità iniziale della pallina), la complessità del problema meccanico impedirebbe una descrizione della sua dinamica sufficientemente accurata per predire il numero su cui essa si fermerà. Questo implica, per altro verso, che l'assenza di informazioni sullo stato iniziale non riduce le nostre capacità di predizione del comportamento del sistema, dato che l'approccio probabilistico non richiede questa informazione. Questa è una situazione che ritroveremo sempre in meccanica statistica, dove l'informazione sullo stato iniziale del sistema non è mai disponibile – ma non è mai rilevante, nell'approccio statistico.

il concetto di probabilità sulla base di una (intuitiva) pre-definizione di probabilità (ovvero di eventi equiprobabili).

Migliore è la definizione (detta *frequentista*) dovuta a von Mises: il concetto di probabilità si applica ad esperimenti casuali i cui eventi elementari *non* siano ritenibili ugualmente possibili ma l'esperimento è ripetibile più volte sotto le stesse condizioni. La probabilità di un evento è associata alla frequenza relativa del verificarsi dell'evento stesso su un elevato numero di prove  $N$  (tendenti all'infinito). Anche se la definizione non ha vizi tautologici, il concetto di *tendente all'infinito* non può essere qui inteso come un passaggio al limite (la probabilità non è analiticamente definita e quindi non necessariamente il suo limite ha le proprietà della serie) ma come una convergenza probabilistica: nel limite  $N \rightarrow \infty$  la probabilità che la differenza in modulo tra la probabilità di un evento e la frequenza sia trascurabile tende ad uno. Simbolicamente:

$$\frac{n}{N} \rightarrow p \text{ per } N \rightarrow \infty \text{ se } \forall \varepsilon > 0 \ p' \left( \left| \frac{n}{N} - p \right| < \varepsilon \right) \rightarrow 1 \text{ per } N \rightarrow \infty \quad (2.1)$$

Per completezza riportiamo anche la definizione (*soggettivista*) di De Finetti: il concetto di probabilità si applica a esperimenti casuali i cui eventi elementari non sono ritenibili ugualmente possibili e l'esperimento non è ripetibile più volte sotto le stesse condizioni. La probabilità di un evento è fornita secondo l'esperienza personale e le informazioni disponibili. Tale definizione trasferisce interamente sul modello fisico la definizione del concetto di probabilità, che assume una valenza estesamente descrittivo-operativa.

Noi adotteremo qui l'approccio frequentista, pur nella consapevolezza dei suoi limiti epistemologici. Per conseguenza, ogni definizione di probabilità sottenderà l'individuazione di un insieme di eventi possibili rispetto ai quali sia calcolabile la frequenza di un evento specifico.

Nel caso della roulette, l'insieme di eventi sono ovviamente i lanci effettuati dal *croupier*. Nel caso dell'insieme di studenti, invece, qual è l'evento? L'evento favorevole è che l'altezza di un individuo cada all'interno di un certo intervallo di valori mentre l'insieme degli eventi sono le misurazioni dell'altezza di ogni studente. Per chiarire meglio il punto modifichiamo leggermente l'esempio e occupiamoci del voto ottenuto dagli stessi studenti nell'esame di meccanica statistica. I voti possibili sono 13 ("18", "19", ..., "29", "30" – trascuriamo le lodi) mentre gli eventi per gli  $N$  studenti sono gli  $N$  risultati dell'esame. La frequenza

di “25” è banalmente il numero di studenti che hanno meritato “25” diviso per  $N$ . Quindi l’evento favorevole (arbitrariamente scelto tra i 13 possibili) è il numero di occorrenze di un certo voto rispetto al totale dei voti conseguiti ( $N$ ).

L’approccio frequentista impone naturalmente un’ulteriore precisazione — di una certa importanza in meccanica statistica. C’è un’altra sostanziale differenza tra la roulette e il nostro insieme di studenti, e cioè che mentre il numero di eventi per gli studenti è limitato (e pari al numero degli individui dell’insieme), nel caso della roulette tale numero non è limitato. In altri termini, nel caso degli studenti l’insieme di tutti i possibili eventi costituisce un insieme finito e in corrispondenza biunivoca con l’insieme degli individui; nel caso della roulette l’insieme di eventi osservati (e sui cui facciamo le nostre considerazioni statistiche) è un sottoinsieme dell’insieme di tutti gli eventi osservabili. L’insieme degli eventi osservati è detto *campione statistico* mentre l’insieme degli eventi osservabili è detto *popolazione statistica*. Pertanto, nel caso degli studenti il campione coincide con la popolazione, nel caso della roulette no.

## 2.3 Il problema del random walk

Torniamo ora al problema del nostro alcolista che deve tornare a casa. Si consideri per l’appunto il comportamento di una persona che, avendo assunto quantità abnormi di alcol, si trovi a camminare su un marciapiede senza alcuna cognizione di dove stia andando. Come opportuno nella modellazione di un problema fisico, almeno in prima battuta consideriamo il marciapiede come monodimensionale e supponiamo inoltre che, a dispetto della sua ubriachezza, il nostro possa spostarsi a destra o a sinistra con un passo di larghezza fissa pari ad  $l$ . Sia  $p$  la probabilità che l’ubriaco faccia un passo verso destra e  $q$  la probabilità che faccia un passo verso sinistra. In generale  $p$  e  $q$  saranno diversi fra di loro (il marciapiede potrebbe essere in pendenza) ma certamente  $p + q = 1$ . Ci poniamo il problema di stabilire dove si troverà l’ubriaco dopo  $N$  passi. Ovviamente la domanda, così posta, non ha senso (e quindi non ha risposta), dato che non esiste modo di prevedere deterministicamente (sapere esattamente) dove si troverà l’ubriaco dopo  $N$  passi. L’informazione più completa cui possiamo accedere è la probabilità di trovare l’ubriaco in un certo punto  $x = ml$  con  $-N \leq m \leq N$ .

In questo caso qual è l'insieme statistico su cui stiamo operando? Qui la situazione è un po' più complessa che nel caso della roulette. Lì non eravamo interessati ad altro che alla probabilità che uscisse un certo numero; qui viceversa siamo sia interessati a prevedere se l'ubriaco farà un passo a destra o a sinistra; sia a stabilire se la sequenza dei passi lo porterà ad una certa distanza dalla porta del bar. Ci sono quindi due insiemi statistici che dobbiamo considerare: (1) la probabilità dell'evento passo-a-destra/passò-a-sinistra; e (2) la probabilità che l'ubriaco faccia una certa sequenza di passi (ad es.: destra-destra-sinistra-destra-sinistra-sinistra-destra-destra-sinistra). La prima probabilità è definita sull'insieme degli eventi degli  $N$  passi; mentre la seconda deve essere definita su un insieme di eventi in cui ciascun evento è una collezione ordinata di passi. Tale insieme non può ovviamente essere la singola passeggiata casuale di un singolo ubriaco (non si fa statistica se non ci sono esperimenti almeno approssimativamente ripetibili!) – e richiede quindi di introdurre il concetto di *insieme statistico rappresentativo* (ISR) di sistemi. Dobbiamo in altri termini immaginare che, a scelta, il nostro ubriaco reiteri la sua passeggiata un numero  $M$  di volte – ovvero che  $M$  ubriachi facciano la stessa passeggiata: solo così possiamo disporre di un insieme (campione) su cui basare la statistica (e rispetto al quale definire frequentisticamente il concetto di probabilità). (Ritroveremo l'ISR come uno dei fondamenti metodologici della meccanica statistica, per cui è importante che il concetto sia chiaro al lettore prima di procedere oltre.)

Sia  $n_+$  il numero di passi fatti verso destra e  $n_-$  il numero di passi fatti verso sinistra. Evidentemente

$$N = n_+ + n_- \quad (2.2)$$

e

$$m = n_+ - n_- \quad (2.3)$$

Pertanto

$$m = 2n_+ - N \quad (2.4)$$

Possiamo quindi immediatamente affermare che la probabilità di trovare l'ubriaco nella posizione  $ml$  dopo  $N$  passi è nulla se  $m > N$  oppure se  $m < -N$  (ovviamente); ed è inoltre nulla se  $m$  è pari e  $N$  è dispari oppure se  $m$  è dispari e  $N$  è pari: non vi è infatti nessun modo di ottenere un numero pari ( $2n_+$ ) sommando un pari e un dispari ( $m + N$ ). Niente

possiamo invece dire sulla probabilità nel caso in cui sia  $m$  che  $N$  siano entrambi pari o entrambi dispari. Per poter fare qualche previsione in più dobbiamo fare un'ipotesi — e cioè che ogni passo sia *statisticamente indipendente* da tutti gli altri. Questa è una ipotesi molto forte, e non è necessariamente appropriata per qualsivoglia insieme statistico<sup>3</sup>. Se tuttavia accettiamo questa ipotesi (che sembra sensata nel caso dell'ubriaco, dato che corrisponde ad assumere che il soggetto si muova così completamente a caso da rendere ciascun passo – verso destra o verso sinistra – del tutto indipendente dalla direzione in cui ha mosso il passo precedente), la probabilità di una *definita* sequenza  $(n_+, n_-)$  passi risulterà pari a

$$p^{n_+} q^{n_-} \quad (2.5)$$

che è la *probabilità composta* che si verifichino  $n_+$  eventi di un tipo e  $n_-$  eventi dell'altro. Il simbolo  $(n_+, n_-)$  identifica un'insieme *ordinato* di  $n_+$  passi verso destra e  $n_-$  passi verso sinistra. Ad esempio, se  $N = 3$  esisteranno tre distinte complessioni  $(n_+ = 2, n_- = 1)$ :  $++-$ ,  $+ - +$  e  $- ++$ , ciascuno caratterizzato da una probabilità  $p^2 q^1$  di essere osservato.

Dato che noi siamo interessati ovviamente non alla specifica sequenza di passi verso destra o sinistra ma alla probabilità che alla fine l'ubriaco si sia spostato di  $m$  passi in una certa direzione, la probabilità che ci interessa è la somma della probabilità di ciascuna complessione, ovvero è la probabilità di un'insieme moltiplicata per il numero possibile di quei complessioni. Il numero possibile di complessioni  $(n_+, n_-)$  (che è il numero di modi distinti di ordinare  $n_+$  oggetti di un tipo e  $n_-$  oggetti di un altro) viene determinato in algebra combinatoriale (cf. Appendice B.2) e risulta pari a

$$C_{n_+}^N = \frac{N!}{n_+! n_-!} \quad (2.6)$$

---

<sup>3</sup>Si consideri ad esempio il caso di una persona alticcia ma non completamente ubriaca. In tale caso dopo un passo ad es. verso destra è più probabile che l'individuo, ancora provvisto di un barlume di coscienza, compia il passo successivo ancora verso destra e non verso sinistra: pertanto l'evento  $(j+1)$ -simo è influenzato dall'evento  $j$ -simo. In sistemi più fisici sequenze di eventi in cui un singolo evento mostra memoria dell'evento precedente sono dette catene non-markoviane – e sono assai comuni. A titolo di esempio si consideri la sequenza delle giornate piovose e non piovose: la probabilità che ad una data giornata segua una giornata piovosa o non piovosa dipende dalla piovosità della giornata considerata.

dove il simbolo  $n!$  indica il prodotto di tutti i numeri interi tra 1 e  $n$ . Nell'esempio precedente, per  $N = 3$  e  $n_+ = 2$  il numero di complessioni risulta essere  $3!/(2!1!) = 3$ , come previsto. Allora, la probabilità che l'ubriaco faccia  $n_+$  passi verso destra degli  $N$  totali risulta immediatamente scrivibile come

$$W_N(n_+) = \begin{cases} 0 & \text{se } |n_+ - n_-| > N \\ & \text{oppure } |n_+ - n_-| \text{ pari e } N \text{ dispari} \\ & \text{oppure } |n_+ - n_-| \text{ dispari e } N \text{ pari} \\ \frac{N!}{n_+!n_-!} p^{n_+} q^{n_-} & \text{altrimenti} \end{cases} \quad (2.7)$$

dove abbiamo incluso anche le considerazioni relative alle combinazioni impossibili tra  $m = n_+ - n_-$  e  $N$  analizzate in precedenza. L'eq. (2.7) descrive la *probabilità totale* dell'evento, e infatti risulta essere la somma della probabilità che si verifichi ciascuno dei singoli eventi descritti da un' complessione.

Ovviamente la probabilità totale deve godere di alcune proprietà formali, la prima delle quali è la *proprietà di normalizzazione*. Banalmente, la probabilità che l'ubriaco faccia un numero di passi verso destra compreso tra 0 e  $N$  deve essere il 100%. In altri termini

$$\sum_{n_+=0}^N W_N(n_+) = 1 \quad (2.8)$$

(ancora una volta una probabilità totale). Che così sia è facile da verificare. Infatti

$$\sum_{n_+=0}^N W_N(n_+) = \sum_{n_+=0}^N \frac{N!}{n_+!n_-!} p^{n_+} q^{n_-} = (p+q)^N = 1 \quad (2.9)$$

dove si è osservato che la potenza di un binomio è scrivibile come

$$(p+q)^N = \sum_{n=0}^N \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n} \quad (2.10)$$

(lo si verifichi per  $N = 2$ ).

La grandezza  $W$  prende il nome di *distribuzione di probabilità* — ed è una quantità fondamentale per il calcolo di tutti i momenti statistici della distribuzione.

Vediamo come calcolare il numero medio di passi verso destra. In generale la media di una distribuzione è definita<sup>4</sup> come:

$$\bar{n} := \sum_n W(n) \cdot n \quad (2.11)$$

dove  $W$  opera come un peso statistico. (Si noti per inciso che la media aritmetica discende come caso particolare dall'eq. (2.11) per  $W(n) \equiv 1/N$ .) Nel nostro caso

$$\bar{n}_+ = \sum_{n_+} W_N(n_+) \cdot n_+ = \sum_{n_+} \frac{N!}{n_+!n_-!} p^{n_+} q^{n_-} \cdot n_+ \quad (2.12)$$

Osservando che  $p^{n_+} n_+ = p \frac{\partial}{\partial p} (p^{n_+})$  si può scrivere che

$$\bar{n}_+ = p \sum_{n_+} \frac{N!}{n_+!n_-!} q^{n_-} \frac{\partial p^{n_+}}{\partial p} \quad (2.13)$$

Dato che l'operatore derivata agisce solo su  $p$ , l'operazione di derivazione può essere spostata fuori dalla sommatoria, ottenendo

$$\bar{n}_+ = p \frac{\partial}{\partial p} \left[ \sum_{n_+} \frac{N!}{n_+!n_-!} p^{n_+} q^{n_-} \right] \quad (2.14)$$

Come già osservato, il termine tra parentesi quadre è la nota forma binomiale

$$(p+q)^N = \sum_{n=0}^N \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n} \quad (2.15)$$

per cui

$$\bar{n}_+ = p \frac{\partial}{\partial p} (p+q)^N = pN(p+q)^{N-1} = pN \quad (2.16)$$

dove nell'ultima uguaglianza ci siamo ricordati che  $p+q=1$ . Il valore medio del numero di passi verso destra sarà quindi pari al numero totale di passi  $N$  moltiplicato per la probabilità che un singolo passo venga fatto verso destra.

---

<sup>4</sup>In questo libro useremo il simbolo  $:=$  per indicare una definizione e il simbolo  $\equiv$  per indicare che una identità valida per ogni valore delle eventuali variabili indipendenti. Pertanto l'espressione  $y(x) := x+3$  definisce la funzione  $y(x)$  mentre l'espressione  $(x+1)^2 \equiv x^2+2x+1$  indica che le due espressioni a destra e a sinistra del simbolo  $\equiv$  sono sempre uguali tra loro indipendentemente dal valore di  $x$ .

In virtù della analogia tra l'espressione della funzione probabilità di distribuzione (2.7) e la forma binomiale (2.15) la distribuzione (2.7) viene detta *distribuzione binomiale*.

Possiamo procedere analogamente per il calcolo della *varianza*<sup>5</sup>, definita come

$$\sigma_{n_+} := \overline{n_+^2} - \bar{n}_+^2 \quad (2.17)$$

Il secondo termine della (2.17) è la media, che abbiamo appena calcolato. Possiamo quindi focalizzare la nostra attenzione sul primo termine, che è il quadrato della media di  $n_+^2$ . È

$$\overline{n_+^2} = \sum_{n_+} W(n_+) \cdot n_+^2 \quad (2.18)$$

Applicando due volte l'operatore  $p \frac{\partial}{\partial p}$  su  $p^{n_+}$  otteniamo:

$$\begin{aligned} \left( p \frac{\partial}{\partial p} \right)^2 p^{n_+} &= \left( p \frac{\partial}{\partial p} \right) \left( p \frac{\partial p^{n_+}}{\partial p} \right) \\ &= \left( p \frac{\partial}{\partial p} \right) (n_+ p^{n_+}) \\ &= n_+ p \frac{\partial p^{n_+}}{\partial p} = n_+^2 p^{n_+} \end{aligned} \quad (2.19)$$

per cui

$$\overline{n_+^2} = \sum_{n_+} \frac{N!}{n_+! n_-!} p^{n_+} q^{n_-} n_+^2 = \sum_{n_+} \frac{N!}{n_+! n_-!} q^{n_-} \left( p \frac{\partial}{\partial p} \right)^2 p^{n_+} \quad (2.20)$$

Ragionando come nel calcolo della media si ricava che

$$\overline{n_+^2} = \left( p \frac{\partial}{\partial p} \right)^2 \left[ \sum_{n_+} \frac{N!}{n_+! n_-!} p^{n_+} q^{n_-} \right] = \left( p \frac{\partial}{\partial p} \right)^2 [(p+q)^N] \quad (2.21)$$

da cui è immediato ottenere che

$$\overline{n_+^2} = pN + p^2 N(N-1) \quad (2.22)$$

---

<sup>5</sup>In molti testi la varianza è indicata come  $\sigma^2$ , riservando il simbolo  $\sigma$  alla deviazione standard (*vide infra*).

Pertanto, dalla definizione (2.17) e in considerazione della (2.16) si ricava che

$$\sigma_{n_+} = pN(1-p) = Npq \quad (2.23)$$

Il significato statistico della varianza (che è il momento statistico del secondo ordine della distribuzione) può risultare forse più chiaro osservando che

$$\begin{aligned} \sigma'_{n_+} &:= \sum_{n_+} W(n_+) (\bar{n}_+ - n_+)^2 = \\ &= \sum_{n_+} W(n_+) (\bar{n}_+^2 + n_+^2 - 2\bar{n}_+ n_+) = \\ &= \bar{n}_+^2 \sum_{n_+} W(n_+) + \sum_{n_+} W(n_+) n_+^2 - 2\bar{n}_+ \sum_{n_+} W(n_+) n_+ \end{aligned} \quad (2.24)$$

In virtù della (2.8) e della (2.11) la (2.24) si semplifica a dare

$$\sigma'_{n_+} = \bar{n}_+^2 + \sum_{n_+} W(n_+) n_+^2 - 2\bar{n}_+^2 = \sum_{n_+} W(n_+) n_+^2 - \bar{n}_+^2 = \overline{n_+^2} - \bar{n}_+^2 = \sigma_{n_+} \quad (2.25)$$

Pertanto la varianza è una misura della distanza di ciascun elemento dell'insieme statistico dal valore medio, ed è quindi un'utile misura della *dispersione* della popolazione<sup>6</sup>.

Per completezza ricordiamo infine che la deviazione standard è definita come la radice quadrata della varianza; e che un ulteriore descrittore (ausiliario) della distribuzione è il rapporto tra deviazione standard e media della distribuzione (indicato spesso come *rms – root mean squared (difference)*), rapporto che costituisce una misura normalizzata della dispersione. Per la distribuzione considerata in questa sezione risulta:

$$\text{rms} := \frac{\sqrt{\sigma_{n_+}}}{\bar{n}_+} = \frac{\sqrt{Npq}}{Np} = \sqrt{\frac{q}{Np}} \quad (2.26)$$

Ad ulteriore chiarificazione consideriamo il caso di un *random walk* con  $p = q = \frac{1}{2}$  per  $N = 30$  e per  $N = 100$ . È immediato ricavare dalle eqq. (2.16), (2.23) e (2.26) che

---

<sup>6</sup>Media e varianza sono solo i primi due momenti statistici di una distribuzione e, come detto, ne descrivono la tendenza centrale e la dispersione. È opportuno almeno accennare ai successivi due momenti, la *skewness*  $\gamma_{n_+} := ((n_+ - \bar{n}_+^3) / \sigma_{n_+}^3)$ , che misura l'asimmetria della distribuzione rispetto alla media; e la *kurtosi*  $\beta_{n_+} := ((n_+ - \bar{n}_+^4) / \sigma_{n_+}^4)$ , che misura l'importanza delle code della distribuzione.

N	$\bar{n}_+$	$\sigma_{n_+}$	rms
30	15	7.5	$\sqrt{7.5/15} \simeq 0.18$
100	50	25	$\sqrt{25/50} = 0.1$

Dai valori di varianza riportati in tabella si sarebbe tentati di concludere che la dispersione della distribuzione aumenti con  $N$ . Al contrario, osservando l'andamento della distribuzione binomiale nei due casi (Fig. 2.1) si osserva come la dispersione diminuisca al crescere di  $N$ .

Si confrontino ora le distribuzioni calcolate per  $N = 100$  al variare di  $p$  (Fig. 2.2). Si osservi come uno scostamento di  $p$  (o equivalentemente di  $q$ ) da  $\frac{1}{2}$  riduca la dispersione della distribuzione a parità di  $N$ . Questo è un risultato atteso, dato che al crescere di  $|p - q|$  il sistema evolve verso il limite deterministico ( $p = 1$  oppure  $p = 0$ ), condizione nella quale la dispersione è necessariamente nulla.

## 2.4 Teorema del limite centrale

I risultati ottenuti nell'ultima sezione, per quanto interessanti, sono ovviamente specifici e relativi ad un particolare problema. La distribuzione binomiale trova applicazione non soltanto nel problema della *random walk* ma anche, ad esempio, nello studio delle probabilità associate al lancio di una moneta o, con piccoli adattamenti, alla valutazione della probabilità dell'uscita di un determinato numero (o di una combinazione di numeri) alla roulette o nel lancio dei dadi. Con ragionamenti analoghi a quelli fatti nel caso della distribuzione binomiale potremo ovviamente studiare altri fenomeni stocastici. C'è tuttavia un importante teorema che è possibile dimostrare e che ci consente di fare affermazioni di natura del tutto generale sulle distribuzioni di probabilità nel cosiddetto limite asintotico, cioè nel limite di un numero di eventi infinito. Tale teorema, dovuto a Gauss, è il *Teorema del Limite Centrale*. L'enunciato del teorema afferma che, per ogni distribuzione di probabilità di una variabile stocastica, nel limite asintotico tale distribuzione tende alla *distribuzione gaussiana*<sup>7</sup>

$$G(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp \left[ -\frac{1}{2} \frac{(x - \bar{x})^2}{\sigma^2} \right] \quad (2.27)$$

<sup>7</sup>detta anche distribuzione normale.

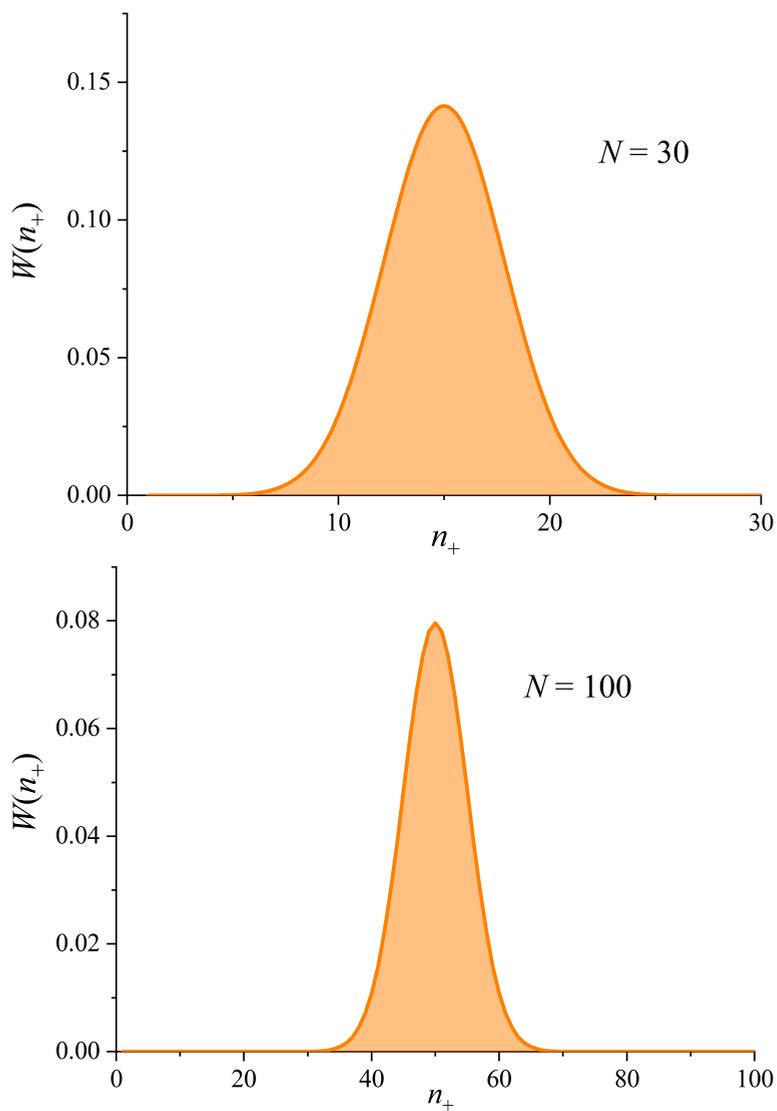


Figura 2.1: Dipendenza della dispersione relativa dal numero di eventi.

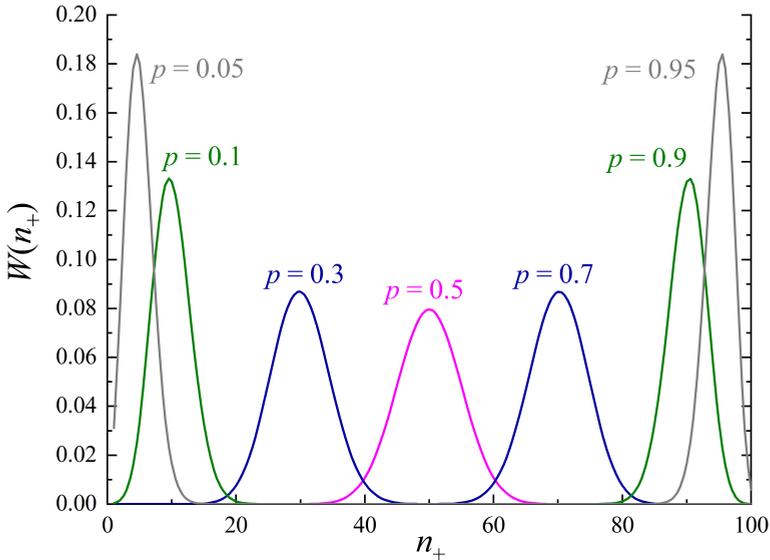


Figura 2.2: Dipendenza della dispersione da  $p$ .

dove i simboli hanno i significati già introdotti discutendo la distribuzione binomiale.

La dimostrazione del teorema esula dagli obiettivi di questo corso, per cui ci limiteremo in questa sede a dimostrare come esso sia verificato nel caso della distribuzione binomiale.

Dato che siamo interessati al comportamento asintotico della funzione, trattiamo  $W$  come una funzione continua di  $n_1$ . Questo è lecito perché per  $N$  grandi la differenza tra due valori contigui di  $n_1$  ( $n_1$  e  $n_1 + 1$ ) è infinitesima rispetto ad  $N$ . Sia  $\tilde{n}_1$  il massimo di  $W$ : allora potremo espandere la funzione intorno a tale massimo come:

$$\begin{aligned}
 \ln[W(n_1)] = \ln[W(\tilde{n}_1)] &+ \left. \frac{d \ln[W(n_1)]}{dn_1} \right|_{n_1=\tilde{n}_1} (n_1 - \tilde{n}_1) \\
 &+ \frac{1}{2} \left. \frac{d^2 \ln[W(n_1)]}{dn_1^2} \right|_{n_1=\tilde{n}_1} (n_1 - \tilde{n}_1)^2 \quad (2.28) \\
 &+ \dots
 \end{aligned}$$

La derivata prima è ovviamente nulla nel massimo per cui, detto  $\ln \tilde{W} :=$

$\ln [W(\tilde{n}_1)]$ , è

$$\ln [W(n_1)] = \ln \tilde{W} + \frac{1}{2} B_2 (n_1 - \tilde{n}_1)^2 \quad (2.29)$$

dove  $B_2$  è la derivata seconda nella (2.28) e abbiamo trascurato gli infinitesimi di ordine superiore <sup>8</sup>. Ovviamente  $B_2 < 0$  e quindi

$$W(n_1) = \tilde{W} e^{-\frac{1}{2}|B_2|(n_1 - \tilde{n}_1)^2} \quad (2.30)$$

Possiamo analizzare ulteriormente il significato statistico del massimo  $\tilde{n}_1$ . Dato che [cfr. eq. (2.7)]

$$\ln W = \ln \left[ \frac{N!}{n_1!(N - n_1)!} p^{n_1} q^{N - n_1} \right] \quad (2.31)$$

allora

$$\frac{d \ln W}{d n_1} = -\frac{d \ln(n_1!)}{d n_1} - \frac{d \ln[(N - n_1)!]}{d n_1} + \frac{d \ln p^{n_1}}{d n_1} + \frac{d \ln q^{N - n_1}}{d n_1} \quad (2.32)$$

Osservando che, nel limite asintotico ( $x \rightarrow \infty$ )

$$\frac{d \ln x!}{d x} \sim \frac{\ln(x + 1)! - \ln x!}{1} = \ln \frac{x!(x + 1)}{x!} = \ln(x + 1) \sim \ln x \quad (2.33)$$

la (2.32) può essere riscritta come

$$\frac{d \ln W}{d n_1} = -\ln n_1 + \ln(N - n_1) + \ln p - \ln q \quad (2.34)$$

Nel massimo, quindi

$$-\ln \tilde{n}_1 + \ln(N - \tilde{n}_1) + \ln p - \ln q = 0 \quad (2.35)$$

ovvero

$$\tilde{n}_1 = N p = \bar{n}_1 \quad (2.36)$$

Il massimo di  $W$  coincide quindi *nel limite asintotico* con il valore medio di  $n_1$ . È analogamente possibile dimostrare che  $B_2 = -\frac{1}{N p q} =$

---

<sup>8</sup>In vista della (2.34) è immediato verificare che mentre la derivata seconda è dell'ordine di  $1/n_1$  la derivata terza è dell'ordine di  $1/n_1^2$  - e quindi trascurabile in un intorno del massimo

$-\frac{1}{\sigma}$  cioè che  $1/B_2$  coincide (a meno del segno) con la varianza della distribuzione.

Imponendo infine la proprietà di normalizzazione<sup>9</sup>:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \overline{W} e^{-\frac{1}{2}|B_2|(n_1 - \bar{n}_1)^2} dn_1 = \overline{W} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{1}{2}|B_2|(n_1 - \bar{n}_1)^2} dn_1 = \overline{W} \sqrt{\frac{2\pi}{|B_2|}} = 1 \quad (2.37)$$

si ricava la forma completa della distribuzione di Gauss (2.27)

$$W(n_1) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_{n_1}}} \exp\left[-\frac{1}{2} \frac{(n_1 - \bar{n}_1)^2}{\sigma_{n_1}}\right] \quad (2.38)$$

□

L'importanza della distribuzione di Gauss è probabilmente evidente. Dato che essa non descrive uno specifico fenomeno ma è una distribuzione generale, valida *sempre* nel limite asintotico, essa consente di fornire una descrizione probabilistica di *qualsiasi* fenomeno per il quale siano stati compiuti un numero sufficientemente elevato di campionamenti. Nel caso della meccanica statistica, in particolare, il limite asintotico (che spesso chiameremo *limite termodinamico*) è sempre verificato, come vedremo, in via costruttiva – ovvero per definizione di sistema a molti corpi  $e$  di insieme statistico rappresentativo.

## 2.5 Concetti complementari

### 2.5.1 Distribuzioni continue di probabilità

Se possiamo trattare la variabile di una distribuzione come una variabile continua può essere utile definire il concetto di *densità di probabilità*. Definiamo la densità di probabilità  $P(x)$  come una funzione tale per cui sia  $P(x^*)dx$  la probabilità che la variabile  $x$  assuma valori compresi tra  $x^*$  e  $x^* + dx$ . Nel caso della distribuzione binomiale, dato che la variazione minima ammessa per  $n_1$  è  $l$  (lunghezza di un singolo passo), allora  $x = ml$  e  $dx = l$ . Dato che inoltre nel limite asintotico  $W(n_1) \simeq W(n_1 + 1)$ , allora si potrà scrivere che

$$P(x)dx = W(n_1) \frac{dx}{l} \quad (2.39)$$

<sup>9</sup>Per il calcolo di  $\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-ax^2) dx$  si veda § B.3.

e quindi

$$P(x)dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_x} \exp \left[ -\frac{1}{2} \frac{(x-\bar{x})^2}{\sigma_x^2} \right] dx \quad (2.40)$$

dove  $\sigma_x = \sigma_{n_1} l$  e  $\bar{x} = \bar{n}_1 l$ .

## 2.5.2 Distribuzioni di probabilità dipendenti da più variabili

I concetti fin qui visti possono essere estesi al caso di sistemi descritti da più variabili stocastiche. Ad esempio, potremmo voler calcolare la probabilità che nel lancio di due dadi il primo dia un certo valore e il secondo un altro. La nostra distribuzione di probabilità sarà quindi una funzione di due variabili,  $W(u_i, v_j)$ , che godrà della proprietà di normalizzazione cumulativamente sulle due variabili:

$$\sum_i \sum_j W(u_i, v_j) = 1 \quad (2.41)$$

È immediato dimostrare che la probabilità che la variabile  $u_i$  assuma un certo valore quale che sia il valore assunto dalla variabile  $v_j$  è pari a  $W'(u_i) = \sum_j W(u_i, v_j)$ .

Nel caso notevole in cui le due variabili sono *statisticamente indipendenti* è possibile fattorializzare la funzione  $W$  scrivendola come

$$W(u_i, v_j) = W_u(u_i) \cdot W_v(v_j) \quad (2.42)$$

In tal caso è immediato dimostrare che

$$\overline{W(u_i, v_j)} = \overline{W_u(u_i)} \cdot \overline{W_v(v_j)} \quad (2.43)$$

L'indipendenza statistica delle variabili è ovviamente legata alla natura del fenomeno che la distribuzione descrive, e quindi richiede una conoscenza fisica del processo che stiamo studiando. In alcuni casi è banale stabilire che le variabili siano statisticamente indipendenti (ad es. nel caso del lancio di due dadi: non c'è nessuna ragione per ritenere che il valore che esce su un dado possa influenzare il valore che esce sull'altro) ma, in generale, può non essere banale fare inferenze di questo genere. Molti fenomeni fisici sono in effetti fenomeni stocastici in cui esistono interdipendenze più o meno forti tra le variabili stocastiche. In realtà, la maggior parte dei fenomeni fisici descrivibili con distribuzione di probabilità a più variabili cadono all'interno di una categoria

intermedia tra quella in cui i valori di una variabile definiscono deterministicamente i valori dell'altra (e quindi la funzione di probabilità è in realtà una funzione di una sola variabile stocastica) e la situazione in cui viceversa le due variabili sono completamente indipendenti tra di loro. La scelta del regime di interdipendenza è ovviamente un problema di modello e non un problema di natura statistica, e come tale deve essere affrontato.

Apparentemente simile al problema precedentemente discusso – ma in realtà assai diverso sul piano sostanziale – è quello della determinazione della densità di probabilità di una funzione di una variabile stocastica nota che sia la densità di probabilità della variabile. In altri termini, data la funzione  $\varphi = \varphi(u)$ , sia nota la densità di probabilità  $P(u)$  per la variabile  $u$ . Ci domandiamo quale sia la densità di probabilità  $P'(\varphi)$  per la variabile  $\varphi$ . Per calcolare  $P'$  osserviamo che, per definizione di densità di probabilità,  $P'(\varphi)$  è la somma (l'integrale) dei valori di  $P$  relativi a valori possibili di  $u$  tali per cui  $\varphi(u)$  ha valori compresi tra  $\varphi$  e  $\varphi + d\varphi$ ; cioè, simbolicamente

$$P'(\varphi)d\varphi = \int_{d\varphi} P(u)du \quad (2.44)$$

dove l'integrale si intende esteso sul dominio di valori di  $u$  tali per cui  $\varphi < \varphi(u) < \varphi + d\varphi$ . Con un cambio di variabili la (2.44) può essere riscritta come

$$P'(\varphi)d\varphi = \int_{\varphi}^{\varphi+d\varphi} P(u) \left| \frac{du}{d\varphi} \right| d\varphi = P(u) \left| \frac{du}{d\varphi} \right| d\varphi \quad (2.45)$$

dove il modulo è lo Jacobiano della trasformazione.

Come esempio di applicazione della (2.45) si consideri il caso del moto di un'ape attorno al suo alveare. La distribuzione di probabilità sul modulo della distanza dall'alveare  $|\mathbf{r}|$  sia gaussiana nello spazio tridimensionale, e si desideri calcolare la distribuzione della quota di volo  $z$  dell'ape. È  $z = z(|\mathbf{r}|)$ . Essendo ovviamente  $|\mathbf{r}|^2 = x^2 + y^2 + z^2$ , risulta

$$z = \sqrt{|\mathbf{r}|^2 - x^2 - y^2} \quad (2.46)$$

Pertanto

$$P'(z)dz = P(|\mathbf{r}|) \left| \frac{d|\mathbf{r}|}{dz} \right| dz \quad (2.47)$$

Ma

$$\frac{d|\mathbf{r}|}{dz} = \frac{d}{dz} \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} = \frac{1}{2} \frac{2z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \quad (2.48)$$

e quindi

$$P'(z) = P(|\mathbf{r}|) \frac{z}{|\mathbf{r}|} \quad (2.49)$$

## 2.6 Punto di verifica

1. Nelle settimanali estrazioni del lotto, il numero 23 risulta 'ritardatario' da 12 settimane. Sapendo che i numeri estraibili sono compresi tra 1 e 90, determinare la probabilità che tale numero venga estratto nella prossima estrazione.
2. Si supponga di lanciare un dado non truccato. Si determini la probabilità di ottenere un numero pari al primo lancio e un numero dispari al secondo.
3. Ad una cena partecipano sette persone. Due di esse si detestano e non possono essere fatte sedere affianco. Se il tavolo da pranzo è rotondo, in quanti modi diversi possono essere fatti sedere gli invitati?
4. Nel problema dell'ubriaco illustrato in questo capitolo, si supponga che a 5 passi a destra rispetto al lampione vi sia un tombino (aperto). Determinare la probabilità che l'ubriaco vi cada dentro (a) esattamente al 15° e (b) esattamente al 20° passo.
5. Antonio e Bruno giocano a dadi. Il gioco prevede che i due lancino alternatamente due dadi e che vinca chi dei due otterrà per primo una somma pari a 7. Antonio lancia per primo. Qual è la probabilità che Antonio possa vincere la partita? E quale che la vinca invece Bruno? Commentare il risultato.

## 2.7 Spunti di approfondimento

Tra i molti validi testi introduttivi alla statistica descrittiva segnaliamo Parzen, E. *Modern Probability Theory and Its Applications*. Hoboken, Wiley, (1992); Whitefish, Literary Licensing, (2013); e Cicchitelli, G.,

D'Urso, P. e Minozzo, M. *Statistica: principi e metodi*. London, Pearson, (2017). Lo studente interessato ad un approfondimento degli aspetti più strettamente legati alla teoria della probabilità può inoltre utilmente leggere Ash, R.B. *Basic Probability Theory*. Mineola, Dover, (2008). Infine, per una trattazione matematicamente rigorosa del concetto di probabilità consigliamo Kallenberg, O. *Foundations of Modern Probability*. New York, Springer, (2006).



## Capitolo 3

# Elementi di meccanica razionale

*Questo capitolo si pone l'obiettivo di dare una rapida e minimale introduzione dei concetti fondamentali della meccanica hamiltoniana, che sarà impiegata nel prossimo capitolo per la dimostrazione di uno dei teoremi centrali della meccanica statistica.*

### 3.1 Meccanica newtoniana e meccanica hamiltoniana

La descrizione del comportamento dinamico di un punto materiale può essere condotta, come noto, utilizzando le leggi della dinamica nel formalismo newtoniano. In tale approccio, le leggi del moto descrivono il comportamento del punto materiale (e di corpi estesi) impiegando come strumento centrale il concetto di forza. L'energia (cinetica e potenziale) viene introdotta in un secondo tempo ed è correlata alla forza integrando opportunamente le equazioni dinamiche.

Dal punto di vista dell'applicazione delle leggi della meccanica in meccanica statistica, tuttavia, è più conveniente impiegare un diverso schema di rappresentazione del comportamento fisico di un punto materiale che ponga al suo centro il concetto stesso di energia. Tale formalismo prende il nome di *meccanica razionale*. In questo breve capitolo non ci poniamo ovviamente l'obiettivo di descrivere in maniera compiuta il formalismo e la logica della meccanica razionale. Più modestamente, intendiamo semplicemente dare alcuni concetti di base che saranno poi utilizzati in seguito nella trattazione fondazionale del-

la meccanica statistica. Specificamente, verrà qui dato conto del solo approccio hamiltoniano alla meccanica razionale.

In meccanica razionale viene definito il concetto di *hamiltoniano* come:

$$H := K + U \quad (3.1)$$

dove  $K$  e  $U$  sono rispettivamente l'energia cinetica e potenziale di un qualsiasi sistema fisico.

L'hamiltoniano gioca quindi il ruolo che, nell'approccio newtoniano, ha il concetto di energia totale. Inoltre, vengono definite due grandezze che generalizzano il concetto newtoniano di posizione e momento e che prendono il nome di *coordinata generalizzata*  $q$  e *momento generalizzato*  $p$ . La relazione fondamentale della meccanica hamiltoniana correla l'hamiltoniano, la coordinata e il momento generalizzato tra loro attraverso il sistema di equazioni:

$$\begin{cases} \dot{q}_i = \frac{\partial H(\dots, q_i, \dots, p_i, \dots)}{\partial p_i} \\ \dot{p}_i = -\frac{\partial H(\dots, q_i, \dots, p_i, \dots)}{\partial q_i} \end{cases} \quad (3.2)$$

dove il simbolo  $\dot{y}$  indica la derivata prima della generica funzione  $y$  rispetto al tempo:  $\dot{y} := \frac{\partial y}{\partial t}$ . Le grandezze  $q_i$  e  $p_i$  sono dette *coniugate* tra loro. Le equazioni (3.1)-(3.2) sostituiscono le equazioni del moto newtoniane e, in particolare, rimpiazzano la relazione tra forza, massa e accelerazione.

Due vantaggi sono immediatamente evidenti nell'approccio hamiltoniano: (a) da un lato, quello della generalizzazione della descrizione rispetto all'approccio newtoniano costituisce di per sé un risultato notevole del formalismo, dato che consente di descrivere con una unica legge il comportamento di sistemi differenti (punti materiali, rotatori, ecc.); (b) inoltre, è più che significativo osservare come l'intero impianto della meccanica razionale stabilisca una connessione diretta tra l'equivalente dell'energia totale e i descrittori del moto di un punto materiale.

A svantaggio dell'approccio hamiltoniano va tuttavia ascritta una minore intuitività del formalismo rispetto a quello newtoniano centrato sul concetto di forza e sulla correlazione diretta tra forza e accelerazione.

## 3.2 Esempi di risoluzione dell'equazione di Hamilton

A titolo esemplificativo, onde anche verificare – pur se solo su alcuni casi particolari – l'equivalenza tra l'approccio newtoniano e l'approccio hamiltoniano, analizziamo il comportamento di due semplici sistemi fisici.

Come primo esempio consideriamo il comportamento di un oscillatore armonico. Come noto, l'energia potenziale e l'energia cinetica che competono ad un punto materiale sottoposto ad una forza di richiamo armonica sono della forma:

$$K = \frac{p^2}{2m}, \quad U = \frac{1}{2}kq^2 \quad (3.3)$$

dove  $m$  è la massa del punto materiale e  $k$  la costante elastica. È quindi immediato scrivere l'hamiltoniano:

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kq^2 \quad (3.4)$$

Utilizzando la (3.2) possiamo quindi calcolare l'equazione del moto del punto stesso:

$$\begin{cases} \dot{q} = \frac{\partial H}{\partial p} = \frac{p}{m} \\ \dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial q} = -kq \end{cases} \quad (3.5)$$

Per ottenere in forma esplicita le equazioni del moto dobbiamo ora risolvere un sistema di equazioni differenziali che, nella fattispecie, viene integrato immediatamente. Ad esempio, derivando la prima equazione rispetto al tempo e sostituendo la derivata del momento rispetto al tempo stesso otteniamo:

$$\frac{d^2q}{dt^2} = \frac{1}{m} \frac{dp}{dt} = -\frac{kq}{m} \quad (3.6)$$

dove abbiamo sostituito alle derivate parziali le derivate dritte dato che sia  $p$  sia  $q$  dipendono solo da  $t$ . Il sistema di equazioni si è quindi ridotto ad una singola equazione differenziale omogenea del secondo ordine che può essere integrata con la nota tecnica dell'equazione ausiliaria.

Scriviamo di conseguenza un'equazione algebrica nella incognita  $z$  sostituendo alla derivata  $n$ -sima rispetto al tempo la potenza  $n$ -sima di  $z$ . Otteniamo:

$$z^2 + \frac{k}{m} = 0 \quad (3.7)$$

che fornisce come radice

$$z = \pm i \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (3.8)$$

Di conseguenza, la famiglia di funzioni che risolve l'equazione differenziale di riferimento sarà della forma

$$q(t) = A \exp\left(i \sqrt{\frac{k}{m}} t\right) + B \exp\left(-i \sqrt{\frac{k}{m}} t\right) \quad (3.9)$$

dove  $A$  e  $B$  sono costanti i cui valori vengono fissati dalle eventuali condizioni al contorno e/o ai limiti del problema stesso. Ricordando che l'esponenziale immaginario puro ha l'andamento di una funzione trigonometrica il risultato conseguito è in accordo con le attese, dato che esprime una dipendenza periodica nel tempo della posizione del punto materiale.

Come secondo esempio consideriamo il comportamento di un grave. Anche in questo caso è immediato scrivere l'espressione della energia cinetica e dell'energia potenziale del corpo – e, conseguentemente, l'espressione dell'hamiltoniano:

$$H = K + U = \frac{p^2}{2m} + mgq \quad (3.10)$$

Sempre impiegando la (3.2) possiamo di conseguenza esprimere le derivate rispetto al tempo della posizione e del momento generalizzato:

$$\begin{cases} \dot{q} = \frac{\partial H}{\partial p} = \frac{p}{m} \\ \dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial q} = -mg \end{cases} \quad (3.11)$$

Utilizzando lo stesso metodo visto nel caso dell'oscillatore armonico deriviamo la prima equazione rispetto al tempo e sostituiamo alla derivata del momento lineare rispetto al tempo la seconda equazione. Si ricava:

$$\frac{d^2 q}{dt^2} = -g \quad (3.12)$$

che è immediatamente integrabile a dare

$$\frac{dq}{dt} = -gt + c_1$$

e quindi

$$q = -\frac{1}{2}gt^2 + c_1t + c_2 \quad (3.13)$$

dove le costanti di integrazione  $c_1$  e  $c_2$  sono determinate dalle condizioni iniziali.

Anche in questo caso riotteniamo il risultato noto dalla meccanica newtoniana.

### 3.3 Punto di verifica

1. Si elenchino i principi di conservazione della meccanica classica e se ne dia un esempio d'uso nell'analisi di uno specifico processo fisico.
2. Si evidenzino i vantaggi derivanti dal formalismo hamiltoniano rispetto a quello newtoniano.
3. Ricavare nel formalismo newtoniano l'equazione oraria del pendolo e scrivere il corrispondente hamiltoniano classico.

### 3.4 Spunti di approfondimento

I concetti presentati in questo capitolo sono sufficienti per lo sviluppo della meccanica statistica oggetto di questo volume. Il lettore interessato ad una più completa introduzione alla meccanica razionale può tuttavia far riferimento a Levi Civita, T. e Amaldi, U. *Lezioni di meccanica razionale*. Configni, Compomat, (2012).



## Capitolo 4

# Fondamenti di meccanica statistica

*In questo capitolo verranno introdotti e sviluppati i fondamenti concettuali della meccanica statistica. Dopo aver introdotto il concetto di spazio delle fasi e aver proceduto alla sua tassellazione in microstati, sarà enunciato il postulato di uguale probabilità a priori e, attraverso esso, verrà definito il concetto di equilibrio in meccanica statistica. Dimostrando poi il teorema di Liouville e il teorema H si dimostrerà che tale concetto ha le stesse proprietà fondamentali dell'equilibrio termodinamico: stabilità e attrattività.*

### 4.1 Spazio delle fasi e postulato fondamentale

Al fine di descrivere statisticamente un qualsiasi sistema fisico occorre:

1. specificare lo stato del sistema
2. costruire un insieme di sistemi (*Insieme Statistico Rappresentativo* – ISR) preparati nello stesso modo cui possa essere applicata l'analisi statistica
3. introdurre una opportuna ipotesi sulla probabilità degli eventi che stiamo osservando

Per un sistema classico monodimensionale costituito da una singola particella, lo stato è completamente determinato dalla coppia di coordinate e momenti generalizzati  $(q, p)$ . Il comportamento dinamico del sistema è quindi complessivamente descritto da una funzione implicita  $f(q, p; t) = 0$ . Tale funzione individua nello spazio bidimensionale  $(q, p)$

una traiettoria. In forma più generale, il comportamento dinamico di un sistema classico immerso in uno spazio tridimensionale e costituito da  $N$  particelle con  $f$  gradi di libertà è descritto da una funzione di  $(2f + 1)$  variabili immersa in uno spazio a  $2f$  dimensioni. Tale spazio prende il nome di *spazio delle fasi* ed è un utile strumento per analizzare, nello schema della meccanica hamiltoniana, il comportamento di un generico sistema a molte particelle.

Consideriamo a titolo di esempio il caso di un oscillatore armonico classico monodimensionale del quale abbiamo già avuto modo di analizzare la dinamica nello schema hamiltoniano. Con riferimento all'eq. (3.4) sappiamo che il suo hamiltoniano può essere scritto come

$$H = \frac{1}{2m}p^2 + \frac{k}{2}q^2 \quad (4.1)$$

Se il sistema è conservativo (cioè se l'energia totale dell'oscillatore  $H$  è costante) l'equazione che descrive il moto del punto materiale è quella di un'ellisse (o di una circonferenza, scegliendo come coordinate e momenti generalizzati  $p' = p/\sqrt{2m}$  e  $q' = q\sqrt{k/2}$ ) nello spazio delle fasi (Figura 4.1, sinistra). All'aumentare dell'energia totale del oscillatore il raggio del cerchio aumenterà, mentre il cerchio degenererà in un punto se l'energia totale tende a zero.

In meccanica statistica siamo ovviamente interessati ad una descrizione statistica del comportamento di un sistema. Risulta quindi necessario introdurre una densità di probabilità che descriva la probabilità che, in un definito sistema, il valore di ciascuna delle coordinate generalizzate e di ciascuno dei momenti generalizzati cada in un intervallo infinitesimo intorno a un certo fissato valore. Nel caso del oscillatore armonico, ad esempio, potremmo definire una funzione  $P(q, p)$ , tale che  $P(q^*, p^*)\delta q\delta p$  sia la probabilità che  $q^* \leq q \leq q^* + \delta q$  e  $p^* \leq p \leq p^* + \delta p$ , e che rappresenti quindi la densità di probabilità di trovare il sistema in un intorno dei punti  $q^*$  e  $p^*$ .

In questo approccio evidentemente lo spazio delle fasi (bidimensionale) viene partizionato in celle di dimensioni pari a  $h_0 \equiv \delta q \cdot \delta p$ . La taglia di dette celle è ovviamente arbitraria nella descrizione classica, e sono quindi possibili infinite diverse partizioni dello spazio delle fasi dipendenti dalla scelta della quantità  $h_0$ . Viceversa nel caso quantistico la partizione dello spazio delle fasi è suggerita dal principio di indeterminazione di Heisenberg che impone un valore minimo al prodotto delle indeterminazioni sulla misura simultanea di una coppia di coordinate

e di momenti canonicamente coniugati:

$$\delta q \delta p \geq \frac{h}{4\pi} \quad (4.2)$$

dove  $h$  è la costante di Planck. Evidentemente, quindi, la granulosità dello spazio delle fasi quantistico risulta meglio definita che nel caso classico dato che esiste una scelta naturale della taglia delle partizioni  $h_0 = h/(4\pi)$  (costante di Planck).

Definiamo *stati accessibili* al sistema tutte le regioni dello spazio delle fasi compatibili con le informazioni che specificano lo stato del sistema stesso. Pertanto, nel caso ad esempio del oscillatore armonico (Fig. 4.1, sinistra), risultano accessibili all'oscillatore con fissata energia totale  $E_0$  solo e unicamente quelle partizione dello spazio delle fasi che sono attraversate dalla sua traiettoria deterministica. Inoltre la probabilità di trovare l'oscillatore in ciascuna delle partizioni accessibili dello spazio delle fasi risulta determinata dalla equazione dinamica che descrive il sistema:

$$q(t) = q_0 \sin(2\pi\omega t + \varphi) \quad (4.3)$$

dove  $\omega$  è la pulsazione e  $\varphi$  è la fase. Se tuttavia rinunciamo ad una descrizione deterministica del comportamento di un sistema ad  $N$  particelle (Fig. 4.1, destra), nulla può essere detto, in linea di principio, sulla probabilità di trovare il sistema in un qualsivoglia stato ad esso accessibile. Risulta quindi necessario introdurre una *ipotesi* sulla occupazione di detti stati. Tale ipotesi costituisce il postulato fondamentale della meccanica statistica. Esso è un postulato (o, come più spesso si usa dire in campo fisico, una legge) perché è una proposizione che non risulta ricavabile da nessuna proposizione (postulato o teorema) precedentemente enunciata. Nel caso specifico della meccanica statistica, tale postulato non avrà inoltre neppure una qualche evidenza sperimentale di supporto dato che non descrive il comportamento di osservabili fisiche. Il postulato risulterà quindi falsificabile se le predizioni della teoria che su tale postulato verrà costruita saranno in contrasto con il dato sperimentale – ovvero, nel nostro caso, se la teoria non sarà in grado di riprodurre le leggi della termodinamica classica. Per marcare ulteriormente queste caratteristiche del postulato fondamentale della meccanica statistica si fa riferimento ad esso come ad un postulato *a priori* – evidentemente un pleonasma, dato che tutti i postulati sono *a priori*.

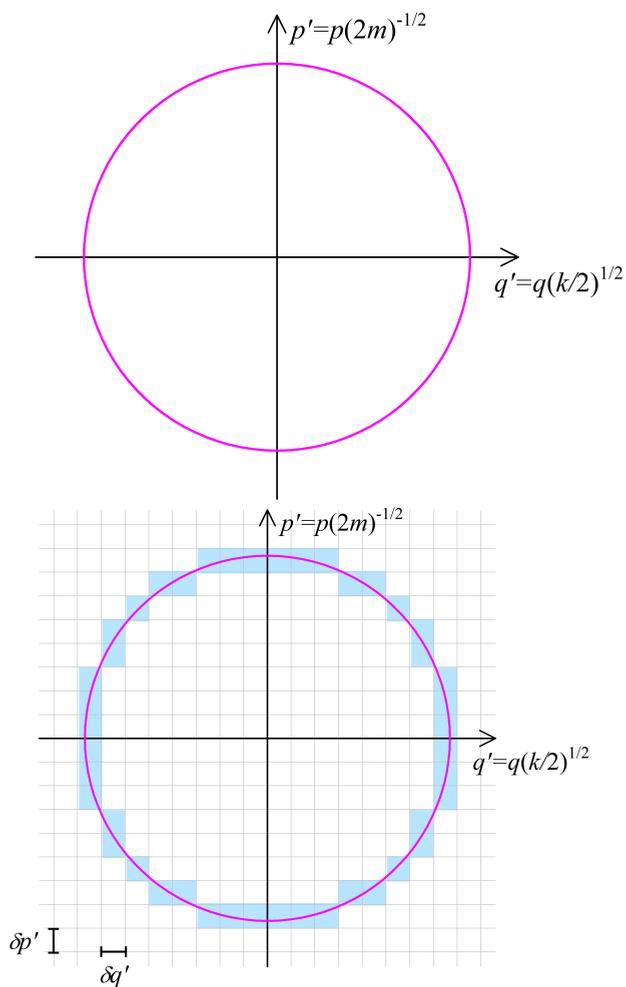


Figura 4.1: Rappresentazione del moto di un oscillatore armonico nello spazio delle fasi. Nella rappresentazione deterministica (*sopra*) la traiettoria rappresenta le coppie di valori  $(q', p')$  che possono essere simultaneamente assunti da coordinata e momento generalizzato. Nella rappresentazione statistica (*sotto*) coordinata e momento non sono conoscibili simultaneamente con precisione arbitraria, e la massima informazione accessibile è che  $(q', p')$  appartengono al cammino connesso evidenziato in grigio.

**Il postulato di uguale probabilità a priori** (PUPAP) afferma che per un qualunque sistema all'equilibrio le probabilità di occupazione di tutti gli stati accessibili nello spazio delle fasi sono tra loro uguali.

Si osservi che questo postulato costituisce anche una definizione del concetto di equilibrio in meccanica statistica. Un sistema è all'equilibrio (secondo la meccanica statistica) se verifica il PUPAP. Il lettore più accorto potrebbe chiedersi se il PUPAP e la definizione di equilibrio in meccanica statistica appena date non stabiliscano un circolo vizioso sul piano logico. Non è questo il caso, ovviamente. Noi definiamo 'in equilibrio' un sistema che soddisfi il PUPAP. Questo non implica che tale condizione coincida in alcun modo con la definizione di equilibrio della termodinamica, dato che la definizione data è ben diversa da quella adottata in termodinamica. Conseguentemente uno dei nostri obiettivi sarà quello di mostrare l'equivalenza tra la definizione termodinamica e quella statistico-meccanica di equilibrio. Nello specifico, dovremo dimostrare che un sistema in equilibrio secondo la meccanica statistica (a) esista, (b) sia raggiungibile, (c) sia stabile e (d) sia unico.

Sulla scorta di questo unico postulato siamo ora in grado di costruire l'intero edificio teorico della meccanica statistica di equilibrio.

## 4.2 Esistenza e stabilità della condizione di equilibrio

Come già richiamato nella Introduzione, dovremo evitare accuratamente in tutte le fasi di questo processo costruttivo di utilizzare concetti e/o risultati indipendentemente introdotti o dimostrati in termodinamica classica. Questo per evitare, ovviamente, circoli viziosi sul piano logico. In particolare, i primi due obiettivi che ci dobbiamo porre sono quelli di dimostrare la possibilità di discutere di sistemi in equilibrio (secondo la definizione termodinamica). Dato infatti che l'intera meccanica statistica (elementare) si occupa di sistemi in equilibrio, è essenziale dimostrare che tali sistemi possano esistere e che esistano. A tal fine dimostreremo che (a) se un sistema è all'equilibrio, esso vi resterà; e che (b) se un sistema non è all'equilibrio, esso si porterà all'equilibrio in un tempo finito.

La dimostrazione della prima proposizione è affidata al *teorema di Liouville* mentre la seconda proposizione è la tesi del *teorema H*.

### 4.2.1 Teorema di Liouville

Se un sistema isolato è all'equilibrio, esso resterà all'equilibrio in qualsiasi momento successivo.

Sia dato un insieme statistico rappresentativo di sistemi classici con  $f$  gradi di libertà descritto dalle coordinate e dai momenti generalizzati

$$(q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f)$$

e sia  $\rho(q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f) dq_1 \cdots dq_f dp_1 \cdots dp_f$  il numero di sistemi nell'insieme che, al tempo  $t$ , giace nel volume  $(dq_1, \dots, dq_f, dp_1, \dots, dp_f)$  dello spazio delle fasi intorno a  $(q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f)$ . Ciascun sistema si sposta nello spazio delle fasi in accordo con le equazioni di Hamilton

$$\begin{cases} \dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} \\ \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \end{cases} \quad (4.4)$$

Si determini  $\frac{\partial \rho}{\partial t}$ .

Fissiamo la nostra attenzione su un elemento infinitesimo compreso tra  $q_1$  e  $q_1 + dq_1, \dots, p_f$  e  $p_f + dp_f$  (Figura 4.2). Durante l'intervallo di tempo  $dt$  la variazione del numero di sistemi nell'elemento di spazio considerato è pari a  $\frac{\partial \rho}{\partial t} dt (dq_1 \cdots dp_f)$ .

Nel dettaglio, il numero di sistemi che entrano nel volume considerato attraverso la superficie  $q_1 = \text{costante}$  è pari al numero di sistemi che si trovano nel volume  $[\dot{q}_1(q_1) dt] (dq_2 \cdots dp_f)$ , numero che è ovviamente pari a

$$\rho(q_1, \dots, p_f) [\dot{q}_1(q_1) dt] (dq_2 \cdots dp_f)$$

Analogamente, il numero di sistemi che escono dal volume considerato attraverso la superficie  $q_1 + dq_1 = \text{costante}$  è pari al numero di sistemi che si trovano nel volume  $[\dot{q}_1(q_1 + dq_1) dt] (dq_2 \cdots dp_f)$ , numero che è pari a

$$\rho(q_1 + dq_1, \dots, p_f) [\dot{q}_1(q_1 + dq_1) dt] (dq_2 \cdots dp_f) \quad (4.5)$$

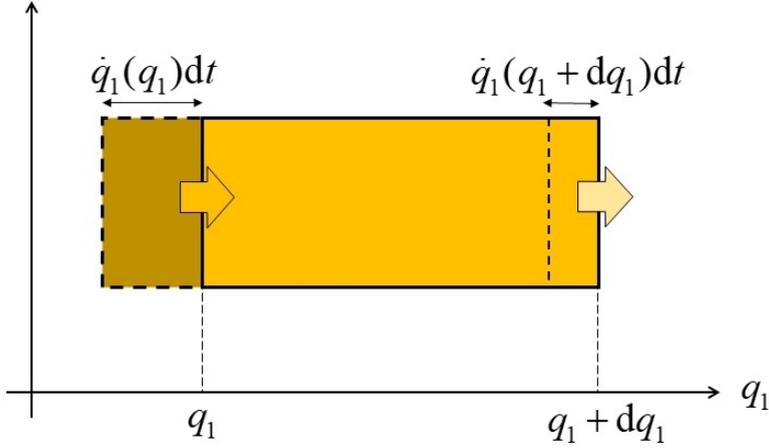


Figura 4.2: Flusso di sistemi attraverso la superficie a  $q_1 = \text{costante}$ .

Sviluppando in serie quest'ultima espressione intorno a  $q_1$  si ricava

$$\begin{aligned}
 & \rho(q_1 + dq_1, \dots, p_f) (\dot{q}_1(q_1 + dq_1) dt) (dq_2 \cdots dp_f) = \\
 & = \left[ \rho(q_1, \dots, p_f) + \frac{\partial \rho(q_1, \dots, p_f)}{\partial q_1} dq_1 \right] \times \\
 & \quad \times \left[ \dot{q}_1(q_1, \dots, p_f) + \frac{\partial \dot{q}_1(q_1, \dots, p_f)}{\partial q_1} dq_1 \right] dt (dq_2 \cdots dp_f)
 \end{aligned} \tag{4.6}$$

Il flusso netto nella direzione normale a  $q_1$  è quindi

$$\begin{aligned}
 & \rho(q_1, \dots, p_f) [\dot{q}_1(q_1) dt] (dq_2 \cdots dp_f) + \\
 & \quad - \rho(q_1 + dq_1, \dots, p_f) [\dot{q}_1(q_1 + dq_1) dt] (dq_2 \cdots dp_f)
 \end{aligned} \tag{4.7}$$

ovvero

$$- \frac{\partial (\rho \dot{q}_1)}{\partial q_1} dt dq_1 \cdots dp_f \tag{4.8}$$

(dove abbiamo trascurato l'infinitesimo di ordine superiore in  $dq_1 dq_1$ ).

Il flusso totale (lungo le  $f$  direzioni) è quindi

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} dt dq_1 \cdots dp_f = \left[ - \sum_{i=1}^f \frac{\partial (\rho \dot{q}_i)}{\partial q_i} - \sum_{i=1}^f \frac{\partial (\rho \dot{p}_i)}{\partial p_i} \right] dt dq_1 \cdots dp_f \tag{4.9}$$

ovvero

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = - \sum_{i=1}^f \left[ \frac{\partial (\rho \dot{q}_i)}{\partial q_i} + \frac{\partial (\rho \dot{p}_i)}{\partial p_i} \right] \quad (4.10)$$

L'ultima equazione può essere anche riscritta, espandendo e raggruppando le derivate parziali, come

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = - \sum_{i=1}^f \left[ \left( \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) + \rho \left( \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} + \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} \right) \right] \quad (4.11)$$

In considerazione tuttavia della (4.4), essa si semplifica a dare

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = - \sum_{i=1}^f \left( \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) \quad (4.12)$$

Pertanto, se al tempo  $t_0$  il sistema è all'equilibrio (ovvero rispetta il PUPAP), allora  $\rho$  è uniforme e quindi

$$\frac{\partial \rho}{\partial p_i} = \frac{\partial \rho}{\partial q_i} = 0 \quad (4.13)$$

per cui  $\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$ . Quanto appena dimostrato implica che in qualsiasi regione dello spazio delle fasi la densità  $\rho$  si mantiene costante nel tempo: se quindi il sistema è all'equilibrio al tempo  $t_0$  resterà all'equilibrio per qualsiasi  $t > t_0$ .  $\square$

Può essere opportuno sottolineare che il teorema di Liouville si applica ai soli sistemi conservativi. L'ipotesi di conservatività dei sistemi emerge osservando che l'Hamiltoniano del sistema (4.4) è chiusa, cioè dipende solo dalle coordinate e dai momenti generalizzati relativi ai gradi di libertà del sistema<sup>1</sup>. Il teorema di Liouville può essere inoltre visto come un teorema di conservazione topologica. Ciò risulta evidente considerando che, dato che la densità degli stati nello spazio delle fasi non cambia nel tempo, allora anche il volume occupato dagli stati di un sistema (ovvero la porzione dello spazio delle fasi occupato dagli stati

---

<sup>1</sup>In linea generale un Hamiltoniano può essere funzione di campi esterni e/o delle posizioni di particelle esterne al sistema. Si consideri ad es. il caso dell'Hamiltoniano (quantistico) elettronica delle molecole, dove appare esplicitamente la posizione dei nuclei

accessibili) è invariante nel tempo, anche se la forma della partizione accessibile può cambiare. Quest'ultima notevole interpretazione del teorema implica che anche per un sistema *non* all'equilibrio è possibile scrivere la derivata *totale* <sup>2</sup> di  $\rho$   $\frac{d\rho}{dt}$  come

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial\rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^f \left( \frac{\partial\rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial\rho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) = 0 \quad (4.14)$$

In vista della (4.12) risulta immediatamente che  $\frac{d\rho}{dt} = 0$ . Questo implica che anche per un sistema fuori equilibrio la densità degli stati risulta costante. Dato che tuttavia il sistema non verifica il PUPAP (e quindi non vale la (4.13)) questo non esclude che, pur essendo nulla la derivata totale di  $\rho$  rispetto al tempo, non lo siano invece in un certo istante per es. le sue derivate parziali rispetto al tempo e al momento generalizzato  $p_1$  – purché la somma algebrica  $\frac{\partial\rho}{\partial t} + \frac{\partial\rho}{\partial p_1} \dot{q}_1$  risulti nulla. In termini geometrici questo implica che mentre nel caso di un sistema inizialmente all'equilibrio risultano conservarsi tanto il volume quanto la forma della partizione dello spazio delle fasi accessibile, per un sistema fuori equilibrio viene garantita la sola conservazione del volume accessibile.

## 4.2.2 Teorema H

Avendo dimostrato che un sistema a molte particelle, purché non sia sottoposto a perturbazioni da parte di agenti esterni, non abbandonerà il suo stato di equilibrio, ci resta da dimostrare che se viceversa un sistema non è all'equilibrio esso tenderà a portarsi in una condizione di equilibrio. Questo completerà l'identificazione dello stato di equilibrio (secondo la definizione della meccanica statistica) non soltanto come uno stato possibile ed esistente ma anche come una condizione privilegiata di qualunque sistema a molte particelle.

Un sistema isolato e non all'equilibrio tenderà a portarsi all'equilibrio in un tempo finito.

Per dimostrare il Teorema H è necessario procedere preliminarmente alla dimostrazione del seguente

---

<sup>2</sup>Cf. Appendice B.5

LEMMA: In un sistema isolato il rateo di transizione  $W_{rs}$  dal microstato  $r$  al microstato  $s$  (entrambi accessibili) è uguale al rateo di transizione  $W_{sr}$  dal microstato  $s$  al microstato  $r$ .

Per definizione, la variazione nel tempo della probabilità di trovare il sistema nel microstato  $r$  è

$$\frac{dP_r}{dt} = \sum_s W_{sr}P_s - \sum_s W_{rs}P_r \quad (4.15)$$

Tale espressione, spesso detta *master equation*, vale sia fuori equilibrio sia all'equilibrio. Ma all'equilibrio in virtù del PUPAP risulta che per ogni stato accessibile  $P_r = P_s$ . Pertanto la (4.15) può essere specializzata all'equilibrio a dare

$$\frac{dP_r}{dt} = \sum_s W_{sr}P_r - \sum_s W_{rs}P_r = P_r \sum_s (W_{sr} - W_{rs}) \quad (4.16)$$

Peraltro, all'equilibrio, in virtù del Teorema di Liouville,  $dP_r/dt = 0$ ; per cui

$$\sum_s (W_{sr} - W_{rs}) \equiv 0 \quad \forall r, s \quad (4.17)$$

che implica  $W_{sr} = W_{rs}$ . □

Possiamo ora procedere alla dimostrazione del Teorema H. Chiamiamo  $r$  e  $s$  due qualsiasi microstati accessibili di un sistema e sia  $P_r$  la probabilità che il sistema si trovi nel microstato  $r$ . Ovviamente  $P_r$  gode della proprietà di normalizzazione

$$\sum_r P_r = 1 \quad (4.18)$$

Detta inoltre  $W_{rs}$  la probabilità di transizione dal microstato  $r$  al microstato  $s$ , è stato appena dimostrato che

$$W_{rs} = W_{sr} \quad (4.19)$$

Allora, valendo la (4.19), la variazione nel tempo della probabilità di occupazione del microstato  $s$ -simo sarà scrivibile come:

$$\frac{dP_r}{dt} = \sum_s W_{sr}P_s - \sum_s W_{rs}P_r = \sum_s W_{rs}(P_s - P_r) \quad (4.20)$$

Definiamo inoltre una quantità  $H$  come il valor medio del logaritmo della probabilità di occupazione di un microstato generico:<sup>3</sup>

$$H := \overline{\ln P_r} = \sum_r P_r \ln P_r \quad (4.21)$$

e calcoliamone la variazione nel tempo:

$$\frac{dH}{dt} = \sum_r \left( \frac{dP_r}{dt} \ln P_r + \frac{dP_r}{dt} \right) = \sum_r \frac{dP_r}{dt} (\ln P_r + 1) \quad (4.22)$$

ovvero, in vista della (4.20),

$$\frac{dH}{dt} = \sum_r \sum_s W_{rs} (P_s - P_r) (\ln P_r + 1) \quad (4.23)$$

Possiamo riscrivere questa espressione anche invertendo tra di loro i due stati  $r$  e  $s$ :

$$\frac{dH}{dt} = \sum_r \sum_s W_{rs} (P_r - P_s) (\ln P_s + 1) \quad (4.24)$$

dove abbiamo fatto uso della (4.19). Pertanto, sommando membro a membro le (4.23)-(4.24) e dividendo per 2 otteniamo:

$$\frac{dH}{dt} = -\frac{1}{2} \sum_r \sum_s W_{rs} (P_r - P_s) (\ln P_r - \ln P_s) \quad (4.25)$$

Osserviamo ora che se  $P_r > P_s$  allora anche  $\ln P_r > \ln P_s$ ; e se  $P_r < P_s$  allora anche  $\ln P_r < \ln P_s$ . Pertanto sarà sempre  $(P_r - P_s)(\ln P_r - \ln P_s) \geq 0$  e quindi

$$\frac{dH}{dt} \leq 0 \quad \forall r, s \quad (4.26)$$

Ne consegue che la quantità  $H$  non può aumentare. Dato che  $H$  è una grandezza limitata (ovvero  $\text{Inf } H(t) > -\infty$ ), questo implica che il sistema si porterà in una condizione finale in cui  $dH/dt = 0$  – ovvero  $P_r = P_s$ ; in altri termini il sistema evolverà verso una condizione finale in cui l'intero spazio delle fasi accessibile è occupato uniformemente. Ma questa è per definizione la condizione che, attraverso il PUPAP, è associata alla condizione di equilibrio. Pertanto risulta dimostrato che il sistema evolverà sempre verso l'equilibrio.

<sup>3</sup>Non si confonda questa quantità con l'hamiltoniano!

### 4.3 Processi quasi-statici

Avendo ora dimostrato che un sistema evolve sempre verso l'equilibrio risulta legittimo discutere di processi che decorrono in modo tale che un sistema si trovi in ogni istante arbitrariamente vicino alle condizioni di equilibrio. Un tale processo è detto *quasi-statico*<sup>4</sup>. Se l'energia del sistema in un suo microstato  $r$  è pari a

$$E_r = E_r(x_1, \dots, x_n) \quad (4.27)$$

(dove con  $x_i$  identifichiamo dei generici parametri esterni), allora per una variazione infinitesima di uno di questi parametri  $x_\alpha$  risulterà

$$dE_r = \sum_{\alpha} \frac{\partial E_r}{\partial x_{\alpha}} dx_{\alpha} \quad (4.28)$$

Di conseguenza, il lavoro fatto dal sistema risulta pari a

$$dW_r = -dE_r = \sum_{\alpha} X_{\alpha,r} dx_{\alpha} \quad (4.29)$$

dove

$$X_{\alpha,r} := -\frac{\partial E_r}{\partial x_{\alpha}} \quad (4.30)$$

è detta *forza generalizzata coniugata* con lo *spostamento generalizzato*  $x_{\alpha}$ . Ad esempio, se  $x_{\alpha}$  è una distanza (spostamento), allora la forza generalizzata coniugata è una forza nel senso convenzionale della Meccanica. Più in generale per un insieme statistico di sistemi possiamo scrivere che

$$dW = \sum_{\alpha} \overline{X_{\alpha}} dx_{\alpha}, \quad \overline{X_{\alpha}} := -\overline{\frac{\partial E_r}{\partial x_{\alpha}}} \quad (4.31)$$

che esprime il lavoro infinitesimo fatto dal sistema sull'ambiente.

Come esempio, consideriamo il caso (notevole) della forza generalizzata coniugata con il volume. Possiamo scrivere che l'energia del sistema in un microstato  $r$  è pari a

$$E_r = E_r(V) \quad (4.32)$$

---

<sup>4</sup>Si confronti questa definizione con quella termodinamica riportata a pagina 123.

Nel caso di un pistone, con semplici considerazioni meccaniche possiamo dimostrare che

$$dW_r = (p_r A) ds = p_r (A ds) = p_r dV$$

Allora

$$dW_r = -dE_r$$

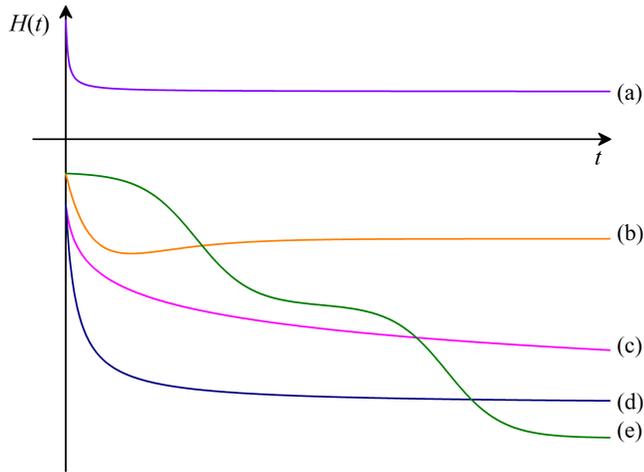
e quindi

$$p_r = -\frac{\partial E_r}{\partial V} \quad (4.33)$$

cioè  $p_r$  è la forza generalizzata coniugata a  $V$ .

#### 4.4 Punto di verifica

1. Si rappresenti in maniera schematica, eventualmente attraverso una mappa concettuale, la sequenza dei passaggi logici che conducono alla dimostrazione del teorema di Liouville.
2. Si analizzino le connessioni tra il lemma e il teorema H, mostrando come sia possibile che la reversibilità microscopica  $W_{rs} = W_{sr}$  conduca a dimostrare l'irreversibilità ( $dH/dt \geq 0$ ) del processo di raggiungimento della condizione di equilibrio.
3. Nella partizione dello spazio delle fasi e nella conseguente costruzione dei microstati si è assunto che l'indeterminazione statistica  $\delta q$ ,  $\delta p$  sia la stessa per tutte le coordinate generalizzate  $q_i$  e per tutti i momenti generalizzati  $p_i$ . Sarebbe possibile costruire invece microstati associando a ciascun  $q_i$  e  $p_i$  specifiche indeterminazioni  $\delta q_i$  e  $\delta p_i$ ? E, se sì, che effetto questo avrebbe sulla teoria sviluppata in questo capitolo?
4. Si analizzino le seguenti curve  $H(t)$



e si discuta quali di esse sono ammissibili.

5. La *master equation* [Eq. (4.20)] descrive l'evoluzione di  $P_r(t)$  assumendo che il numero di sistemi che transiscono dal generico microstato  $s$  sia proporzionale a  $P_s$ . Si giustifichi l'assenza nella *master equation* di termini non lineari (ad es. quadratici) in  $P_s$ .
6. Determinare la forza generalizzata associata alla densità di corrente elettrica.

## 4.5 Spunti di approfondimento

Sul Teorema H e sulle sue criticità può senz'altro essere interessante l'ottimo lavoro di rassegna critica Uffink, J. *Compendium of the foundations of classical statistical physics*, in Butterfield, J. e Earman, J. (eds.), *Handbook of the Philosophy of Science, Philosophy of Physics*. Amsterdam, North-Holland, (2007), <http://philsci-archive.pitt.edu/2691/>, in particolare per la sua sezione 4. Più impegnativa ma certamente interessante la lettura di Mehra, J. *Einstein and the foundation of statistical mechanics*. «Physica», 79A:447–477, (1975) sulla interpretazione e la rilettura del teorema H da parte di Einstein

Sul concetto di tempo e sulla sua emergenza in meccanica statistica, molti sono i testi di diversa complessità che possono essere suggeriti. Il libro Coveney, P. e Highfield, R. *The Arrow of Time*. New York, Flamingo

Publ., (1991) è un piccolo classico uscito dalla penna di un chimico fisico allievo di Prigogine e di un giornalista scientifico del *Daily Telegraph*. Leggibile e semplice, percorre la strada dalla meccanica newtoniana alla biologia e all'evoluzionismo passando attraverso la meccanica quantistica e quella relativistica, evidenziando le apparenti contraddizioni tra la concezione del tempo meccanicistico e quello termodinamico. Le conclusioni, per quanto riportate senza pretesa di esaustività e senza sviluppare teorie formali, sono tuttavia corrette e ancora oggi attuali nelle scienze fisiche.

Recentemente uscito e ancora sul versante della divulgazione di alto livello uno splendido e colto saggio di Carlo Rovelli: Rovelli, C. *L'ordine del tempo*. Milano, Adelphi, (2017) sulla disgregazione del concetto classico di tempo tra meccanica quantistica e teorie relativistiche. L'apparato di note consente eventuali approfondimenti.

Si occupa anche di tempo lo splendido Ghirardi, G.C. *Un'occhiata alle carte di Dio*. Milano, Il Saggiatore, (2009) che affronta il problema del tempo partendo dalla meccanica quantistica invece che dalla meccanica statistica

Decisamente più formale e impegnativo un altro classico della fisica dei primi del secolo, Reichenbach, H. *The Direction of Time*. Mineola, Dover, (1999) ristampa di un testo del 1956 scritto dal grande fisico e filosofo tedesco, padre dell'empirismo logico. Il volume discute il concetto di tempo come supporto del principio di causalità e argomenta la possibilità di una inversione locale del tempo e le sue conseguenze sulla struttura logica del pensiero. Notevoli gli ultimi due capitoli sul concetto di tempo in meccanica statistica e meccanica quantistica.

Sullo stesso tema può essere consigliata la visione del video della prima lezione del corso di meccanica statistica di L. Susskind, disponibile sul canale YouTube della Stanford University: <https://www.youtube.com/watch?v=D1RzvXDXYqA>.

Non può poi mancare un riferimento a Bohm, D. *Casualty and Chance in Modern Physics*. Philadelphia, University of Pennsylvania Press, (1957), particolarmente consigliato a quanti volessero approfondire le connessioni (e le differenze) tra casualismo in meccanica statistica e in meccanica quantistica. Un testo breve ma denso (pur essendo comprensibilissimo per uno studente di scienze) che si focalizza sulla interpretazione bohmiiana della meccanica quantistica.

Infine, per un approfondimento tecnico sul secondo principio della

termodinamica e sui suoi paradossi consigliamo Capek, V. e Sheehan, D.P. *Challenges to the Second Law of Thermodynamics*. New York, Springer, (2005) che propone una rilettura rigorosa e spregiudicatamente critica del secondo principio, del teorema H e di altre questioni ad essi connesse.

# Capitolo 5

## Equivalenti meccanico-statistici

*Oggetto di questo capitolo è la costruzione degli equivalenti meccanico-statistici della temperatura e dell'entropia. Attraversi di essi e facendo uso unicamente del postulato di uguale probabilità a priori sarà quindi possibile dimostrare il principio zeresimo e il secondo e terzo principio della termodinamica. Il primo principio conseguirà immediatamente dalla definizione di calore e dall'applicazione su scala microscopica del principio di conservazione dell'energia.*

### 5.1 Densità degli stati

Sia dato un generico parametro  $y_k$  del sistema, e sia  $\Omega(E)$  il numero di microstati accessibili al sistema stesso. Sia inoltre  $\Omega(E; y_k^*)$  il numero di stati del sistema per cui  $y_k = y_k^*$ . In virtù del PUPAP possiamo allora scrivere che la probabilità che  $y_k^* < y_k < y_k^* + \delta y_k$  risulta

$$P(y_k^*) = \frac{\Omega(E; y_k^*)}{\Omega(E)} \quad (5.1)$$

e quindi il valore di aspettazione di  $y_k$  è esprimibile come:

$$\overline{y_k} = \frac{\sum \Omega(E; y_k^*) y_k^*}{\Omega(E)} \quad (5.2)$$

$\Omega(E)$  dipende per definizione dalla partizione  $\delta E$  delle energie. Nel limite  $\delta E \rightarrow 0$  il numero di partizioni nello spazio delle fasi diverge,

e quindi necessariamente  $\Omega(E) \rightarrow 0$  per ogni  $E$ . Nel caso in cui  $\delta E$  sia macroscopicamente piccola possiamo allora sviluppare in serie di potenze l'espressione del numero totale degli stati del sistema:

$$\Omega(E) = \Omega(E; \delta E) = \Omega(E; 0) + \frac{\partial \Omega(E; \delta E)}{\partial (\delta E)} \delta E + \dots \quad (5.3)$$

Ricordando che  $\Omega(E; 0) = 0$  e trascurando i termini non lineari è quindi possibile definire una *densità degli stati*  $\omega(E)$  come:

$$\Omega(E) = \omega(E) \delta E \quad (5.4)$$

Per esprimere la dipendenza funzionale di  $\Omega$  e di  $\omega$  da  $E$  si osservi che l'ipervolume accessibile ad un sistema con energia  $E^*$  è determinato dalla condizione  $E^* \leq E(q_1, \dots, p_f) \leq E^* + \delta E$  nello spazio delle fasi. Ad esempio, nel caso dell'oscillatore armonico monodimensionale (Fig. 4.1) ( $f = 1$ ) risulta esplicitamente che  $E^* \leq E = p^2 + q^2 \leq E^* + \delta E$ , disequazione che definisce una regione la cui misura (area) è  $\sim (E^*)^{1/2} \delta E$ . Nel caso invece di *due* oscillatori armonici monodimensionali ( $f = 2$ ) l'analogia disequazione risulterebbe

$$E^* \leq E = E_1 + E_2 = (p_1^2 + q_1^2) + (p_2^2 + q_2^2) \leq E^* + \delta E$$

(dove i pedici indicano l'oscillatore considerato), che definisce il bordo (tridimensionale) di un'ipersfera. La misura del bordo risulta  $\sim [(E_1^* + E_2^*)^{1/2}]^3 \delta E$  (con  $E_1^* + E_2^* = E^*$ )<sup>1</sup>. Estensivamente, nel caso generale ( $f$  gradi di libertà,  $2f$  dimensioni) l'equazione

$$E^* \leq \sum_{i=1}^f (p_i^2 + q_i^2) \leq E^* + \delta E$$

(dove  $\sum_{i=1}^f E_i^* = E^*$ ) definisce una regione  $(2f - 1)$ -dimensionale di misura  $\mathcal{S}$

$$\mathcal{S} = \delta E \left[ \left( \sum_{i=1}^f E_i^* \right)^{1/2} \right]^{2f-1} = \delta E \left( \sum_{i=1}^f E_i^* \right)^{f-\frac{1}{2}} \quad (5.5)$$

<sup>1</sup>Si ricordi che in uno spazio  $n$ -dimensionale la superficie di una ipersfera di raggio  $r$  descritta dall'equazione  $\sum_{i=1}^n x_i^2 = r^2$  è  $\sim r^{n-1}$

Si noti che il risultato appena ottenuto è stato esemplificato per il caso di una collezione di oscillatori armonici ma non dipende in alcun modo dalla forma funzionale  $E = E(q_1, \dots, p_f)$ .

Essendo

$$\sum_{i=1}^f E_i^* = E^* \quad (5.6)$$

nel limite  $f \rightarrow \infty$  risulta

$$\left( \sum_{i=1}^f E_i^* \right)^{f-\frac{1}{2}} \sim (E^*)^f \quad (5.7)$$

Il numero di microstati accessibili  $\Omega$  è pari al rapporto tra la misura  $\mathcal{S}$  [(5.5)] e quella di un singolo microstato nello spazio delle fasi,  $h_0^f$ . Pertanto

$$\Omega(E^*) \sim \delta E \left( \frac{E^*}{h_0} \right)^f \quad (5.8)$$

Risulta quindi possibile concludere che  $\Omega(E^*)$  dipende dall'energia disponibile e dal numero di gradi di libertà come  $\sim (E^*)^f$  — ovvero, in generale

$$\Omega(E) \sim E^f \quad (5.9)$$

Si noti che la dimostrazione non dipende in alcun modo dalla Meccanica (quantistica o classica) scelta per descrivere la fisica del sistema né da ipotesi di alcun genere relative alla distribuzione delle energie accessibili ai singoli gradi di libertà del sistema — ma impiega unicamente le proprietà topologiche dello spazio delle fasi.

## 5.2 Temperatura e entropia

### 5.2.1 Considerazioni preliminari

Consideriamo adesso due sistemi macroscopici  $A$  e  $A'$ , di energie rispettivamente  $E$  ed  $E'$  partizionate rispettivamente come  $\delta E$  e  $\delta E'$ . Siano rispettivamente  $\Omega(E)$  e  $\Omega'(E')$  i relativi numeri di stati accessibili. I due sistemi  $A$  e  $A'$  siano inoltre non isolati termicamente, cioè siano separati da una parete diatermica<sup>2</sup>; mentre il sistema complessivo  $A \cup A'$ ,

<sup>2</sup>definita come una parete che consente uno scambio di energia tra i sistemi.

che chiameremo  $A^{(0)}$ , sia isolato termicamente dal resto dell'universo<sup>3</sup>. Trascurando l'energia di interazione tra  $A$  e  $A'$  possiamo quindi scrivere che

$$E^{(0)} = E + E' \quad (5.10)$$

dove  $E^{(0)}$  è l'energia del sistema  $A^{(0)}$ . Dato che  $A$  e  $A'$  possono scambiare energia (e quindi in generale non sono inizialmente all'equilibrio), l'occupazione degli stati di  $A$  non rispetta necessariamente il PUPAP. Pertanto tutto ciò che possiamo dire dell'energia di  $A$  è che essa è compresa fra 0 e  $E^{(0)}$ . Inoltre, una volta fissata l'energia  $E$  del sistema  $A$ , risulta ovviamente anche fissata l'energia del sistema  $A'$ , che sarà pari a  $(E^{(0)} - E)$ . Quindi, complessivamente, anche il numero di stati del sistema  $A^{(0)}$  risulterà fissato. Possiamo concludere allora che tale numero dipende funzionalmente da  $E$ :  $\Omega^{(0)}(E^{(0)}) = \Omega^{(0)}(E)$ . Allora la probabilità che il sistema  $A$  abbia energia compresa tra  $E$  e  $E + \delta E$  risulta

$$P(E) = \frac{\Omega^{(0)}(E)}{\sum_E \Omega^{(0)}(E)} \quad (5.11)$$

Peraltro, ovviamente

$$\Omega^{(0)}(E) = \Omega(E)\Omega'(E^{(0)} - E) \quad (5.12)$$

per cui, sostituendo la (5.12) nella (5.11) ricaviamo

$$P(E) = C\Omega(E)\Omega'(E^{(0)} - E) \quad (5.13)$$

dove  $C$  è un'opportuna costante di normalizzazione. Ora, dato che  $\Omega(E)$  cresce rapidamente con  $E$  [cf. Eq. (5.9)] mentre  $\Omega'(E^{(0)} - E)$  invece decresce rapidamente con  $E$ , allora la probabilità  $P(E)$  sarà necessariamente una funzione con un massimo fortemente pronunciato, sostanzialmente nulla ovunque tranne che in un intorno di un valore  $\bar{E}$  dove presenterà un massimo.  $\bar{E}$  risulta determinabile calcolando il massimo della funzione  $P(E)$  ovvero, il che è equivalente, calcolando il massimo della

---

<sup>3</sup>ovvero non sia in grado di scambiare energia con l'ambiente. Adottiamo qui e di seguito le definizioni di sistema, ambiente e universo della termodinamica classica (cf. pagina 119).

funzione  $\ln P(E)$ <sup>4</sup>:

$$\left. \frac{\partial \ln P(E)}{\partial E} \right|_{E=\bar{E}} = \frac{1}{P(\bar{E})} \left. \frac{\partial P(E)}{\partial E} \right|_{E=\bar{E}} = 0 \quad (5.14)$$

ovvero

$$\left. \frac{\partial \ln \Omega(E)}{\partial E} \right|_{E=\bar{E}} + \left. \frac{\partial \ln \Omega'(E^{(0)} - \bar{E})}{\partial E} \right|_{E=\bar{E}} = 0 \quad (5.15)$$

Allora, dato che

$$\frac{\partial \ln \Omega'(E^{(0)} - E)}{\partial E} = \frac{\partial \ln \Omega'(E^{(0)} - E)}{\partial (E^{(0)} - E)} \frac{\partial (E^{(0)} - E)}{\partial E} = - \frac{\partial \ln \Omega'(E^{(0)} - E)}{\partial (E^{(0)} - E)} \quad (5.16)$$

risulta che

$$\left. \frac{\partial \ln \Omega(E)}{\partial E} \right|_{E=\bar{E}} - \left. \frac{\partial \ln \Omega'(E')}{\partial (E')} \right|_{E'=\bar{E}'} = 0 \quad (5.17)$$

Se ora definiamo una nuova grandezza

$$\beta(E) := \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \quad (5.18)$$

dalla (5.17) risulta immediatamente che

$$\beta(\bar{E}) = \beta'(\bar{E}') \quad (5.19)$$

È comodo definire inoltre un nuovo parametro adimensionale  $T$  come

$$k_B T := \frac{1}{\beta} \quad (5.20)$$

dove  $k_B$  è una costante<sup>5</sup> che ha le dimensioni di una energia [ $\beta$  ha le dimensioni del reciproco di una energia – cf. eq. (5.18)].

Definiamo poi una ulteriore nuova quantità  $S$ :

$$S := k_B \ln \Omega \quad (5.21)$$

---

<sup>4</sup>Ricordiamo che la funzione  $\ln x$  è una funzione monotona, e che quindi  $\frac{d \ln(f)}{dx} = \frac{f'}{f} = 0 \Leftrightarrow f' = 0$ .

<sup>5</sup>detta costante di Boltzmann, in onore del fisico austriaco Ludwig Boltzmann (1844 † 1906).

Dato che  $P(E)$  è massima per  $E = \bar{E}$ , allora dalla (5.13) segue anche che

$$\ln \Omega(\bar{E}) + \ln \Omega'(E^{(0)} - \bar{E}) = \max \quad (5.22)$$

ovvero che

$$S + S' = \max \quad (5.23)$$

Sulla scorta delle (5.19)-(5.20) possiamo anche concludere che la condizione (5.23) si verifica quando  $T = T'$ .

Riassumendo, abbiamo introdotto due nuove quantità  $S$  e  $T$  che hanno dimostrato di avere un comportamento non contrastante con quello atteso per un equivalente meccanico-statistico dell'entropia e della temperatura. Si osservi tuttavia che questo *non* è sufficiente a dimostrare che le quantità  $S$  e  $T$  abbiano effettivamente *tutte* le caratteristiche delle grandezze termodinamiche entropia e temperatura.

È inoltre utile notare che, dato che  $\Omega^{(0)}$  è una funzione con un massimo stretto, allora  $\bar{E}$  è anche l'energia media di  $A$ . È interessante valutare la larghezza del picco corrispondente al massimo della funzione  $\Omega$ . Sulla scorta del Teorema del Limite Centrale [eq. (2.27)] possiamo scrivere che il rapporto fra l'ampiezza a metà altezza  $\Delta E^*$  di  $\Omega^{(0)}$  [ovvero di  $P(E)$ ] e l'energia del suo massimo risulta pari a

$$\frac{\Delta E^*}{\bar{E}} \approx \frac{1}{f^{1/2}} \quad (5.24)$$

Tipicamente,  $f$  è dell'ordine del numero di Avogadro (cioè circa  $10^{24}$ ) e quindi il rapporto risulta dell'ordine di  $10^{-12}$ . Tale rapporto rappresenta la probabilità di una fluttuazione statistica attorno al valor medio. In altri termini, mentre in termodinamica ciascuna grandezza può assumere soltanto un definito valore (approccio deterministico), in meccanica statistica, come già più volte osservato, ogni predizione ha un carattere probabilistico, e pertanto il valore di qualsivoglia grandezza è soltanto il suo valore più probabile, non escludendosi la possibilità che tale grandezza possa assumere valori che si discostano dal valore più probabile. L'eq. (5.24) mostra come, nel limite termodinamico, la probabilità di osservare uno scostamento significativo dal valore di aspettazione risulti essere apprezzabile solo per scostamenti estremamente piccoli, normalmente molto più piccoli dell'errore sperimentale nella misura di una qualsivoglia grandezza. Viceversa, scostamenti significativi, superiori all'errore sperimentale e quindi rilevabili, sono estremamente

improbabili – e non vengono di regola osservati. Questo naturalmente è vero soltanto nel limite termodinamico, cioè per sistemi costituiti da un numero assai elevato di particelle. Laddove viceversa il numero di particelle che costituiscono il sistema risulti piccolo, le fluttuazioni rispetto al valore di aspettazione diventano significative e anche praticamente importanti (osservabili). In sistemi costituiti, ad esempio, da poche centinaia di particelle le previsioni termodinamiche normalmente non sono fisicamente significative e risulta necessario considerare con attenzione la possibilità di osservare fluttuazioni rispetto ai valori di aspettazione, fluttuazioni che possono controllare di fatto il comportamento fisico del sistema. Un esempio tipico è fornito dal fenomeno del *moto browniano*, osservato per la prima volta dal botanico scozzese Robert Brown nel 1827. Studiando al microscopio delle particelle di polline in acqua egli osservò che i granuli di polline erano in continuo movimento lungo direzioni casuali. Il fenomeno rimase senza spiegazione per quasi ottanta anni finché nel 1905 Einstein ne fornì una spiegazione attribuendo la causa del moto alle collisioni delle molecole d'acqua con i granuli di polline. Come ampiamente visto, le particelle di un sistema (l'acqua, nel caso considerato) seguono un moto disordinato. Le loro collisioni con un oggetto macroscopico trasferiscono momento lineare ad ogni collisione. Se trattiamo le collisioni come perfettamente elastiche è facile mostrare che, dette  $m$  e  $M$  le masse delle molecole d'acqua e dell'oggetto macroscopico, la velocità finale dell'oggetto macroscopico dopo una singola collisione  $\mathbf{v}_{0,f}^{(1)}$  risulta

$$\mathbf{v}_{0,f}^{(1)} = \frac{2m}{m+M} \mathbf{v}_{j,i} \quad (5.25)$$

dove  $\mathbf{v}_{j,i}$  è la velocità iniziale della  $j$ -sima molecola d'acqua. Dopo  $n_c$  collisioni risulta quindi

$$\mathbf{v}_{0,f}^{(n_c)} = \frac{2m}{m+M} \sum_{j=1}^{n_c} \mathbf{v}_{j,i} \quad (5.26)$$

Il numero di collisioni per unità di tempo è proporzionale alla superficie dell'oggetto macroscopico  $\sigma$ . Pertanto, nell'intervallo di tempo  $\tau$  l'oggetto subirà  $n_c \propto \tau \sigma$  impatti. Il valore medio della velocità dell'oggetto macroscopico è quindi

$$\mathbf{v}_{0,f}^{(n_c)} = \frac{2m}{m+M} \langle \mathbf{v}_{j,i} \rangle_{\tau} \quad (5.27)$$

dove il simbolo  $\langle \dots \rangle_\tau$  è l'operatore di media calcolata sulla popolazione di eventi di collisioni che hanno luogo nell'intervallo di tempo  $\tau$ . Dato che, come già osservato, le molecole d'acqua si muovono in direzioni casuali, se  $\tau \rightarrow \infty$  allora  $\langle \mathbf{v}_{j,i} \rangle_\tau \rightarrow 0$ . Se tuttavia il numero di collisioni  $n_c$  che hanno luogo in un intervallo di tempo dell'ordine di quello richiesto per misurare la posizione dell'oggetto è piccolo (per un'osservazione diretta al microscopio  $\tau \approx 1$  s), il valore medio resta il valore di aspettazione (valore più probabile) ma le fluttuazioni rispetto alla media statistica diventano osservabili [cf. eq. (5.24)], costituendo la spiegazione dei moti browniani. Una disamina quantitativa del fenomeno esula dagli obiettivi di questo corso. È tuttavia evidente che la probabilità di osservare moti browniani sarà tanto maggiore quanto minore è  $\sigma$  (che controlla la deviazione dalla media statistica); e quanto minore sono  $M$  e la viscosità del fluido, che determinano rispettivamente  $\mathbf{v}_{0,f}^{(1)}$  ( $\propto 2m/(m+M) \approx 2m/M$ ) e la distanza percorsa dall'oggetto tra due collisioni, a parità di  $\mathbf{v}_{0,f}^{(1)}$ . Questo spiega perché i moti browniani sono osservabili ad occhio nudo solo impiegando particelle 'macroscopiche' comunque di piccole dimensioni ( $\leq 10^{-6}$  m, per cui  $\sigma \leq 10^{-10}$  m<sup>2</sup> e  $M \leq 10^{-7}$  kg).

## 5.2.2 Equivalente meccanico-statistico della temperatura

Come già sottolineato, le grandezze  $T$  e  $S$  introdotte con le eqq. (5.20) e (5.21) sono per il momento ancora da considerare del tutto disgiunte dalle grandezze temperatura e entropia della termodinamica classica. In questa sottosezione vogliamo dimostrare che tali grandezze sono effettivamente equivalenti meccanico-statistici delle corrispondenti grandezze termodinamiche. Nel fare questo *dimostriamo* (cioè ricaveremo per via deduttiva) anche i quattro principi della termodinamica.

Nel caso della 'temperatura' ( $T$  oppure  $\beta$ ), per dimostrare l'equivalenza tra la temperatura termodinamica e quella meccanico-statistica dobbiamo dimostrare per quest'ultima le seguenti tre proposizioni:

- P1** se  $A, A'$ , separatamente in equilibrio con temperature  $T$  e  $T'$ , sono tali che  $T = T'$ , allora  $A$  e  $A'$  restano in equilibrio a  $T = T'$  quando posti in contatto
- P2** se  $A, A'$  hanno temperature  $T \neq T'$ , allora  $A$  e  $A'$  non resteranno in equilibrio quando posti in contatto

**P3** se A e B sono in equilibrio ( $T_A = T_B$ ) e B e C sono in equilibrio ( $T_B = T_C$ ) allora anche A e C sono in equilibrio.

La proposizione P3 ovviamente è il *principio zeresimo della termodinamica* (cf. pag. 120).

La proposizione P1 è stata già dimostrata nella sezione precedente utilizzando considerazioni elementari sulla struttura della funzione  $P(E)$ .

La proposizione P2 può essere dimostrata considerando che dalla proposizione P1 segue necessariamente che se A, A', separatamente in equilibrio con temperature  $T$  e  $T'$ , restano in equilibrio quando posti in contatto, allora  $T = T'$ . Se infatti così non fosse, allora, in virtù di P1, A sarebbe in equilibrio con A' sia quando la temperatura di A' è  $T$  sia quando la temperatura di A' è  $T' \neq T$ . Pertanto esisterebbero due stati distinti di  $A \cup A'$  entrambi in equilibrio, e questo violerebbe il teorema H. Pertanto, per la stessa ragione A e A' non possono essere in equilibrio quando posti a contatto se  $T \neq T'$ , cvd.

La proposizione P3 consegue direttamente invocando la P1 dopo aver osservato che  $T_A = T_C$  e che ogni sistema è caratterizzato da un'unica temperatura.

La grandezza  $T$  indica inoltre la direzione di flusso del calore. Sia  $A^{(0)}$  un sistema isolato e siano A e A' due sue partizioni tali che  $A \cup A' = A^{(0)}$ . Indicando con 'i' e 'f' rispettivamente gli stati iniziali (A e A' non in contatto e separatamente in equilibrio) e finali (A e A' in contatto e in equilibrio), risulta che, dato che  $E_f = \bar{E}$ ,

$$P(E_i) \leq P(E_f) \quad (5.28)$$

(dove il segno di uguale vale solo se  $E_i = E_f$ ). Se allora supponiamo che A e A' siano ciascuno separatamente in equilibrio *prima* del contatto, allora

$$\ln C + \ln \Omega(E_i) + \ln \Omega'(E'_i) \leq \ln C + \ln \Omega(E_f) + \ln \Omega'(E'_f) \quad (5.29)$$

e quindi, riarrangiando,

$$[\ln \Omega(E_f) - \ln \Omega(E_i)] + [\ln \Omega'(E'_f) - \ln \Omega'(E'_i)] \geq 0 \quad (5.30)$$

Scrivendo  $E_f = E_i + (E_f - E_i)$ ,  $E'_f = E'_i + (E'_f - E'_i)$  possiamo procedere ad espandere in serie di potenze i due termini relativi agli stati finali

come

$$\begin{aligned}\ln\Omega(E_f) &= \ln\Omega(E_i + (E_f - E_i)) = \ln\Omega(E_i) + \frac{\partial \ln\Omega(E_i)}{\partial E}(E_f - E_i) \\ \ln\Omega'(E'_f) &= \ln\Omega'(E'_i + (E'_f - E'_i)) = \ln\Omega'(E'_i) + \frac{\partial \ln\Omega'(E'_i)}{\partial E'}(E'_f - E'_i)\end{aligned}\quad (5.31)$$

Possiamo ora sostituire la (5.31) nella (5.30) e osservare che, essendo  $A^{(0)}$  isolato,

$$Q := (E_f - E_i) = -(E'_f - E'_i) \quad (5.32)$$

dove abbiamo notato che, non potendo  $A$  e  $A'$  scambiare lavoro meccanico per ipotesi costruttiva, necessariamente scambiano energia come lavoro non-meccanico (ovvero come calore,  $Q$ )<sup>6</sup>. Si ricava quindi immediatamente che

$$(\beta(E_i) - \beta'(E'_i))Q \geq 0 \quad (5.33)$$

dove abbiamo utilizzato la definizione (5.18). L'eq. (5.33) afferma che ponendo a contatto due sistemi non in equilibrio il calore fluisce da  $A'$  ad  $A$  ( $E_f > E_i$ ,  $Q > 0$ ) se  $\beta > \beta'$ ; e viceversa fluisce da  $A$  ad  $A'$  ( $E_f < E_i$ ,  $Q < 0$ ) se  $\beta < \beta'$ . In altri termini il calore fluisce dal corpo con  $\beta$  minore a quello con  $\beta$  maggiore. Usando la grandezza  $T$  in luogo di  $\beta$  possiamo allora concludere che *il calore fluisce dal corpo con  $T$  maggiore a quello con  $T$  minore*. È inoltre banale verificare che  $T$  è una quantità definita positiva. Pertanto possiamo ora definitivamente concludere che la grandezza  $T$  definita in eq. (5.20) è un *equivalente meccanico-statistico della temperatura* perché è una grandezza definita positiva che verifica il principio zeresimo della termodinamica e che ha la capacità di indicare la direzione di flusso del calore.

È bene sottolineare che in questa sottosezione abbiamo contemporaneamente (a) individuato un equivalente meccanico-statistico della temperatura; e (b) dimostrato il principio zeresimo della termodinamica – due risultati indipendenti di notevole importanza nel percorso di costruzione di una teoria in grado di generare come proprio modello la termodinamica classica.

### 5.2.3 Equivalente meccanico-statistico dell'entropia

Definiamo *bagno termico* in meccanica statistica, in completa analogia con la termodinamica classica, un sistema in grado di scambiare una

---

<sup>6</sup>Cf. nota a pag. 121.

quantità di calore  $Q$  arbitraria con un altro sistema senza alterare in maniera significativa la propria energia: se  $E_i$  è la sua energia prima dello scambio, è  $|Q/E_i| < \varepsilon \forall \varepsilon > 0$ .

Consideriamo allora il caso in cui  $A'$  sia un bagno termico rispetto ad  $A$ . Possiamo conseguentemente sviluppare l'espressione del numero degli stati del bagno termico a seguito di una perturbazione derivante dall'interazione con il sistema  $A$  come

$$\ln \Omega'(E'_i + Q') = \ln \Omega'(E'_i) + \frac{\partial \ln \Omega'(E'_i)}{\partial E'} Q' + \dots \quad (5.34)$$

Trascurando i termini non lineari si ottiene:

$$\ln \Omega'(E'_i + Q') = \ln \Omega'(E'_i) + \frac{Q'}{k_B T'} \quad (5.35)$$

dove abbiamo fatto uso della (5.18) e della (5.20). Osserviamo che  $E'_i + Q' = E'_f$ , per cui, riarrangiando, otteniamo

$$\Delta S' = \frac{Q'}{T'} \quad (5.36)$$

Nel caso generale (quando cioè  $A'$  non è un bagno termico ma un altro generico sistema) si può osservare che qualsiasi sistema è un bagno termico per scambi di calore infinitesimi  $\delta Q$ . Infatti  $|\delta Q/E_i| < \varepsilon \forall \varepsilon > 0$  per qualsiasi  $E_i$ . Inoltre, se  $A$  e  $A'$  sono all'equilibrio, in virtù della P1 (58)  $T = T'$ . Pertanto il risultato (5.36) può essere esteso e scritto come

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (5.37)$$

che ovviamente coincide con la definizione termodinamica di entropia [cf. eq. (A.8)]. Pertanto la grandezza  $S$  definita dall'eq. (5.21) è *l'equivalente meccanico-statistico dell'entropia*.

Inoltre, dalla eq. (5.29), semplificando  $\ln C$  e moltiplicando per  $k_B$ , otteniamo immediatamente

$$S(\bar{E}_f) + S'(\bar{E}'_f) \geq S(\bar{E}_i) + S'(\bar{E}'_i) \quad (5.38)$$

ovvero

$$\Delta S + \Delta S' \geq 0 \quad (5.39)$$

che è l'enunciato del *secondo principio della termodinamica* (cf. pag. 123)<sup>7</sup>.

## 5.2.4 Comportamento dell'entropia nel limite di temperatura nulla

Diversamente che in termodinamica, in meccanica statistica l'entropia è definita con riferimento all'insieme dei microstati di un sistema. Possiamo quindi analizzare il comportamento dell'entropia non soltanto relativamente ad uno stato di riferimento, come accade in termodinamica, ma anche in assoluto. In particolare è possibile valutare il comportamento dell'entropia nel limite di energia (interna) nulla<sup>8</sup>. Dato che il numero degli stati accessibili al sistema diminuisce al diminuire dell'energia ( $\Omega \sim E^f$ ), l'entropia, che è proporzionale al logaritmo del numero degli stati accessibili, diminuirà anch'essa al diminuire dell'energia. Peraltro, dalla definizione di  $\beta$

$$\frac{\partial \beta}{\partial E} = \frac{\partial}{\partial E} \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \sim \frac{\partial}{\partial E} \frac{\partial \ln E^f}{\partial E} = f \frac{\partial}{\partial E} \frac{1}{E} = -\frac{f}{E^2} < 0 \quad (5.40)$$

per cui  $\beta$  aumenterà al diminuire di  $E$  – e conseguentemente  $T$  diminuirà con  $E$ . Pertanto possiamo concludere che nel limite di temperatura nulla l'entropia tenderà ad un valore minimo  $S_0$  (non negativo, dato che necessariamente  $\Omega \geq 1$ ) e indipendente dallo stato del sistema:

$$\lim_{T \rightarrow 0_+} S(T) = S_0 \geq 0 \quad (5.41)$$

Questo enunciato costituisce il *terzo principio della termodinamica*. Il terzo principio della termodinamica ha un ruolo piuttosto particolare in termodinamica: da un lato, infatti, l'intera teoria termodinamica può essere costruita senza ricorrere a tale principio dato che la termodinamica classica, come abbiamo appena ricordato, è interessata soltanto alla

<sup>7</sup>Può essere opportuno notare che, in tutta questa trattazione, non è risultato necessario dimostrare il primo principio della termodinamica (cf. pag. 120). In meccanica statistica non sussiste infatti una distinzione tra energia meccanica e energia non-meccanica (calore) dato che tutte le quantità della teoria fanno riferimento all'energia dei sistemi [che è la cosiddetta energia interna della termodinamica – eq. (A.4)] in modo non differenziato. Pertanto risulta non necessario introdurre esplicitamente né l'equivalenza tra calore ed energia meccanica (il calore è l'energia trasferita non come lavoro meccanico, elettrico o magnetico) né conseguentemente estendere il principio di conservazione dell'energia (che è l'oggetto del primo principio).

<sup>8</sup>Vedi nota a pag. 62.

determinazione di *variazioni* dei potenziali termodinamici e non ai loro valori assoluti. Dall'altro, il terzo principio opera come una estensione del secondo principio (pur essendo non deducibile da esso) garantendo l'impossibilità del moto perpetuo di seconda specie anche operando contro un termostato a temperatura nulla: il secondo principio della termodinamica prevederebbe infatti la possibilità di generare cicli di Carnot a rendimento unitario se il termostato freddo si trovasse a temperatura nulla, mentre dal terzo principio è possibile desumere che la temperatura nulla non è raggiungibile in un numero finito di cicli di funzionamento di una macchina frigorifera. Ovviamente, nel contesto della meccanica statistica tale principio assume le caratteristiche di un teorema, deducibile dal PUPAP come i precedenti tre principi.

È immediato verificare che  $S_0 = 0$  se e solo se lo stato fondamentale è non degenere, ovvero se, nel limite di temperatura nulla, resta un solo stato accessibile al sistema ( $\Omega = 1$ ).

### 5.3 Commenti conclusivi

Possiamo a questo punto riassumere, per comodità di riferimento, gli enunciati dei principi della termodinamica dimostrati per via deduttiva in meccanica statistica:

**Principio zeresimo:** se due sistemi sono in equilibrio termico con un terzo sistema, sono anche in equilibrio termico tra loro

**Primo Principio:** un macrostato di equilibrio di un sistema è descrivibile con una quantità  $\bar{E}$  (corrispondente all'energia interna  $U$  della termodinamica) che ha le seguenti proprietà:

$$\begin{aligned} \bar{E} &= \text{cost.} && \text{se il sistema è isolato} \\ \Delta\bar{E} &= -W + Q && \text{altrimenti} \end{aligned}$$

(dove  $W$  è il lavoro fatto da sistema e  $Q$  è il calore assorbito da sistema)

**Secondo Principio:** un macrostato di equilibrio di un sistema è descrivibile con una quantità  $S$  (entropia) definita come

$$\Delta S = \frac{dQ}{T} \text{ per una trasformazione quasi-statica}$$

e che ha la seguenti proprietà:

- $\Delta S > 0$  per una trasformazione adiabatica irreversibile;
- $\Delta S = 0$  per una trasformazione adiabatica reversibile

**Terzo Principio:** l'entropia di un qualsiasi sistema è tale che

$$\lim_{T \rightarrow 0^+} S(T) = S_0 \geq 0$$

dove  $S_0$  non dipende da alcun parametro del sistema.

Ancora una volta dobbiamo sottolineare che, mentre in termodinamica le quattro leggi (zeresima, prima, seconda e terza) sono postulati (cioè sono proposizioni non deducibili da altre proposizioni), in meccanica statistica queste stesse proposizioni sono dedotte e dimostrate a partire da un unico postulato (il postulato di uguale probabilità a priori).

## 5.4 Punto di verifica

1. Si assuma *per assurdo* che siano possibili temperature negative, cioè che per un sistema all'equilibrio sia  $\beta < 0$ . Discuterne le implicazioni sulla dipendenza di  $\Omega$  dall'energia e sul comportamento dell'equivalente statistico dell'entropia nel limite di temperatura  $T$  nulla per  $\beta \rightarrow \pm\infty$
2. Si è dimostrato che la quantità  $S$  [eq. (5.21)] è l'equivalente statistico della entropia termodinamica e che, in particolare, in un sistema isolato  $S$  può solo aumentare in un processo naturale (spontaneo) quale quello che lo porta verso l'equilibrio. Peraltro il teorema H mostra come le quantità  $H$  [eq. (4.21)] può solo diminuire fino a portare un sistema isolato in condizioni di equilibrio. Sulla scorta di queste affermazioni si discutano comparativamente le due quantità  $S$  e  $H$ , evidenziandone differenze e somiglianze.

3. L'equivalente statistico dell'entropia è stato definito in rapporto al numero di stati accessibili  $\Omega$  – cioè in funzione dell'informazione disponibile circa il microstato statisticamente occupato da un sistema. Al crescere di  $\Omega$  il livello di informazione sul sistema diminuisce, dato che aumenta il numero di microstati accessibili. In questo senso,  $S$  è una entropia *informazionale*. Tuttavia abbiamo potuto mostrare come, diversamente da  $\beta$ , essa non sia solo *funzionalmente* equivalente all'entropia termodinamica (termica, essendo definita come  $dQ/T$ ) ma addirittura coincidente con essa. Ripercorrendo la dimostrazione in § 5.2.3 si discuta il ruolo giocato dal PUPAP nella dimostrazione dell'uguaglianza delle entropie informazionale e termica.
4. Attualmente le dimensioni tipiche della zona attiva di un transistor integrato sono dell'ordine di  $10^4 \text{ nm}^3$ . Sapendo che la densità del silicio è pari a circa  $5 \times 10^{22} \text{ atomi/cm}^3$  e che tipicamente la frazione atomica di drogante in un semiconduttore è  $\approx 10^{-5}$  si determini il numero di atomi di drogante presenti in una singola zona attiva di un transistor e la probabilità che una fluttuazione raddoppi o dimezzi tale frazione atomica. Si commenti il risultato.

## 5.5 Spunti di approfondimento

Sulle differenze (e le similitudini) tra i concetti di entropia termica e informazionale e sulle connessioni tra temperatura e entropia raccomandiamo la lettura dell'ottimo saggio di A. Thess *The Entropy Principle. Thermodynamics for the Unsatisfied* (Springer, 2011). Utile (anche se impegnativo) il volumetto W. Pauli, *Statistical Mechanics* (Dover, 1973), trascrizione di una breve serie di lezioni tenute da Wolfgang Pauli all'ETH di Zurigo.



## Capitolo 6

# Specializzazione dei risultati a classi di sistemi notevoli

*Gli importanti risultati conseguiti nel capitolo precedente saranno qui declinati su alcune classi di sistemi notevoli. Dopo aver introdotto le distribuzioni microcanonica e canonica, esse verranno impiegate per studiare alcuni specifici sistemi. Nella seconda parte verrà anche introdotta la funzione di partizione, di cui saranno studiate le principali proprietà formali.*

I risultati conseguiti nell'ultimo capitolo, in linea di principio, raggiungono lo scopo che ci eravamo prefissi all'inizio di questo corso, e cioè di individuare degli equivalenti meccanico-statistici delle grandezze fondamentali della termodinamica e di dimostrare i quattro principi della termodinamica stessa. In realtà, esattamente come accade in termodinamica, al fine di rendere utilizzabili da un punto di vista *pratico* i risultati ottenuti risulta comodo se non necessario specializzarli a classi di sistemi particolari ancorché di enorme rilevanza pratica. Come in termodinamica è stato opportuno introdurre potenziali ausiliari, costruiti in maniera da permettere una descrizione più semplice di sistemi isolati e chiusi, così pure in meccanica statistica risulta utile esprimere in maniera analitica la probabilità di occupazione di un microstato per l'equivalente meccanico-statistico dei sistemi isolati e chiusi; e risulta altresì comodo definire una grandezza non fondamentale, che imparemo a chiamare *funzione di partizione*, che ci consentirà di ricavare in maniera semplice, a partire da una descrizione microscopica dei sistemi, i loro potenziali termodinamici e le relative equazioni di stato.

## 6.1 Equivalente meccanico-statistico dei sistemi isolati e chiusi

### 6.1.1 Sistemi isolati

Sia dato un sistema di volume  $V$  costituito da  $N$  particelle. Il sistema risulti isolato nel senso della termodinamica, cioè non in grado di scambiare né materia né energia con l'ambiente; e la sua energia sia quindi compresa tra  $E^*$  e  $E^* + dE$ . Allora, in virtù del PUPAP, la probabilità di trovare il sistema nel microstato  $r$  caratterizzato da una energia  $E_r$  risulta pari a

$$P_r = \begin{cases} C & \text{se } E^* < E_r < E^* + \delta E \\ 0 & \text{se } E_r < E^* \text{ oppure } E_r > E^* + \delta E \end{cases} \quad (6.1)$$

dove la costante  $C$  risulta determinata dalle condizioni di normalizzazione. Un insieme di sistemi di questo tipo è detto *insieme microcanonico* e la distribuzione (6.1) è detta *distribuzione microcanonica*.

### 6.1.2 Sistemi chiusi

Sia dato un sistema  $A$  in equilibrio termico con il bagno termico  $A'$ , e si desideri determinare il valore della probabilità di occupazione del generico microstato  $r$ -simo di energia pari a  $E_r$ . Allora, per il sistema  $A^{(0)} = A \cup A'$  isolato e con energia  $E^{(0)} < E(A^{(0)}) < E^{(0)} + \delta E$  si potrà scrivere che  $E_r + E' = E^{(0)}$  e  $\Omega^{(0)}(E^{(0)}) = \Omega(E)\Omega'(E')$ . Ora, se il sistema  $A$  si trova *proprio* nel microstato  $r$ , allora il numero degli stati accessibili ad  $A^{(0)}$  mentre  $A$  è in  $r$  sarà pari a

$$\Omega^{(0)}(E^{(0)}, A \text{ in } r) = 1 \cdot \Omega'(E') = \Omega'(E') \quad (6.2)$$

In virtù del PUPAP, la probabilità di occupazione di qualsiasi stato accessibile ad  $A^{(0)}$  è la stessa, per cui la probabilità  $P_r$  che  $A$  sia in  $r$  corrisponde alla probabilità che per il sistema  $A^{(0)}$  l'energia sia ripartita di modo che  $A$  abbia a disposizione una energia pari a  $E_r$ . Cioè, per il sistema unione (isolato)  $A^{(0)}$ :

$$P^{(0)}(E^{(0)}|E = E_r) = \frac{\Omega^{(0)}(E^{(0)}|E = E_r)}{\Omega^{(0)}(E^{(0)})} \quad (6.3)$$

dove con  $(E^{(0)}|E = E_r)$  intendiamo riferirci ad una situazione per  $A^{(0)}$  in cui l'energia totale sia ripartita di modo tale che il sottosistema  $A$  abbia a

disposizione un'energia  $E_r$  (e conseguentemente  $A'$  abbia a disposizione una energia  $E^{(0)} - E_r$ )<sup>1</sup>. Allora per  $A$  possiamo scrivere

$$P_r = P^{(0)}(E^{(0)}|E = E_r) \quad (6.4)$$

ovvero, tenendo conto delle eqq. (6.2) e (6.3),

$$P_r(E_r) = C\Omega'(E^{(0)} - E_r) \quad (6.5)$$

dove la costante  $C$  è al solito determinabile invocando la proprietà di normalizzazione.

Dato che  $A'$  è un bagno termico sarà  $E_r \ll E^{(0)}$ . Potremmo pertanto espandere  $\Omega'$  come

$$\ln \Omega'(E^{(0)} - E_r) = \ln \Omega'(E^{(0)}) - \left( \frac{\partial \ln \Omega'}{\partial E'} \right)_{E^{(0)}} E_r \quad (6.6)$$

È immediato riconoscere nell'espressione precedente la grandezza  $\beta'$  (riferita al sistema  $A'$ ). Dato che  $A$  e  $A'$  sono in equilibrio termico, allora  $\beta = \beta'$  e quindi

$$\ln \Omega'(E^{(0)} - E_r) = \ln \Omega'(E^{(0)}) - \beta E_r \quad (6.7)$$

Riarrangiando otteniamo

$$\Omega'(E^{(0)} - E_r) = \Omega'(E^{(0)}) \exp(-\beta E_r) \quad (6.8)$$

da cui, usando la (6.5),

$$P_r = C e^{-\beta E_r} \quad (6.9)$$

In conclusione, normalizzando, ricaviamo

$$P_r = \frac{e^{-\beta E_r}}{\sum_r e^{-\beta E_r}} \quad (6.10)$$

L'esponenziale al numeratore prende il nome di *fattore di Boltzmann*. Il sistema chiuso  $A$  viene indicato in meccanica statistica come *insieme canonico* e la sua distribuzione (6.10) viene detta *distribuzione canonica*.

<sup>1</sup>Il simbolo  $P^{(0)}(E^{(0)}|E = E_r)$  rappresenta una probabilità condizionale.

## 6.2 Applicazioni notevoli della distribuzione canonica

Per vedere come possiamo impiegare i risultati ottenuti nell'analisi di sistemi chimici e fisici consideriamo adesso tre semplici esempi di applicazione della distribuzione canonica.

### 6.2.1 Paramagnetismo

Nel primo caso analizziamo un insieme di  $N_0$  atomi posti in un contenitore di volume  $V$ . Ciascuno di questi atomi sia provvisto di spin, pari a  $\frac{1}{2}$ ; indicheremo con  $\mu$  il modulo del momento magnetico di ciascun atomo. Supponiamo infine che il sistema sia posto ad una temperatura  $T$  e che sia immerso in un campo magnetico  $H$ . Ci proponiamo di determinare il valore medio  $\bar{\mu}_H$  del momento magnetico atomico in presenza del campo esterno.

A tal fine, focalizziamo la vostra attenzione unicamente sulla componente del momento magnetico parallela alla direzione del campo magnetico stesso. Pertanto, essendo il sistema quantizzato, il momento magnetico di ciascun atomo potrà assumere soltanto due valori:  $\mu_H = \pm\mu$ ; di conseguenza, l'energia di ciascun atomo in presenza di un campo magnetico varrà corrispondentemente  $\varepsilon_{\pm} = \mp\mu H$ . Il sistema è evidentemente un sistema canonico dato che non può scambiare materia con l'ambiente ma evidentemente scambia energia con l'ambiente stesso (ovvero con un termostato a temperatura  $T$ ). Pertanto possiamo utilizzare l'eq. (6.10) e scrivere

$$P_{\pm} = C e^{-(\mp\mu H\beta)} = C e^{\pm\mu H\beta} \quad (6.11)$$

La determinazione del valore medio del momento magnetico atomico è immediata. Infatti, ricordando l'eq. (2.11) possiamo immediatamente scrivere che

$$\bar{\mu}_H = \frac{\mu P_+ + (-\mu)P_-}{P_+ + P_-} = \mu \frac{e^{\beta H\mu} - e^{-\beta H\mu}}{e^{\beta H\mu} + e^{-\beta H\mu}} \quad (6.12)$$

ovvero, riarrangiando e ricordando la definizione della funzione tangente iperbolica<sup>2</sup>,

$$\bar{\mu}_H = \mu \tanh\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) \quad (6.13)$$

La magnetizzazione macroscopica ( $M_0 := N_0 \mu_H$ ) è allora pari a

$$\bar{M}_0 = N_0 \mu \tanh\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) \quad (6.14)$$

Definiamo anche una ulteriore grandezza detta *suscettività magnetica*  $\chi$

$$\chi := \frac{M_0}{H} \quad (6.15)$$

che misura, in regime lineare, l'intensità della magnetizzazione in funzione dell'intensità del campo magnetico esterno applicato.

Al fine di comprendere meglio la previsione che deriva dalla modellazione del sistema, consideriamo i due casi di bassa e alta temperatura. Osservando che

$$\begin{aligned} \tanh y &\simeq \frac{(1+y) - (1-y)}{(1+y) + (1-y)} = y && \text{per } y \rightarrow 0 \\ \tanh y &\simeq \frac{e^y}{e^y + 1} = 1 && \text{per } y \rightarrow \infty \end{aligned} \quad (6.16)$$

otteniamo che nel limite di alta temperatura ( $\beta H \mu \ll 1$ ) la (6.14) si semplifica a dare

$$\bar{M}_0 = N_0 \mu \frac{\mu H}{k_B T} \quad (6.17)$$

mentre nel limite di bassa temperatura ( $\beta H \mu \gg 1$ ) otteniamo

$$\bar{M}_0 = N_0 \mu \quad (6.18)$$

Il comportamento di alta temperatura è ovviamente quello più interessante. Infatti a bassa temperatura, in assenza di agitazione termica, tutti gli spin si orientano parallelamente al campo, fornendo un valore di magnetizzazione macroscopica indipendente dall'intensità del campo magnetico stesso e dalla temperatura – e pari al valore massimo possibile di  $M_0$ . Nel limite opposto di alta temperatura la competizione

---

<sup>2</sup>La funzione tangente iperbolica è definita come  $\tanh x := \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}}$

fra l'orientamento imposto dal campo magnetico e l'agitazione termica fornisce una espressione della suscettività magnetica  $\chi$  che dipende dalla temperatura e che, più esattamente, è proporzionale all'inverso dalla temperatura assoluta:

$$\chi = \frac{N_0 \mu^2}{k_B T} \quad (6.19)$$

Tale relazione, scoperta ai primi del '900, è nota come *legge di Curie* e descrive correttamente la risposta ad alta temperatura dei sistemi paramagnetici.

## 6.2.2 Distribuzione di Maxwell

Per il secondo esempio di applicazione della distribuzione canonica consideriamo un gas monoatomico alla temperatura  $T$  e confinato in un volume  $V$ . Supponiamo inoltre che il gas possa scambiare energia ma non materia con l'ambiente (anche in questo caso con un termostato a temperatura  $T$ ), e che quindi il suo comportamento sia descritto dalla distribuzione canonica. Consideriamo inoltre trascurabili le interazioni interatomiche come pure le interazioni tra ciascun atomo e le pareti del contenitore. Pertanto, l'energia totale di ciascun atomo risulterà pari alla sua energia cinetica:

$$E = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2m} \quad (6.20)$$

con ovvio significato dei simboli. La probabilità che posizione e momento di ciascun atomo cadano in un intorno infinitesimale di  $\mathbf{r}$  e  $\mathbf{p}$  potrà essere scritta, sempre con riferimento all'eq. (6.10), come

$$P(\mathbf{r}, \mathbf{p})d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{p} \propto \left( \frac{d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{p}}{h_0^3} \right) e^{-\beta p^2/2m} \quad (6.21)$$

dove, qui e di seguito, useremo la notazione  $d^3\mathbf{w} := dw_x dw_y dw_z$ ,  $\mathbf{w}^2 := w_x^2 + w_y^2 + w_z^2$  per il generico vettore tridimensionale  $\mathbf{w}$ ; e  $h_0$  è ovviamente l'indeterminazione che fissa la granulosità dello spazio delle fasi. Se siamo soltanto interessati alla distribuzione dei momenti possiamo integrare la (6.21) su  $\mathbf{r}$  ed ottenere

$$P(\mathbf{p})d^3\mathbf{p} = \int_{(r)} P(\mathbf{r}, \mathbf{p})d^3\mathbf{r} \propto e^{-\beta p^2/2m} d^3\mathbf{p} \quad (6.22)$$

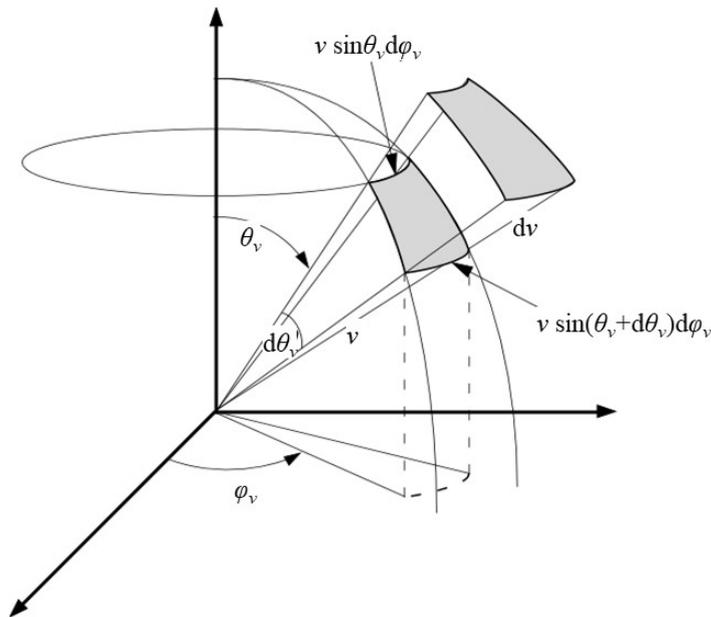


Figura 6.1: Misura dell'elemento di volume  $d^3\mathbf{v}$  in coordinate polari.

Ricordando ovviamente che  $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$  l'equazione precedente può essere riscritta come

$$P'(\mathbf{v})d^3\mathbf{v} = P(\mathbf{p})d^3\mathbf{p} \propto \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right)d^3\mathbf{v} \quad (6.23)$$

La distribuzione del modulo della velocità delle particelle  $f(v)$  (con  $v = |\mathbf{v}|$ ) può essere facilmente determinata passando dalla rappresentazione del vettore velocità in coordinate cartesiane  $(v_x, v_y, v_z)$  alla sua rappresentazione in coordinate sferiche  $(v, \theta_v, \phi_v)$  dove  $0 \leq \theta_v \leq \pi$  è l'angolo formato da  $\mathbf{v}$  e l'asse  $v_z$  e  $0 \leq \phi_v \leq 2\pi$  l'angolo azimutale. Risulta

$$\begin{cases} v_x = v \sin \theta_v \cos \phi_v \\ v_y = v \sin \theta_v \sin \phi_v \\ v_z = v \cos \theta_v \end{cases} \quad (6.24)$$

L'elemento infinitesimo di volume  $d^3\mathbf{v}$  nello spazio delle velocità ha quindi misura  $dv_x dv_y dv_z = v^2 \sin \theta_v dr d\theta_v d\phi_v$  (Fig. 6.1). Ne viene che,

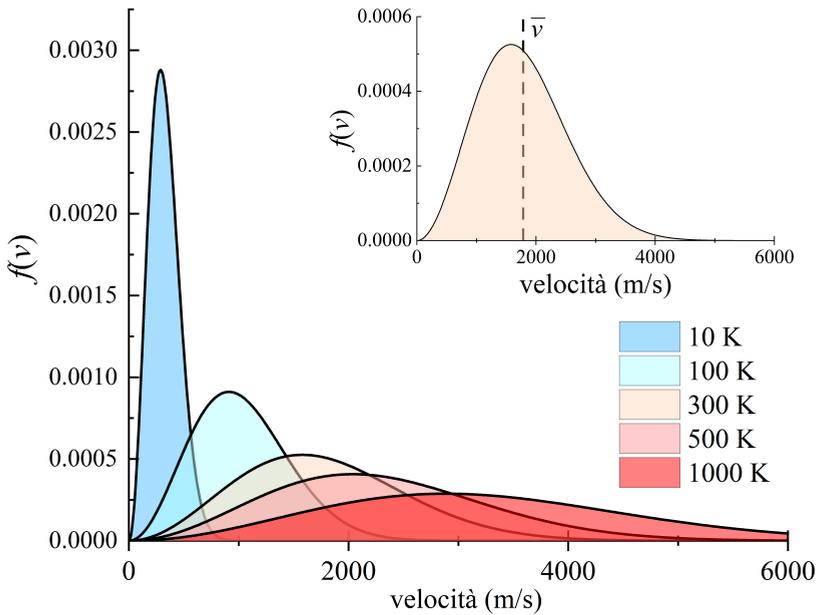


Figura 6.2: Distribuzione delle velocità per un atomo di elio ( $m = 3.32 \times 10^{-27}$  kg) al variare della temperatura. L'inserto mostra il valore medio della velocità a 300 K.

integrando la (6.23) su  $\theta_v$  e  $\phi_v$ , si ottiene

$$\begin{aligned}
 f(v)dv &\propto \int_0^\pi d\theta_v \sin \theta_v \int_0^{2\pi} d\phi_v \cdot dv v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) \\
 &= 4\pi v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) dv \quad (6.25)
 \end{aligned}$$

La costante di proporzionalità è ottenibile imponendo la condizione di normalizzazione  $\int_0^\infty f(v)dv = 1$ , che fornisce

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) \quad (6.26)$$

che è la nota distribuzione di Maxwell delle velocità degli atomi in un gas ideale (Fig. 6.2).

L'Eq. (6.26) consente ricavare facilmente due utili descrittori statistici. Il valore più probabile della velocità  $v_p$  può essere desunto

immediatamente imponendo  $df(v)/dv = 0$ . Si ottiene che

$$v_p = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} \quad (6.27)$$

Il valore medio  $\bar{v}$  della velocità può essere invece ottenuto come

$$\bar{v} = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \int_0^{+\infty} v \cdot v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) dv \quad (6.28)$$

In vista della (B.18) si calcola immediatamente che

$$\bar{v} = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \frac{1}{2} \left( \frac{m}{2k_B T} \right)^{-2} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} \quad (6.29)$$

Si noti che  $\bar{v} \neq v_p$  dato che la distribuzione  $f(v)$  non è simmetrica.

### 6.2.3 Campi gravitazionali

Come ultimo esempio, consideriamo sempre un gas monoatomico che questa volta sia posizionato in un campo gravitazionale. Figurativamente possiamo supporre di operare su un sistema costituito da un cilindro contenente un gas che si estende per esempio dalla superficie terrestre fino alla esosfera. Possiamo quindi supporre che il gas risulti confinato ma che sia in grado di scambiare energia con l'ambiente. Lasciamo al lettore di dimostrare, sempre sulla scorta della (6.10) e ricordando la (3.10), che la probabilità  $P(z)$  di trovare un atomo di gas alla quota  $z$  risulta

$$P(z) = C \exp\left(-\frac{mgz}{k_B T}\right) \quad (6.30)$$

## 6.3 La funzione di partizione

Nel caso di un insieme canonico abbiamo appena ricavato l'espressione della probabilità di occupazione di un microstato di energia  $E_r$ . Come già fatto nel caso dell'insieme di spin [cf. eq. (6.12)], possiamo scrivere in generale che l'energia media (che corrisponde, come visto più volte, all'energia interna  $U$  della termodinamica) può essere immediatamente calcolata come

$$\bar{E} = \frac{\sum_r E_r e^{-\beta E_r}}{\sum_r e^{-\beta E_r}} \quad (6.31)$$

Può essere utile riarrangiare l'equazione precedente scrivendola come

$$\bar{E} = \frac{-\frac{\partial}{\partial\beta} (\sum_r e^{-\beta E_r})}{\sum_r e^{-\beta E_r}} \quad (6.32)$$

dove si osservato che  $\frac{\partial e^{-\beta E_r}}{\partial\beta} = -e^{-\beta E_r} E_r$ . La quantità posta tra parentesi nella (6.32) è una funzione notevole in meccanica statistica per gli insiemi canonici e prende il nome di *funzione di partizione*:

$$Z := \sum_r e^{-\beta E_r} \quad (6.33)$$

Pertanto, ricordando che  $d \ln f(z) / dz = f'(z) / f(z)$ , l'eq. (6.32) può essere scritta in modo più compatto come

$$\bar{E} = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln Z \quad (6.34)$$

La funzione di partizione permette di accedere in maniera molto semplice ad un grande numero di grandezze di notevole rilievo termodinamico. Oltre che per calcolare l'energia interna possiamo ad esempio utilizzare la funzione di partizione per determinare un'espressione per le forze generalizzate che possono agire su un sistema. Consideriamo a questo fine un sistema canonico in cui l'energia del microstato  $r$ -simo dipenda da un parametro esterno generico<sup>3</sup>  $x$ :  $E_r = E_r(x)$ . Allora, per una variazione infinitesima di  $x$  risulta<sup>4</sup>

$$\delta_x E_r = \frac{\partial E_r}{\partial x} dx \quad (6.35)$$

Per un sistema isolato, peraltro

$$dW_r = -\delta_x E_r = -dE_r = -\frac{\partial E_r}{\partial x} dx \quad (6.36)$$

Allora

$$d\bar{W} = -\frac{\sum_r \left( \frac{\partial E_r}{\partial x} dx \right) e^{-\beta E_r}}{\sum_r e^{-\beta E_r}} \quad (6.37)$$

<sup>3</sup>Tratteremo tale parametro come uno spostamento generalizzato [cf. eq. (4.30)]

<sup>4</sup>Abbiamo fatto uso del simbolo  $\delta_x$  invece che del simbolo  $d$  dato che, in generale,  $\delta_x E$  non è un differenziale esatto.

Se osserviamo che  $\sum_r \frac{\partial E_r}{\partial x} e^{-\beta E_r} = \frac{\partial \sum_r E_r e^{-\beta E_r}}{\partial x} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial Z}{\partial x}$ , possiamo riscrivere il lavoro infinitesimo fatto dal/sul sistema come

$$d\bar{W} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial x} dx \quad (6.38)$$

Ma, ricordando la (4.29), questo implica che la forza generalizzata  $X$  coniugata con lo spostamento generalizzato  $x$  può essere scritta come

$$\bar{X} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial x} \quad (6.39)$$

che è l'espressione ricercata della forza generalizzata in funzione della funzione di partizione. Nel caso in cui lo spostamento generalizzato sia ad esempio il volume, e quindi la pressione media sia la corrispondente forza generalizzata, la (6.39) fornisce il risultato notevole:

$$\bar{p} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial V} \quad (6.40)$$

che useremo estesamente per il calcolo delle equazioni di stato.

Anche l'entropia può essere espressa in funzione di  $Z$ . Sia anche in questo caso  $E_r = E_r(x)$  e scriviamo esplicitamente la dipendenza della funzione di partizione sia dallo spostamento generalizzato  $x$  sia dalla temperatura  $\beta$ :  $Z = Z(\beta, x)$ . Allora, il differenziale del logaritmo della funzione di partizione risulterà

$$d \ln Z = \frac{\partial \ln Z}{\partial x} dx + \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} d\beta \quad (6.41)$$

Usando la (6.34) e la (6.38) possiamo riscrivere la (6.41) come

$$d \ln Z = \beta d\bar{W} - \bar{E} d\beta \quad (6.42)$$

cioè

$$d \ln Z = \beta d\bar{W} - [d(\bar{E}\beta) - \beta d\bar{E}] \quad (6.43)$$

ovvero

$$d(\ln Z + \bar{E}\beta) = \beta d\bar{W} + \beta d\bar{E} = \beta(d\bar{W} + d\bar{E}) = \beta dQ \quad (6.44)$$

Se applichiamo questo risultato al caso di una trasformazione quasi-statica,  $\beta dQ$  è ovviamente l'entropia associata alla trasformazione e quindi

$$dS = k_B d(\ln Z + \beta \bar{E}) \quad (6.45)$$

L'espressione ottenuta correla la variazione infinitesima di entropia con la funzione di partizione e con l'energia media del sistema canonico, a sua volta esprimibile in funzione della funzione di partizione stessa. L'integrazione della (6.45) tra temperatura nulla e la generica temperatura  $T$  porta a

$$S(T) - S(0) = k_B [(\ln Z + \beta \bar{E})_T - (\ln Z + \beta \bar{E})_{T=0K}] \quad (6.46)$$

A temperatura nulla, se lo stato fondamentale del sistema è  $\eta$  volte degenere,  $S_0 = k_B \ln \eta$ . Peraltro, sempre nel limite di temperatura nulla,

$$\beta \bar{E} \rightarrow \beta E_0 \quad (6.47)$$

dove  $E_0$  è l'energia del microstato di minima energia; mentre

$$Z_{T=0K} = \eta e^{-\beta E_0} \quad (6.48)$$

Sostituendo nella (6.46) si ottiene quindi che

$$S(T) = k_B (\ln Z + \beta \bar{E})_T \quad (6.49)$$

Ricordando infine che l'energia libera di Helmholtz  $F$  è pari a  $E - TS$ , il potenziale termodinamico ausiliario risulta essere collegato alla funzione di partizione come

$$F = \bar{E} - TS = -k_B T \ln Z \quad (6.50)$$

Può essere opportuno qui sottolineare che, in termodinamica (e soprattutto in termochimica), normalmente si fa uso della energia libera di Gibbs e non di Helmholtz. Questo perché nella maggior parte delle situazioni sperimentali pratiche le trasformazioni hanno luogo in condizioni isobare e, dato che l'energia libera di Gibbs ammette come variabili naturali temperatura e pressione, la sua integrazione risulta immediata. Viceversa, l'energia libera di Helmholtz ammette come variabili naturali temperatura e volume e risulta quindi di utilità soltanto nel caso di trasformazioni isocore quali quelle che si verificano, ad esempio, nelle reazioni condotte a volume costante all'interno delle autoclavi. Tuttavia, sul piano modellistico-computazionale, i processi a volume costante sono la norma e non l'eccezione (si consideri che in una simulazione le dimensioni del 'contenitore' all'interno del quale sono posti atomi o molecole è costante): pertanto, l'accessibilità della energia libera di Helmholtz a partire da dati microscopici quali quelli che possono essere ottenuti da una simulazione risulta molto più importante.

## 6.4 Proprietà formali della funzione di partizione

È opportuno verificare che le grandezze termodinamiche espresse per un sistema chiuso (insieme canonico) attraverso la funzione di partizione godano delle proprietà formali ordinariamente previste dalla termodinamica e delle ulteriori proprietà formali imposte dalla analisi degli equivalenti meccanico-statistici delle stesse grandezze — e cioè che siano invarianti a seguito di una traslazione rigida della scala delle energie a livello microscopico e che si comportino come grandezze estensive.

L'invarianza di scala dei potenziali termodinamici impone che:

1. l'energia interna di un sistema chiuso trasli solidalmente a seguito di una variazione del riferimento della scala delle energie;
2. l'entropia di un sistema chiuso sia invariante a seguito di una variazione del riferimento della scala delle energie.

La prima condizione esprime semplicemente la condizione che la variazione dell'energia interna  $\Delta U$  di un sistema in un processo termodinamico generico non dipenda dalla scelta dello zero delle energie. Se due osservatori  $O$  e  $O'$  definiscono due scale delle energie differenti per un termine additivo, allora la variazione  $\Delta U$  misurata deve essere la stessa sia per  $O$  sia per  $O'$ . La seconda condizione impone più strettamente che per gli stessi due osservatori  $O$  e  $O'$  non solo la variazione di entropia associata ad un processo  $\Delta S$  ma anche il valore assoluto  $S$  sia il medesimo<sup>5</sup>.

Siano date due scale di energia  $E$  e  $E^*$ , tra loro collegate come  $E^* = E + \varepsilon$ . Allora la funzione di partizione nella scala  $E^*$  sarà scrivibile come

$$Z^* = \sum_r e^{-\beta E_r^*} = \sum_r e^{-\beta(E_r + \varepsilon)} = e^{-\beta\varepsilon} \sum_r e^{-\beta E_r} = e^{-\beta\varepsilon} Z \quad (6.51)$$

per cui

$$\bar{E}^* = -\frac{\partial \ln Z^*}{\partial \beta} = -\frac{\partial(-\beta\varepsilon + \ln Z)}{\partial \beta} = \varepsilon - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \varepsilon + \bar{E} \quad (6.52)$$

<sup>5</sup>Dal punto di vista strettamente termodinamico sarebbe sufficiente richiedere l'invarianza di  $\Delta S$ . La richiesta di invarianza di  $S$  discende dalla correlazione tra entropia e numero degli stati accessibili al sistema, che non può variare a seguito della scelta della scala delle energie.

mentre

$$\begin{aligned} S^* &= k_B [\ln Z^* + \beta \bar{E}^*] = k_B [(-\beta \varepsilon + \ln Z) + \beta (\bar{E} + \varepsilon)] = \\ &= k_B [\ln Z + \beta \bar{E}] = S \end{aligned} \quad (6.53)$$

□

Inoltre, sia  $U(\bar{E})$  sia  $S$  devono essere grandezze estensive, cioè devono scalare con la massa  $m$  del sistema:  $U(am) = aU(m)$ ,  $S(am) = aS(m)$  per qualsiasi  $(a, m)$ . Per verificarlo, consideriamo un sistema A chiuso e scomponiamolo in due sottopartizioni arbitrarie  $A'$  e  $A''$ . Allora

$$E_{rs} = E'_r + E''_s \quad (6.54)$$

dove  $r$  e  $s$  sono rispettivamente microstati di  $A'$  e  $A''$ . Il sistema A è descrivibile attraverso la descrizione indipendente delle sue sottopartizioni in quanto  $A'$  e  $A''$  sono *per ipotesi* due insiemi *distinguibili* di particelle. Allora

$$Z = \sum_{r,s} e^{-\beta(E'_r + E''_s)} = \sum_{r,s} e^{-\beta E'_r} e^{-\beta E''_s} = \left( \sum_r e^{-\beta E'_r} \right) \times \left( \sum_s e^{-\beta E''_s} \right) = Z' \times Z'' \quad (6.55)$$

Pertanto

$$\bar{E} = -\frac{\partial \ln(Z'Z'')}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln Z'}{\partial \beta} - \frac{\partial \ln Z''}{\partial \beta} = \bar{E}' + \bar{E}'' \quad (6.56)$$

e

$$\begin{aligned} S &= k_B [\ln(Z'Z'') + \beta \bar{E}] = k_B [(\ln Z' + \ln Z'') + \beta (\bar{E}' + \bar{E}'')] \\ &= k_B \left[ (\ln Z' + \beta \bar{E}') + (\ln Z'' + \beta \bar{E}'') \right] = S' + S'' \end{aligned} \quad (6.57)$$

□

## 6.5 Cenni ai sistemi aperti

Consideriamo adesso un sistema A di volume  $V$  in contatto con un altro sistema  $A'$  con cui può scambiare sia energia sia materia. Il sistema  $A'$  sia un particolare "bagno termico", cioè sia tale che né la sua energia

$E'$  né il suo numero di particelle  $N'$  siano modificati significativamente dallo scambio di energia e materia con il sistema A. Per il sistema unione  $A^{(0)} = A \cup A'$ , isolato, possiamo scrivere:

$$\begin{cases} E + E' = E^{(0)} \\ N + N' = N^{(0)} \end{cases} \quad (6.58)$$

Come nel caso del sistema chiuso consideriamo adesso il numero di stati accessibili al bagno termico, che esprimeremo evidenziando la dipendenza di  $\Omega'$  sia dalla sua energia sia del numero di particelle. Utilizzando lo stesso schema di ragionamento visto nel caso del sistema chiuso (cf. pag. 68) potremo esprimere la probabilità di occupazione del microstato  $r$ -simo di A come

$$P_r(E_r, N_r) \propto \Omega'(E^{(0)} - E_r, N^{(0)} - N_r) \quad (6.59)$$

Dato che  $E^{(0)} \gg E_r$  e  $N^{(0)} \gg N_r$ , allora, in completa analogia con l'eq. (6.6) potremo scrivere

$$\begin{aligned} \ln \Omega'(E^{(0)} - E_r, N^{(0)} - N_r) &= \ln \Omega'(E^{(0)}, N^{(0)}) + \\ &- \left( \frac{\partial \ln \Omega'}{\partial E'} \right)_{E^{(0)}} E_r - \left( \frac{\partial \ln \Omega'}{\partial N'} \right)_{N^{(0)}} N_r \end{aligned} \quad (6.60)$$

Osservando la precedente equazione si potrebbe essere tentati di riconoscere nel termine  $\left( \frac{\partial \ln \Omega'}{\partial E'} \right)_{E^{(0)}}$  il reciproco della temperatura [eq. (5.18)]. Questo non sarebbe tuttavia corretto. È infatti importante osservare che la temperatura dell'eq. (5.18) è definita *solo per un sistema chiuso* (canonico)<sup>6</sup>. Pertanto, a rigore, dobbiamo qui definire una nuova temperatura per i sistemi aperti:

$$\tilde{\beta}(E, N) := - \frac{\partial \ln \Omega(E, N)}{\partial E} \quad (6.61)$$

e dovremo dimostrare che essa (a) ha le proprietà di una temperatura termodinamica e (b) che  $\tilde{\beta}$  si riduce alla temperatura (5.18) definita nel caso dei sistemi canonici nel limite  $dN = 0$ .

---

<sup>6</sup>Equivalentemente, possiamo notare che  $\beta := \left( \frac{\partial \ln \Omega(E)}{\partial E} \right)_{E^{(0)}}$  mentre la derivata nell'eq. è  $\left( \frac{\partial \ln \Omega(E, N)}{\partial E} \right)_{E^{(0)}, N^{(0)}}$ .

La proprietà (b) è banalmente dimostrata osservando che, detto  $N^*$  un arbitrario numero di particelle del sistema aperto, per qualsiasi  $N = N^* + \Delta N$  si può espandere  $\tilde{\beta}$  in serie di Taylor come

$$\tilde{\beta}(E, N) = \tilde{\beta}(E, N^*) + \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{i!} \frac{\partial^{(i)} \tilde{\beta}(E, N^*)}{\partial N^{(i)}} (\Delta N)^i \quad (6.62)$$

Se il sistema aperto non scambia particelle con l'ambiente, allora  $\Delta N = 0$  e la (6.62) si trasforma in

$$\tilde{\beta}(E, N) = \tilde{\beta}(E, N^*) \quad (6.63)$$

Ma il termine a destra dell'uguaglianza non è che  $\left( \frac{\partial \ln \Omega(E, N = N^*)}{\partial E} \right)_{E^{(0)'}}$ , cioè la derivata di una funzione della sola energia<sup>7</sup>: pertanto  $\tilde{\beta}(E, N^*) = \beta(E)|_{N=N^*}$ , cioè  $\tilde{\beta}$  coincide con la temperatura  $\beta$  di un sistema chiuso costituito da  $N^*$  particelle.

La proprietà (a) invece *non* può essere dimostrata; più esattamente, per un sistema aperto non è possibile definire né in termodinamica né in meccanica statistica una temperatura che abbia le proprietà P1-P3 (pag. 58). Questo risultato, a prima vista strano, è viceversa congruente con la funzione assolta dalla temperatura in termodinamica: la temperatura è una grandezza definita per garantire un criterio di equilibrio *termico* tra due sistemi. Ove risulti possibile il contestuale scambio di materia e di energia lo stesso concetto di equilibrio termico perde significato, e conseguentemente perde significato il concetto di temperatura *in sé*. Ovviamente questo non significa che non possa essere definito un criterio di equilibrio tra due sistemi aperti ma solo che tale criterio deve prendere in considerazione contestualmente la possibilità che i sistemi scambino energia sia per la sola via termica (calore) sia attraverso lo scambio di materia. La quantità  $\left( \frac{\partial \ln \Omega'}{\partial N'} \right)_{N^{(0)'}}$  nell'eq. (6.60) assolve esattamente a questo scopo. Si tratta di una grandezza nuova che misura la variazione del numero degli stati accessibili al variare del numero

---

<sup>7</sup>Equivalentemente si può osservare che  $\left( \frac{\partial \ln \Omega(E, N = N^*)}{\partial E} \right)_{E^{(0)'}} = \left( \frac{\partial \ln \Omega(E)}{\partial E} \right)_{E^{(0)', N=N^*}}$

di particelle nel bagno termico, e che verrà indicata da qui in avanti come

$$\alpha := \left( \frac{\partial \ln \Omega'}{\partial N'} \right)_{N^{(0)}} \quad (6.64)$$

Vedremo più avanti, in § 8.2.3, che tale grandezza è (a meno del segno e di un termine  $k_B T$ ) l'equivalente meccanico-statistico del potenziale chimico.

Riarrangiando la (6.60) e imponendo la condizione di normalizzazione otteniamo quindi, in definitiva

$$P_r = \frac{e^{-\beta E_r - \alpha N_r}}{\sum_r e^{-\beta E_r - \alpha N_r}} \quad (6.65)$$

dove abbiamo scritto  $\beta$  in luogo di  $\tilde{\beta}$  in vista della continuazione analitica (6.63).

In meccanica statistica un sistema aperto prende il nome di *insieme gran-canonical* e la relativa distribuzione (6.65) è nota come *distribuzione gran-canonical*. In maniera del tutto analoga a quanto visto in § 6.1.2 possiamo ricavare le espressioni della energia media e del numero medio di particelle come:

$$\bar{E} = \frac{\sum_r E_r e^{-\beta E_r - \alpha N_r}}{\sum_r e^{-\beta E_r - \alpha N_r}} \quad (6.66)$$

e

$$\bar{N} = \frac{\sum_r N_r e^{-\beta E_r - \alpha N_r}}{\sum_r e^{-\beta E_r - \alpha N_r}} \quad (6.67)$$

Il lettore potrà facilmente verificare che l'Eq. (6.66) è ottenibile a partire dalla funzione di partizione gran canonica

$$Z := \sum_r e^{-\beta E_r - \alpha N_r} \quad (6.68)$$

in modo analogo a quanto visto nel caso di insiemi canonici.

## 6.6 Punto di verifica

1. Dimostrare che il potenziale chimico  $\mu = \partial F / \partial N$  non è una grandezza estensiva.
2. Dimostrare che per l'energia libera di Gibbs  $G$  risulta  $G = -k_B T \ln Z + \frac{V}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial V}$ .

3. Un semplice modello per descrivere il fisisorbimento di atomi sulle superfici descrive la superficie del solido come un reticolo quadrato i cui siti possono essere eventualmente occupati da particelle, che si legano al sito (fisisorbono) senza stabilire ulteriori interazioni con eventuali atomi vicini. Calcolare la funzione di partizione del gas adsorbito e determinare l'equazione che descrive l'equilibrio di fisisorbimento del gas. (*Suggerimento*: all'equilibrio i potenziali chimici del gas adsorbito e libero devono essere uguali.)
4. La composizione dell'atmosfera di un pianeta è determinata, tra gli altri fattori, dalla sua massa. Dopo aver trovato la relazione che lega la massa di un pianeta alla cosiddetta 'velocità di fuga' dal campo gravitazionale planetario si usi l'equazione di Maxwell-Boltzmann per determinare la massa atomica dell'atomo più leggero che può essere trattenuto nell'atmosfera terrestre.

## 6.7 Spunti di approfondimento

Per un approfondimento degli argomenti trattati in questo capitolo lo studente può fare riferimento a Wannier, G.H. *Statistical Physics*. Mineola, Dover, (1987) e a Hill, T.L. *An Introduction to Statistical Thermodynamics*. Mineola, Dover, (1986). Da segnalare per la sua completezza e ricchezza (anche se in lingua francese) Diu, B. *Elements de physique statistique*. Paris, Hermann, (1997). Più contenuta invece l'esposizione presentata da Glazer, A.M. e Wark, J.S. *Statistical Mechanics: A Survival Guide*. Oxford, Oxford University Press, (2001). Utile infine (anche sul piano storico) la lettura di Boltzmann, L. *Lezioni sulla teoria dei gas*. Milano, Melquíades, (2013).

## Capitolo 7

# Gas classico debolmente interagente

*In questo e nel prossimo capitolo sarà illustrato l'impiego della funzione di partizione nello studio di gas monoatomici debolmente interagenti. Questo capitolo è interamente dedicato alla trattazione classica, cioè all'implementazione dei risultati della meccanica statistica nell'ipotesi che la meccanica classica sia una teoria sufficiente a descrivere la dinamica degli atomi confinati in un contenitore macroscopico. L'analisi porterà a prevedere il calore specifico e l'equazione di stato del gas, entrambi in ottimo accordo con il dato sperimentale; ma mostrerà anche i limiti di un approccio interamente classico, che si manifestano nel comportamento paradossale dell'entropia nel limite di temperatura nulla e nella non-additività dell'entropia. Il capitolo si chiuderà con la determinazione, sotto opportune ipotesi, del valore di aspettazione dell'energia associata ad un grado di libertà in un insieme canonico.*

In conclusione del corso, in questo e nel prossimo capitolo affronteremo in dettaglio lo studio di una delle più semplici classi di sistemi fisici: quella dei cosiddetti gas ideali – che, in maniera più esatta, indicheremo come gas non-interagenti. In questo capitolo in particolare considereremo il comportamento di un gas debolmente interagente classico, ricavando l'equazione di stato dei gas perfetti. Verificheremo anche una significativa discrepanza tra le previsioni della meccanica statistica classica e il comportamento atteso per tale sistema alla luce della termodinamica. Questa sarà un'occasione per analizzare più a fondo la legittimità dell'uso della meccanica classica nello studio del comportamento di sistemi microscopici. Nel prossimo capitolo, viceversa, affronteremo il problema del comportamento di un gas debolmente

interagente quantistico, ricavando le distribuzioni di occupazione degli stati quantistici per sistemi caratterizzati da spin interi e semi-interi.

## 7.1 Il gas monoatomico debolmente interagente

### 7.1.1 Il Modello

Consideriamo un gas costituito da  $N$  atomi di massa  $m$  confinato in un volume  $V$ . Consideriamo il gas come un sistema chiuso (insieme canonico). In linea generale, l'energia totale del gas nel microstato  $(q_1, \dots, q_N, p_1, \dots, p_N)$  potrà essere scritta come

$$E_{tot}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N) = K(\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N) + u(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N) \quad (7.1)$$

La (7.1) si semplificherebbe in maniera significativa considerando il comportamento di un gas diluito, ovvero di un gas per il quale il termine di energia potenziale  $u$  possa essere considerato identicamente nullo:  $u \equiv 0$ . Tale approssimazione genererebbe tuttavia un problema dal punto di vista della possibilità per un gas *completamente* non-interagente di raggiungere l'equilibrio interno. Infatti, se i termini di energia potenziale fossero esattamente nulli ciascun atomo non potrebbe interagire con nessun altro atomo del gas stesso e, conseguentemente, non vi sarebbe alcun meccanismo di scambio di energia fra gli atomi stessi. Questo renderebbe ovviamente impossibile il raggiungimento delle condizioni di equilibrio interno al gas, che presuppongono la possibilità che l'energia totale di ciascun atomo possa essere scambiata con altri atomi del gas stesso. Un sistema di questo genere, oltre ad essere poco realistico da un punto di vista fisico, violerebbe ovviamente anche il Teorema  $H$  – e quindi il modello non sarebbe congruentemente utilizzabile in ambito meccanico-statistico. Rilasciamo quindi l'ipotesi forte di interazione identicamente nulla e assumiamo invece che l'interazione tra gli atomi sia nulla in ogni momento tranne che durante gli eventi di collisione fra gli atomi stessi. Questo corrisponde ad assumere che l'energia potenziale per l'atomo  $i$ -simo sia della forma:

$$u(\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_j) = u(|\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j|) = \begin{cases} +\infty & \text{se } |\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j| < r_c \\ 0 & \text{se } |\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j| > r_c \end{cases} \quad \forall j \neq i \quad (7.2)$$

dove  $r_c$  è il raggio atomico. Pertanto per  $|\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j| < r_c$  l'energia di interazione fra gli atomi risulta infinita; viceversa, per  $|\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j| > r_c$  tale

energia risulta nulla. Il potenziale (7.2) descrive quindi il comportamento di particelle che interagiscono tra loro come *sfere rigide* (Figura 7.1). La discontinuità nel potenziale per  $|\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j| = r_c$  ci permette allora di trattare analiticamente il potenziale *come se* fosse esattamente nullo senza tuttavia incorrere nei problemi di equilibrizzazione interna sopra menzionati. Dal punto di vista del raffronto con i sistemi fisici reali, il modello introdotto risulta essere ovviamente sempre un'approssimazione di un gas reale, approssimazione che tuttavia sarà tanto migliore quanto maggiore sarà la distanza media fra ciascun atomo (e quindi quanto minore sarà la densità, ovvero la pressione, del gas stesso) e quanto maggiore sarà viceversa la sua temperatura (dato che l'energia cinetica di ciascun atomo aumenta con la temperatura, e quindi, quale che sia la forma funzionale esatta del termine di energia potenziale, esso sarà trascurabile rispetto al termine di energia cinetica).

Adottiamo infine l'ipotesi di poter trattare il sistema come un sistema classico. Pertanto

$$Z = \sum_r \exp \left( - \sum_{i=1}^N \frac{\beta}{2m} \mathbf{p}_i^2 \right) \quad (7.3)$$

dove la prima sommatoria è estesa a tutti i microstati accessibili al sistema e la seconda è invece la somma sugli atomi del gas. Nella (7.3) abbiamo evidentemente già trascurato il termine di energia potenziale.

Coerentemente con l'assunzione di trattare il sistema in maniera classica, ciascun microstato risulta rappresentabile come una  $6N$ -pla:

$$r : (q_{1x}, q_{1y}, q_{1z}, \dots, q_{Nx}, q_{Ny}, q_{Nz}, p_{1x}, p_{1y}, p_{1z}, \dots, p_{Nx}, p_{Ny}, p_{Nz})$$

Pertanto la somma su  $r$  potrà essere riscritta come  $6N$  sommatorie sui  $6N$  valori possibili delle coordinate e dei momenti:

$$Z = \sum_{q_{1x}} \sum_{q_{1y}} \sum_{q_{1z}} \dots \sum_{p_{Nz}} \exp \left( - \sum_{i=1}^N \frac{\beta}{2m} \mathbf{p}_i^2 \right) \quad (7.4)$$

Se la separazione tra i valori consecutivi accessibili delle coordinate e dei momenti è trascurabile rispetto al valore delle coordinate e dei momenti stessi, possiamo rimpiazzare le sommatorie con degli integrali (ovvero

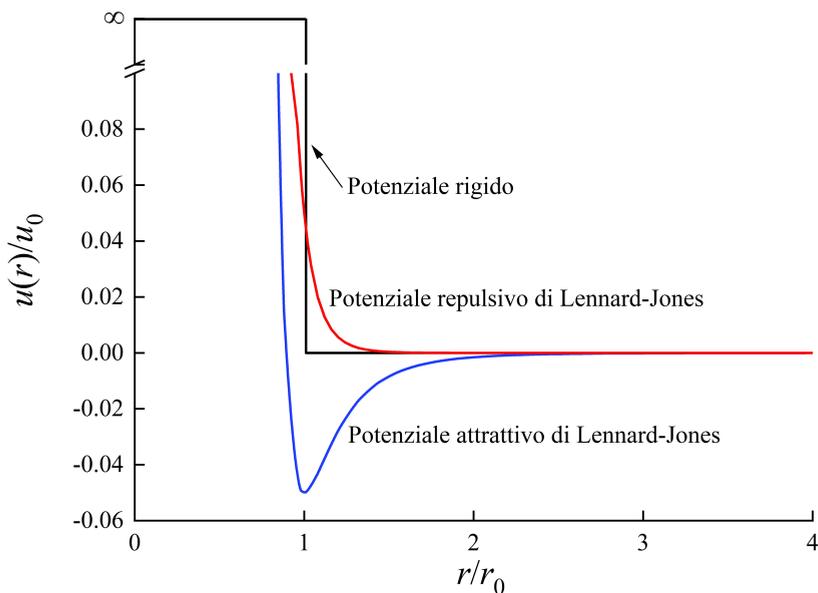


Figura 7.1: Confronto tra il potenziale (realistico) di Lennard-Jones e il potenziale rigido.

trattare coordinate e momenti come variabili continue)<sup>1</sup> :

$$Z \cong \frac{1}{h_0^{3N}} \int_{-L_x/2}^{L_x/2} dq_{1x} \int_{-L_y/2}^{L_y/2} dq_{1y} \int_{-L_z/2}^{L_z/2} dq_{1z} \cdots \int_{-\infty}^{+\infty} dp_{Nz} \exp \left( - \sum_{i=1}^N \frac{\beta}{2m} \mathbf{p}_i^2 \right) \quad (7.5)$$

dove gli integrali sulle coordinate sono intesi come estesi sulle dimensioni del contenitore ( $-L_x/2 \leq q_{1x} \leq L_x/2$ , ecc.) e si è osservato che il

<sup>1</sup>Per rimpiazzare una sommatoria su valori semicontinui della variabile indicizzata  $x_i$  (con  $x_{i+1} - x_i = \Delta x \forall i$ ) con un integrale sulla variabile continua  $x$  si osservi che

$$\int_{x_0}^{x_M} f(x) dx \approx \sum_{i=0}^M f(x_i) \Delta x$$

(dove  $M = (x_M - x_0) / \Delta x$ ) da cui

$$\sum_{i=0}^M f(x_i) \approx \frac{1}{\Delta x} \int_{x_0}^{x_M} f(x) dx$$

La sommatoria è quindi approssimabile all'integrale di  $f(x)$  diviso per la separazione della variabile semicontinua.

prodotto della separazione di ogni coppia coordinata-momento coniugati è pari a  $\delta p \delta q = h_0$ . Essendo peraltro la funzione integranda indipendente dalle coordinate, i primi  $3N$  integrali sono immediatamente calcolabili a dare

$$\left( \int_{-L_x/2}^{L_x/2} dq_{1x} \int_{-L_y/2}^{L_y/2} dq_{1y} \int_{-L_z/2}^{L_z/2} dq_{1z} \right)^N = V^N$$

Inoltre, fattorializzando la funzione integranda gli integrali sui momenti si riducono a  $3N$  integrali della forma generale

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{\beta p^2}{2m}\right) dp$$

Si può dimostrare (cf. § B.3) che

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{\beta p^2}{2m}\right) dp = \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3/2} \quad (7.6)$$

per cui la (7.5) si integra a dare

$$Z = \frac{V^N}{h_0^{3N}} \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{\frac{3N}{2}} \quad (7.7)$$

È quindi immediato calcolare il logaritmo della funzione di partizione:

$$\ln Z = N \left[ \ln V - \frac{3}{2} \ln \beta + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m}{h_0^2}\right) \right] \quad (7.8)$$

### 7.1.2 Confronto con il modello termodinamico del gas perfetto

L'equazione di stato del gas monoatomico classico debolmente interagente è ottenibile inserendo la (7.8) nella (6.40). Otteniamo

$$\bar{p} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial V} = \frac{1}{\beta} \frac{N}{V} = k_B T \frac{N}{V} \quad (7.9)$$

ovvero

$$\bar{p}V = Nk_B T = \nu N_{Av} k_B T \quad (7.10)$$

dove  $N_{Av}$  è il numero di Avogadro e  $\nu$  il numero di moli ( $N = \nu N_{Av}$ ). Il prodotto della costante di Boltzmann per il numero di Avogadro fornisce

esattamente la costante universale dei gas  $R$ , determinata in termodinamica per via indipendente, e quindi la (7.10) coincide esattamente con l'equazione di stato dei gas perfetti della termodinamica.

Possiamo anche procedere al calcolo della energia media (ovvero della energia interna) del gas, che vale

$$\bar{E} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{3N}{2\beta} = \frac{3}{2}Nk_B T \quad (7.11)$$

mentre il calore specifico (molare) a volume costante  $c_v$  risulta pari a

$$c_v = \frac{1}{\nu} \left( \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} \frac{Nk_B}{\nu} = \frac{3}{2} R \quad (7.12)$$

Il calcolo delle entropia che compete a un gas perfetto secondo la (7.7) ci riserva viceversa qualche sorpresa. Infatti, applicando la (6.49) otteniamo

$$S = k_B (\ln Z + \beta \bar{E}) = Nk_B \left[ \ln V + \frac{3}{2} \ln T + \frac{3}{2} \ln \left( \frac{2\pi m k_B}{h_0^2} \right) + \frac{3}{2} \right] \quad (7.13)$$

Il terzo principio della termodinamica prevede che nel limite di temperatura nulla l'entropia tenda ad un valore finito. Al contrario, calcolando il limite per la (7.13) otteniamo

$$\lim_{T \rightarrow 0} S \sim \lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{3}{2} \ln T \right) = -\infty \quad (7.14)$$

Inoltre, è facile verificare che l'entropia (7.13) non è una quantità estensiva<sup>2</sup>: infatti

$$S(aV, aN) = aNk_B \left[ \ln(aV) + \frac{3}{2} \ln T + \frac{3}{2} \ln \left( \frac{2\pi m k_B}{h_0^2} \right) + \frac{3}{2} \right] \neq aS(V, N) \quad (7.15)$$

In conclusione, mentre sia l'energia media sia la pressione media calcolate utilizzando il modello del gas classico debolmente interagente sono corrette (cioè sono in accordo con le previsioni della termodinamica) l'entropia ha un comportamento che non soltanto è difforme dal corrispondente modello termodinamico del gas perfetto ma che è anche incompatibile con il terzo principio della termodinamica e con le caratteristiche di estensività dell'entropia.

<sup>2</sup>a densità costante. Se scalassimo per  $a$  solo il numero di particelle modificherebbero la densità del gas, e conseguentemente l'entropia non dovrebbe scalare con  $a$  – come invece avviene! Si noti la differenza tra la richiesta di invarianza di scala della (7.15) e quella discussa in § 6.4.

### 7.1.3 Il Paradosso di Gibbs

Le ragioni per questo comportamento anomalo (ed erroneo!) sono ulteriormente chiaribili conducendo il seguente esperimento mentale dovuto a Gibbs. Sia dato un sistema di particelle non interagenti confinate in un volume  $V$ . Se il contenitore viene diviso in due parti uguali da un setto, l'entropia di ciascuna parte del contenitore può essere determinata a partire dalla (7.13):

$$S' = N'k_B \left[ \ln V' + \frac{3}{2} \ln T + \frac{3}{2} \ln \left( \frac{2\pi mk_B}{h_0^2} \right) + \frac{3}{2} \right] \quad (7.16)$$

mentre l'entropia del sistema iniziale (non suddiviso) è esprimibile come

$$S = Nk_B \left[ \ln V + \frac{3}{2} \ln T + \frac{3}{2} \ln \left( \frac{2\pi mk_B}{h_0^2} \right) + \frac{3}{2} \right] \quad (7.17)$$

Ora, evidentemente l'introduzione del setto non altera in maniera significativa il sistema, e conseguentemente ci dovremmo attendere una variazione di entropia nulla. Viceversa, calcolando la differenza  $\Delta S = S - 2S'$  otteniamo

$$\Delta S = 2N'k_B \ln 2 \quad (7.18)$$

Questo risultato, noto come *paradosso di Gibbs*, può essere spiegato considerando che, delle molte approssimazioni introdotte nel modello del gas debolmente interagente classico, quella apparentemente più semplice e legittima è in realtà in qualche modo la meno adeguata. Abbiamo infatti deciso di considerare il comportamento di ciascun atomo come classico (non quantistico). Questo non è esattamente vero, ovviamente. Mentre infatti dal punto di vista *energetico* il moto di una particella di dimensioni atomiche all'interno di un contenitore macroscopico può essere sicuramente descritto in maniera classica (la separazione tra i livelli energetici di una particella nella scatola tende a zero quando il lato della scatola diventa macroscopico), un'altra pregnante caratteristica dei sistemi quantistici non può viceversa essere trascurata. Classicamente, le particelle di un gas sono infatti *distinguibili*, ovvero è possibile descrivere il moto individuale di ciascuna particella nella assunzione che essa sia tracciabile. Detto in maniera differente, per un insieme di particelle distinguibili lo scambio dello stato dinamico di due particelle dà luogo alla formazione di due sistemi differenti. A titolo esemplificativo, per un sistema monodimensionale costituito da due particelle 1 e

2 i microstati

$$\begin{aligned} r &: (q_1 = q', p_1 = p'; q_2 = q'', p_2 = p'') \\ s &: (q_1 = q'', p_1 = p''; q_2 = q', p_2 = p') \end{aligned} \quad (7.19)$$

sono distinguibili. In meccanica quantistica, viceversa, le particelle sono *indistinguibili* per via del principio di indeterminazione di Heisenberg. Esse non sono tracciabili e quindi lo scambio di due particelle non dà luogo alla formazione di un sistema differente: i microstati  $r$  e  $s$  della (7.19) sono *lo stesso* microstato. Quest'ultima questione è di rilevanza fondamentale dato che entra nel conteggio del numero degli stati accessibili ad un sistema e, in ultima analisi, nel calcolo della funzione di partizione. Dato che la funzione di partizione è collegata alla probabilità di trovare il sistema in uno specifico microstato dalla eq. (6.33), e questa è a sua volta collegata alla numero degli stati accessibili attraverso la (6.5), l'introduzione all'interno di un quadro di riferimento comunque classico del concetto di indistinguibilità porta ad una riduzione delle numero dei microstati per un fattore pari alla numero di modi in cui possiamo assegnare  $N$  coppie di vettori  $(\mathbf{q}, \mathbf{p})$  (che rappresentano i *valori* assunti dai vettori coordinata e momento delle  $N$  particelle) alle  $N$  coppie di vettori  $(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i)$  (che descrivono lo stato dinamico di ogni particella). Tale numero è pari a  $1/N!$  e pertanto la funzione di partizione corretta  $Z'$  risulta essere

$$Z' = \frac{Z}{N!} \quad (7.20)$$

e quindi

$$\ln Z' = \ln Z - \ln(N!) \quad (7.21)$$

Mentre tutte le grandezze termodinamiche che dipendono solo da derivate del logaritmo della funzione partizione non vengono modificate da questa correzione (ad es. per l'energia interna  $\bar{E} = -\frac{\partial \ln Z'}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$ ), l'entropia, che dipende direttamente dal logaritmo della funzione partizione, assumerà una forma differente. Esattamente:

$$S = Nk_B \left[ \ln V + \frac{3}{2} \ln T + \frac{3}{2} \ln \left( \frac{2\pi mk_B}{h_0^2} \right) + \frac{3}{2} \right] - k_B [N \ln N - N] \quad (7.22)$$

dove abbiamo usato l'espansione asintotica di Stirling<sup>3</sup>; ovvero

$$S = Nk_B \left[ \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln T + \frac{3}{2} \ln \left( \frac{2\pi mk_B}{h_0^2} \right) + \frac{5}{2} \right] \quad (7.23)$$

La (7.23) non incorre più nel paradosso di Gibbs. Infatti

$$S(aV, aN) = aNk_B \left[ \ln \frac{aV}{aN} + \frac{3}{2} \ln T + \frac{3}{2} \ln \left( \frac{2\pi mk_B}{h_0^2} \right) + \frac{5}{2} \right] = aS(V, N) \quad (7.24)$$

e quindi l'entropia di separazione (7.18) risulta nulla.

Resta viceversa non verificato il terzo principio della termodinamica dato che, anche per la forma corretta delle entropia, risulta  $\lim_{T \rightarrow 0} S \sim$

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{3}{2} \ln T \right) = -\infty.$$

Può essere interessante a questo proposito fare una stima in termini di pressione, temperatura e volume delle condizioni all'interno delle quali è legittimo l'impiego del formalismo classico. Utilizzando il principio di indeterminazione di Heisenberg possiamo scrivere

$$\delta q \cdot \delta p \geq \hbar/2 \quad (7.25)$$

È quindi lecito immaginare che l'approssimazione classica sarà insostenibile se  $\delta q \cdot \delta p \approx \hbar$ . L'indeterminazione nella posizione di un generico atomo di gas è stimabile essere dell'ordine della distanza interatomica nel gas, ovvero  $\delta q \approx (V/N)^{1/3}$ . Per converso, l'imprecisione nella determinazione del suo momento sarà confrontabile con il valore medio del momento lineare:

$$\frac{\langle p^2 \rangle}{2m} \approx \frac{3}{2} k_B T$$

ovvero  $\delta p \approx \langle p \rangle \approx \sqrt{3mk_B T}$ . Pertanto l'approssimazione classica risulterà insostenibile se

$$\left( \frac{V}{N} \right)^{1/3} \cdot \sqrt{3mk_B T} \approx \hbar \quad (7.26)$$

ovvero per

$$T < T_c \approx \frac{\hbar^2}{3mk_B} \left( \frac{N}{V} \right)^{2/3} \quad (7.27)$$

Pertanto l'approssimazione classica non può essere legittimamente impiegata nel limite di temperatura nulla, e l'inconsistenza nel limite (7.14)

<sup>3</sup>Si dimostra che, per  $N \rightarrow \infty$ ,  $\ln N! \sim N \ln N - N$ . Vedi § B.4 per una dimostrazione.

è da imputare quindi ad un uso inappropriato del modello — e non al modello stesso. Vedremo nel § 8.5.2 come tale incongruenza verrà risolta nel caso di un gas debolmente interagente quantistico.

## 7.2 Teorema di equipartizione dell'energia

Nella § 5.1 abbiamo grossolanamente condotto una stima dell'energia che compete a ciascun grado di libertà di un generico sistema termodinamico. Ora siamo nelle condizioni di poter riprendere il problema e condurre una dimostrazione esatta che ci permetta di valutare l'energia media che compete a ciascuna grado di libertà di un sistema sotto opportune condizioni.

Il Teorema di equipartizione dell'energia afferma quanto segue:

Se la forma funzionale della energia totale di un sistema può essere scritta rispetto ad un momento generalizzato  $p_i$  come

$$E = \varepsilon(p_i) + E'(q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_{i-1}, p_{i+1}, \dots, p_f) \quad (7.28)$$

e se  $\varepsilon$  è quadratica nel momento  $p_i$ :

$$\varepsilon(p_i) = bp_i^2 \quad (7.29)$$

allora il valore medio all'equilibrio termico dell'energia che compete a quel momento è pari a  $\frac{1}{2}k_B T$ .

Equivalentemente, se la forma funzionale della energia totale di un sistema può essere scritta rispetto ad una coordinata generalizzata  $q_i$  come

$$E = \varepsilon(q_i) + E'(q_1, \dots, q_{i-1}, q_{i+1}, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f) \quad (7.30)$$

e se  $\varepsilon$  è quadratica nella coordinata  $q_i$ :

$$\varepsilon(q_i) = bq_i^2 \quad (7.31)$$

allora il valore medio all'equilibrio termico dell'energia che compete a quella coordinata è pari a  $\frac{1}{2}k_B T$ .

Per fissare le idee consideriamo il caso in cui sia valida l'ipotesi (7.28)–(7.29) (la dimostrazione per l'ipotesi (7.30)–(7.31) è perfettamente analoga). Se vale la (7.28) possiamo calcolare il valore medio

all'equilibrio termico dell'energia del momento  $p_i$  come

$$\bar{\varepsilon}_i = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta E} \varepsilon_i dq_i \cdots dp_f}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta E} dq_i \cdots dp_f} \quad (7.32)$$

Con una procedura analoga a quella impiegata nel calcolo della funzione di partizione per il gas classico debolmente interagente possiamo scrivere allora

$$\bar{\varepsilon}_i = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta \varepsilon_i} \varepsilon_i dp_i \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta E'_i} dq_i \cdots dp_{i-1} dp_{i+1} \cdots dp_f}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta \varepsilon_i} dp_i \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta E'_i} dq_i \cdots dp_{i-1} dp_{i+1} \cdots dp_f} \quad (7.33)$$

dove  $E'_i := E - \varepsilon_i$  e abbiamo usato del fatto che  $E'_i$  non dipende da  $p_i$ . Semplificando otteniamo quindi che

$$\bar{\varepsilon}_i = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta \varepsilon_i} \varepsilon_i dp_i}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta \varepsilon_i} dp_i} \quad (7.34)$$

che può anche essere riscritta come

$$\bar{\varepsilon}_i = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left( \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta \varepsilon_i} dp_i \right) \quad (7.35)$$

Sfruttiamo ora la forma funzionale di  $\varepsilon_i$  derivante dall'ipotesi (7.29). Possiamo osservare che

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta \varepsilon_i} dp_i = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta b_i p_i^2} dp_i = \beta^{-1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-b_i y^2} dy \quad (7.36)$$

se poniamo  $y := \beta^{1/2} p_i$ . Pertanto, sostituendo la (7.36) nella (7.35) otteniamo, senza calcolare esplicitamente alcun integrale, che

$$\bar{\varepsilon}_i = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left( \beta^{-1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-b_i y^2} dy \right) = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left( \beta^{-1/2} \right) = \frac{1}{2\beta} = \frac{k_B T}{2} \quad (7.37)$$

□

Può essere utile sottolineare che l'importanza del teorema di equipartizione risiede nel fatto che la condizione imposta sulla forma funzionale dell'energia è assai meno restrittiva e speciale di quanto potrebbe apparire a prima vista. Infatti non solo gas monoatomici non-interagenti ma una ampia gamma di altri sistemi non-interagenti soddisfano le ipotesi del teorema. In termini di meccanica newtoniana, se

possiamo scrivere l'effetto sullo stato dinamico di una generica forza che agisca su un corpo come  $F = \tilde{m}a = \tilde{m}\dot{v} = \dot{p}$  (dove  $\tilde{m}$  è una misura qualsiasi delle proprietà di inerzia del corpo stesso), allora l'energia cinetica risulta

$$\int F dx = \int \dot{p} dx = \int \frac{dp}{dt} (v dt) = \int v dp = \frac{1}{\tilde{m}} \int p dp = \frac{p^2}{2\tilde{m}}$$

Questo è quindi il caso non solo per punti materiali ma anche, ad es., per rotatori rigidi, dove  $\tilde{m} = I$  è il momento di inerzia e  $K = \frac{1}{2}I\omega^2 = \frac{M^2}{2I}$  (con  $\omega$  velocità angolare e  $M$  momento angolare); o quello di un oscillatore, dove  $E_{\text{tot}} = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_i \frac{1}{2}k_i(\Delta r_i)^2$  e le somme sono estese a tutti i gradi di libertà interni dell'oscillatore. Pertanto il teorema descrive correttamente anche la ripartizione dell'energia sui gradi di libertà di un gas *molecolare* debolmente interagente, prevedendo che ad una molecola con  $f'$  gradi di libertà *interni* e *attivi*<sup>4</sup> competerà una energia media all'equilibrio pari a  $\frac{2f' + 3}{2}k_B T$ .

### 7.3 Punto di verifica

1. Si dimostri che nel calcolo della funzione di partizione del gas classico monoatomico l'assunzione di un potenziale di interazione rigido è matematicamente equivalente all'assunzione di un potenziale identicamente nullo.
2. Usando il teorema di equipartizione dell'energia si determinino i calori specifici a volume costante delle molecole di idrogeno ( $H_2$ ) e di anidride carbonica ( $CO_2$ ). Si confronti la previsione con i valori sperimentalmente determinati (rispettivamente 10.16 e 0.655 J/g K a 300 K) e si commenti il risultato.
3. Utilizzando il teorema di equipartizione dell'energia si dimostri che il calore specifico a volume costante di un cristallo è pari a  $3k_B$  (legge di Dulong e Petit).

---

<sup>4</sup>ovvero eccitabili alla temperatura del gas

## 7.4 Spunti di approfondimento

Sulle applicazioni della meccanica statistica ai gas classici, oltre al già citato Boltzmann, L. *Lezioni sulla teoria dei gas*. Milano, Melquíades, (2013), è interessante la lettura dei capitoli 4 e 7 di Landau, L.D., Lifšits, E.M. e Pitaevskij, L.P. *Fisica Statistica - parte prima*. Roma, Editori Riuniti University Press, (2010). In particolare, il capitolo 7 discute l'estensione dei metodi considerati in questo capitolo a casi semplici di gas interagenti.



## Capitolo 8

# Gas quantistici non-interagenti

*L'ultimo capitolo completa la disamina dei gas debolmente interagenti descrivendone il comportamento microscopico nel contesto della meccanica quantistica. Saranno così ottenute le statistiche che descrivono insiemi di particelle con spin intero (bosoni) e semi-intero (fermioni). L'analisi del limite classico delle statistiche quantistiche consentirà anche di ritrovare la correzione alla funzione di partizione classica che era stata introdotta nel precedente capitolo per rimediare al paradosso di Gibbs. Infine, l'analisi del comportamento dell'entropia di un gas quantistico permetterà di interpretare le ragioni della divergenza dell'entropia di un gas classico nel limite di temperatura nulla.*

### 8.1 Richiami di meccanica quantistica

Siano date  $N$  particelle confinate in un volume  $V$ . Sia  $\mathbf{q}_i$  la posizione della  $i$ -sima particella. Il microstato del sistema è allora complessivamente descritto dalla funzione d'onda

$$\Psi = \Psi_{\{s_1, s_2, \dots, s_N\}}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N) \quad (8.1)$$

dove il pedice  $\{s_1, s_2, \dots, s_N\}$  indica gli stati di spin delle particelle. Tale rappresentazione di un sistema a molte particelle può essere semplificata, nel caso di particelle non-interagenti generiche<sup>1</sup>, in una produttoria

---

<sup>1</sup>In analogia con il caso classico, anche nel caso quantistico è necessario assumere un processo che consenta transizioni tra i microstati. Tale meccanismo è associato all'interazione di scambio, il cui contributo all'energia totale del sistema è assunto essere trascurabile. Altrettanto si assume che sia trascurabile ogni interazione coulombiana.

di funzioni di singola particella:

$$\Psi_{\{s_1, s_2, \dots, s_N\}}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N) = \prod_{i=1}^N \phi_{s_i}(\mathbf{q}_i) \quad (8.2)$$

Nel caso classico, come noto, le  $N$  particelle sono tra loro distinguibili e non esistono limitazioni all'occupazione degli stati. Nel caso quantistico, al contrario, l'espressione (8.1) descrive un sistema di particelle indistinguibili:

$$\Psi_{\{\dots, s_i, \dots, s_j, \dots\}}(\dots, \mathbf{q}_i, \dots, \mathbf{q}_j, \dots) = \Psi_{\{\dots, s_j, \dots, s_i, \dots\}}(\dots, \mathbf{q}_j, \dots, \mathbf{q}_i, \dots) \quad (8.3)$$

Inoltre, in linea generale l'occupazione degli stati quantici è limitata secondo vincoli che dipendono dalla simmetria di  $\Psi$ . Specificamente:

1. se lo spin delle particelle è intero (es.:  ${}^4\text{He}$ , fotoni) la funzione d'onda è simmetrica: permutando tra loro lo stato di spin  $s_k$  e la posizione  $\mathbf{q}_k$  di due particelle la funzione d'onda resta immodificata, ovvero

$$\Psi_{\{\dots, s_i, \dots, s_j, \dots\}}(\dots, \mathbf{q}_i, \dots, \mathbf{q}_j, \dots) = \Psi_{\{\dots, s_j, \dots, s_i, \dots\}}(\dots, \mathbf{q}_j, \dots, \mathbf{q}_i, \dots) \quad (8.4)$$

Pertanto, permutando tra loro le due particelle non si genera né una funzione d'onda diversa né uno stato diverso. Le particelle di questo tipo non presentano limitazioni nell'occupazione degli stati e sono dette *bosoni*.

2. se lo spin delle particelle è semi-intero (es.:  ${}^3\text{He}$ , elettroni) la funzione d'onda è antisimmetrica: permutando tra loro lo stato di spin  $s_k$  e la posizione  $\mathbf{q}_k$  di due particelle la funzione d'onda cambia segno, ovvero

$$\Psi_{\{\dots, s_i, \dots, s_j, \dots\}}(\dots, \mathbf{q}_i, \dots, \mathbf{q}_j, \dots) = -\Psi_{\{\dots, s_j, \dots, s_i, \dots\}}(\dots, \mathbf{q}_j, \dots, \mathbf{q}_i, \dots) \quad (8.5)$$

Pertanto, permutando tra loro le due particelle *non* si genera comunque uno *stato* diverso<sup>2</sup> ma la funzione d'onda che si ottiene è diversa. Le particelle di questo tipo sono dette *fermioni*.

---

<sup>2</sup>Ricordiamo che l'unica quantità provvista di un significato fisico è  $|\Psi|^2$ , e  $|\Psi|^2 = |-\Psi|^2$ .

L'antisimmetria della funzione d'onda ha implicazioni sulla occupazione degli stati quantici. Infatti, se due fermioni (diciamo il fermione  $i$ -simo e quello  $j$ -simo) si trovassero nello stesso stato  $r_i = r_j$ , allora la funzione d'onda a  $N$  particelle sarebbe della forma  $\Psi_{\{\dots, s_i, \dots, s_i, \dots\}}(\dots, \mathbf{q}_i, \dots, \mathbf{q}_j, \dots)$ . Quindi se permutiamo la posizione delle due particelle otteniamo, in base alla (8.5), che

$$\Psi_{\{\dots, s_i, \dots, s_i, \dots\}}(\dots, \mathbf{q}_i, \dots, \mathbf{q}_j, \dots) = -\Psi_{\{\dots, s_i, \dots, s_i, \dots\}}(\dots, \mathbf{q}_j, \dots, \mathbf{q}_i, \dots) \quad (8.6)$$

Peraltro, l'indistinguibilità delle particelle impone anche che l'inversione della particella  $i$ -sima con la particella  $j$ -sima non dia luogo ad una funzione d'onda diversa:

$$\Psi_{\{\dots, s_i, \dots, s_i, \dots\}}(\dots, \mathbf{q}_i, \dots, \mathbf{q}_j, \dots) = \Psi_{\{\dots, s_i, \dots, s_i, \dots\}}(\dots, \mathbf{q}_j, \dots, \mathbf{q}_i, \dots) \quad (8.7)$$

Di conseguenza, confrontando la (8.6) e la (8.7) si ottiene come necessaria conseguenza che

$$\Psi_{\{\dots, s_i, \dots, s_i, \dots\}}(\dots, \mathbf{q}_i, \dots, \mathbf{q}_j, \dots) = -\Psi_{\{\dots, s_i, \dots, s_i, \dots\}}(\dots, \mathbf{q}_i, \dots, \mathbf{q}_j, \dots) \equiv 0 \quad (8.8)$$

L'equazione (8.8) è la formulazione matematica del cosiddetto *principio di esclusione di Pauli*: non è possibile per due fermioni occupare lo stesso stato quantico.

## 8.2 Formulazione del problema statistico

### 8.2.1 Il modello

Siamo a questo punto in grado di formulare in maniera compiuta l'analogo quanto-meccanico del problema statistico del gas debolmente interagente classico affrontato nel § 7.1:

Siano date  $N$  particelle identiche confinate in un volume  $V$  alla temperatura  $T$ , e supponiamo che tali particelle siano in uno stato di equilibrio. Siano:

1.  $r$  e  $s$  gli stati quantici di una singola particella
2.  $\varepsilon_r$  e  $\varepsilon_s$  le relative energie delle singole particelle negli stati quantici  $r$  e  $s$

3.  $n_r$  e  $n_s$  il numero di particelle negli stati quantici  $r$  e  $s$
4.  $R$  il microstato (quantico) del sistema di  $N$  particelle

Desideriamo determinare la funzione di partizione del gas quantistico. Essendo  $E_R = \sum_i n_i \varepsilon_i$ , risulta

$$Z = \sum_R e^{-\beta \sum_i n_i \varepsilon_i} \quad (8.9)$$

Per ottenere una forma esplicita di  $Z$  è ovviamente necessario considerare separatamente il caso di un gas di bosoni e quello di un gas fermioni, dato che i due insiemi di particelle sono soggetti a vincoli differenti rispetto all'occupazione di un generico stato quantico  $s$ . Specificamente<sup>3</sup>:

1. per un *gas di bosoni*:  $n_s \in [0, 1, 2, \dots) \forall s$  e  $\sum_s n_s = N$
2. per un *gas di fermioni*:  $n_s \in [0, 1] \forall s$  e  $\sum_s n_s = N$

Dovremo inoltre trattare a parte il caso di un *gas di fotoni*, che sono bosoni (specificamente sono particelle con spin unitario) non vincolati alla conservazione del numero di particelle<sup>4</sup>: quindi  $n_s \in [0, 1, 2, \dots) \forall s$  ma non sussistono vincoli su  $\sum_s n_s$ .

Ricaveremo quindi di seguito tre distinte espressioni della funzione di partizione.

### 8.2.2 Gas di fotoni

Nel caso di un gas di fotoni è immediato scrivere:

$$Z = \sum_R e^{-\beta(n_1 \varepsilon_1 + n_2 \varepsilon_2 + n_3 \varepsilon_3 + \dots)} \quad (8.10)$$

---

<sup>3</sup>Ricordiamo che gli insiemi aperti sono rappresentati come  $(\dots)$ , quelli chiusi come  $[\dots]$ , quelli semi-aperti come  $(\dots]$  ovvero  $[\dots)$ . Ad esempio  $[0, 1, 2, \dots)$  è un insieme semi-aperto costituito da tutti i numeri naturali, 0 compreso; mentre  $[0, 1]$  è un insieme chiuso avente come elementi dell'insieme i soli numeri 0 e 1.

<sup>4</sup>I fotoni sono particelle prive di massa a riposo, per le quali vigono unicamente vincoli di conservazione dell'energia e del momento. Pertanto un processo di annichilazione-generazione della forma  $\gamma_1 + \gamma_2 \rightleftharpoons \gamma_3$  (che non conserva il numero di particelle) è ammissibile a condizione che  $E_1 + E_2 = E_3$  e che  $\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 = \mathbf{p}_3$ . Nel caso di bosoni provvisti di massa a riposo un analogo processo violerebbe necessariamente il principio di conservazione della massa-energia e non sarebbe quindi ammissibile.

Dato che per un gas di bosoni non esistono limitazioni sui possibili valori di  $n_r$ , la sommatoria su  $R$  può essere riscritta come una sommatoria sui possibili valori di occupazione dei singoli stati quantici:

$$Z = \sum_{n_1, n_2, n_3, \dots} e^{-\beta(n_1 \varepsilon_1 + n_2 \varepsilon_2 + n_3 \varepsilon_3 + \dots)} \quad (8.11)$$

ovvero, ricordando che non ci sono neppure vincoli di conservazione sul numero delle particelle

$$Z = \left( \sum_{n_1=0}^{\infty} e^{-\beta n_1 \varepsilon_1} \right) \times \left( \sum_{n_2=0}^{\infty} e^{-\beta n_2 \varepsilon_2} \right) \times \left( \sum_{n_3=0}^{\infty} e^{-\beta n_3 \varepsilon_3} \right) \times \dots \quad (8.12)$$

Ciascuna sommatoria<sup>5</sup> può essere calcolata in maniera elementare come segue. Osserviamo innanzi tutto che la somma è della forma generale

$$\sum_{i=0}^{\infty} a^i \quad (8.13)$$

dove  $a = e^{-\beta \varepsilon_k}$ . La serie (8.13) è una serie geometrica, e la sua somma è determinabile osservando che

$$\begin{aligned} \sum_{i=0}^{M+1} a^i &= a^0 + a^1 + a^2 + \dots + a^M + a^{(M+1)} \\ &= a^0 + a(a^0 + a^1 + a^2 + \dots + a^M) = 1 + a \sum_{i=0}^M a^i \end{aligned} \quad (8.14)$$

Detto allora  $S_M := \sum_{i=0}^M a^i$  la (8.14) porge

$$S_{M+1} = 1 + a S_M \quad (8.15)$$

Nel limite  $M \rightarrow \infty$  risulta quindi  $S_{\infty} = 1 + a S_{\infty}$ , ovvero

$$S_{\infty} = \frac{1}{1-a} \quad (8.16)$$

Introducendo la (8.16) nella (8.12) e estraendo il logaritmo otteniamo quindi

$$\ln Z = \sum_r \ln \left( \frac{1}{1 - e^{-\beta \varepsilon_r}} \right) = - \sum_r \ln \left( 1 - e^{-\beta \varepsilon_r} \right) \quad (8.17)$$

che è la funzione di partizione del gas di fotoni non interagenti.

---

<sup>5</sup>In realtà ciascun termine è una serie, in senso stretto, ma noi tratteremo in questa sede tali serie come sommatorie con limite superiore infinito.

### 8.2.3 Gas di bosoni

Nel caso di un gas di bosoni non interagenti per cui sussista il vincolo di conservazione del numero di particelle possiamo procedere alla determinazione della funzione di partizione analizzandone la dipendenza dal numero totale  $N$  di particelle del gas stesso. La funzione  $Z(N)$  è per definizione [cf. eq. (8.9)] una funzione rapidamente crescente con  $N$ , dato che il numero dei termini della sommatoria cresce come  $N!$ . Di conseguenza la funzione  $Z(N')e^{-\alpha N'}$  è necessariamente una funzione caratterizzata da un massimo stretto. Pertanto potremo definire una nuova funzione<sup>6</sup>

$$\mathcal{Z} := \sum_{N'} Z(N')e^{-\alpha N'} \quad (8.18)$$

Tale funzione sarà una somma di termini tutti trascurabili rispetto al termine per cui  $Z(N')e^{-\alpha N'}$  è massimo. Se scegliamo il parametro libero  $\alpha$  di modo che  $Z(N')e^{-\alpha N'}$  abbia il suo massimo in  $N' = N$  risulta lecito approssimare la (8.18) come

$$\mathcal{Z} \approx Z(N)e^{-\alpha N} \Delta N \quad (8.19)$$

dove  $\Delta N$  è l'ampiezza del massimo di  $\mathcal{Z}$ . Estraendo il logaritmo la (8.19) fornisce

$$\ln \mathcal{Z} \approx \alpha N + \ln \mathcal{Z} \quad (8.20)$$

dove  $\ln \Delta N \ll \alpha N$  è stato trascurato. Ora, mentre il calcolo della somma  $Z = \sum_R e^{-\beta(n_1 \varepsilon_1 + n_2 \varepsilon_2 + \dots)}$  sarebbe difficoltoso a causa del vincolo  $N = \sum n_i$ , la somma

$$\mathcal{Z} = \sum_R e^{-\beta(n_1 \varepsilon_1 + n_2 \varepsilon_2 + \dots)} \cdot e^{-\alpha(n_1 + n_2 + \dots)} \quad (8.21)$$

---

<sup>6</sup>La funzione  $\mathcal{Z}$  è in effetti una mera riscrittura della *funzione di partizione gran canonica* già introdotta con l'Eq. (6.68), che è l'equivalente della funzione di partizione per gli insiemi gran canonici (cf. § 6.5). Infatti, dato che il microstato  $\hat{r}$  in un insieme gran canonico è caratterizzato dalla ulteriore specificazione del numero di particelle costituenti il sistema, è possibile scomporre il descrittore del microstato come  $(r(N), N)$  dove  $r(N)$  è il descrittore di un microstato (canonico) per un insieme formato da un numero fissato  $N$  di particelle. Pertanto

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} &= \sum_{\hat{r}} e^{-\beta E_{\hat{r}} - \alpha N_{\hat{r}}} \\ &= \sum_N \sum_{r(N)} e^{-\beta E_{r(N)} - \alpha N} \\ &= \sum_N Z(N) e^{-\alpha N} \end{aligned}$$

è calcolabile senza alcuna restrizione, dato che non ci sono vincoli sul numero totale  $N'$  dei singoli termini della sommatoria (8.18). Pertanto la (8.21) può essere riscritta come

$$Z = \sum_{n_1, n_2, \dots} e^{-\beta(n_1 \varepsilon_1 + n_2 \varepsilon_2 + \dots)} \cdot e^{-\alpha(n_1 + n_2 + \dots)} \quad (8.22)$$

Procedendo in modo analogo a quanto visto per un gas di fotoni possiamo quindi scrivere

$$Z = \left( \sum_{n_1=0}^{\infty} e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_1) n_1} \right) \times \left( \sum_{n_2=0}^{\infty} e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_2) n_2} \right) \times \dots \quad (8.23)$$

da cui è immediato ottenere che

$$\ln Z = - \sum_r \ln(1 - e^{-\alpha - \beta \varepsilon_r}) \quad (8.24)$$

In vista della (8.20) otteniamo quindi che

$$\ln Z = \alpha N - \sum_r \ln(1 - e^{-\alpha - \beta \varepsilon_r}) \quad (8.25)$$

La (8.25) è il risultato cercato se siamo in grado di determinare il valore di  $\alpha$  tale per cui  $Z(N')e^{-\alpha N'}$  ha un massimo in  $N' = N$ . Il valore di  $\alpha$  è ovviamente ottenibile imponendo che

$$\left. \frac{\partial}{\partial N'} [\ln Z(N') - \alpha N'] \right|_{N'=N} = 0 \quad (8.26)$$

Derivando termine a termine questo implica che

$$\alpha = \frac{\partial \ln Z(N)}{\partial N} \quad (8.27)$$

La condizione (8.27) può essere interpretata in termini fisici ricordando la (6.50). Essendo infatti  $F = -k_B T \ln Z$ , allora  $\frac{\partial \ln Z(N)}{\partial N} = -\frac{1}{k_B T} \frac{\partial F}{\partial N} = -\frac{1}{k_B T} \mu$  dove  $\mu$  è il *potenziale chimico*; e quindi

$$\alpha = -\frac{\mu}{k_B T} \quad (8.28)$$

Introducendo quindi la (8.28) nella (8.25) otteniamo finalmente

$$\ln Z = -\beta\mu N - \sum_r \ln \left[ 1 - e^{\beta(\mu - \varepsilon_r)} \right] \quad (8.29)$$

Si noti, dal confronto tra la (8.29) e la (8.17), che il gas di fotoni è un gas di bosoni il cui potenziale chimico è nullo. Tale risultato è ovviamente congruente con la non-conservazione del numero di particelle del gas di fotoni, caratteristica che implica  $\frac{\partial F}{\partial N} = 0$ .

### 8.2.4 Gas di fermioni

Per un gas di fermioni la procedura di calcolo è la stessa seguita per i bosoni. Anche qui definiamo una funzione

$$\mathcal{Z} := \sum_{N'} Z(N') e^{-\alpha N'} \quad (8.30)$$

Tale funzione sarà ancora una volta una somma di termini tutti trascurabili rispetto al termine per cui  $Z(N') e^{-\alpha N'}$  è massimo. Se scegliamo il parametro libero  $\alpha$  di modo che  $Z(N') e^{-\alpha N'}$  abbia il suo massimo in  $N' = N$  risulta quindi lecito approssimare la (8.30) come

$$\mathcal{Z} \approx Z(N) e^{-\alpha N} \Delta N' \quad (8.31)$$

dove  $\Delta N'$  è l'ampiezza del massimo di  $\mathcal{Z}$ . Estraeendo il logaritmo la (8.31) fornisce

$$\ln \mathcal{Z} \approx \alpha N + \ln Z \quad (8.32)$$

La somma

$$\mathcal{Z} = \sum_R e^{-\beta(n_1 \varepsilon_1 + n_2 \varepsilon_2 + \dots)} \cdot e^{-\alpha(n_1 + n_2 + \dots)} \quad (8.33)$$

è calcolabile senza alcuna restrizione, dato che non ci sono vincoli sul numero totale  $N'$  dei singoli termini della sommatoria (8.30). Pertanto la (8.33) può essere riscritta come

$$\mathcal{Z} = \sum_{n_1, n_2, \dots} e^{-\beta(n_1 \varepsilon_1 + n_2 \varepsilon_2 + \dots)} \cdot e^{-\alpha(n_1 + n_2 + \dots)} \quad (8.34)$$

Procedendo in modo analogo a quanto visto per un gas di fotoni possiamo quindi scrivere

$$\mathcal{Z} = \left( \sum_{n_1=0}^1 e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_1) n_1} \right) \times \left( \sum_{n_2=0}^1 e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_2) n_2} \right) \times \dots \quad (8.35)$$

dove ci siamo ricordati che l'occupazione di uno stato quantico da parte di un fermione è o nulla o unitaria. Ogni termine della produttoria (8.35) è quindi della forma

$$\sum_{n_s=0}^1 e^{-(\alpha+\beta\varepsilon_s)n_s} = e^{-(\alpha+\beta\varepsilon_s)0} + e^{-(\alpha+\beta\varepsilon_s)1} = 1 + e^{-(\alpha+\beta\varepsilon_s)}$$

e quindi

$$\ln Z = \sum_r \ln(1 + e^{-\alpha-\beta\varepsilon_r}) \quad (8.36)$$

Pertanto, usando la (8.32) otteniamo che

$$\ln Z = \alpha N + \sum_r \ln(1 + e^{-\alpha-\beta\varepsilon_r}) \quad (8.37)$$

Imponendo infine che  $\alpha$  sia tale per cui  $Z(N')e^{-\alpha N'}$  abbia un massimo in  $N' = N$  otteniamo finalmente

$$\ln Z = -\beta\mu N + \sum_r \ln \left[ 1 + e^{\beta(\mu-\varepsilon_r)} \right] \quad (8.38)$$

## 8.3 Statistiche quantistiche

I risultati ottenuti per fotoni, bosoni con massa e fermioni permettono di determinare immediatamente le statistiche di occupazione dello stato quantico  $r$ -simo di energia  $\varepsilon_r$ . Infatti, in generale

$$E_R = \sum_r n_r \varepsilon_r \quad (8.39)$$

Pertanto

$$\bar{n}_r = \frac{\sum_R n_r e^{-\beta(n_1\varepsilon_1+n_2\varepsilon_2+\dots)}}{\sum_R e^{-\beta(n_1\varepsilon_1+n_2\varepsilon_2+\dots)}} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial \varepsilon_r} \quad (8.40)$$

Possiamo quindi procedere immediatamente al calcolo delle statistiche per i tre gas quantistici considerati nella sezione precedente.

### 8.3.1 Gas di fotoni

Essendo [cf. (8.17)]  $\ln Z = -\sum_r \ln(1 - e^{-\beta\varepsilon_r})$ , è immediato ottenere che

$$\bar{n}_r = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_r} \ln(1 - e^{-\beta\varepsilon_r}) = \frac{e^{-\beta\varepsilon_r}}{1 - e^{-\beta\varepsilon_r}} \quad (8.41)$$

ovvero

**funzione di distribuzione di Planck**

$$\bar{n}_r = \frac{1}{e^{\beta \varepsilon_r} - 1} \quad (8.42)$$

### 8.3.2 Gas di bosoni

Per un gas di bosoni abbiamo visto che [cf. eq. (8.29)]  $\ln Z = -\beta \mu N - \sum_r \ln [1 - e^{\beta(\mu - \varepsilon_r)}]$ . Allora

$$\bar{n}_r = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_r} \ln [1 - e^{\beta(\mu - \varepsilon_r)}] = \frac{e^{\beta(\mu - \varepsilon_r)}}{1 - e^{\beta(\mu - \varepsilon_r)}} \quad (8.43)$$

ovvero

**funzione di distribuzione di Bose-Einstein**

$$\bar{n}_r = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_r - \mu)} - 1} \quad (8.44)$$

### 8.3.3 Gas di fermioni

Nel caso di un gas di fermioni la (8.38) prevede che

$$\ln Z = -\beta \mu N + \sum_r \ln [1 + e^{\beta(\mu - \varepsilon_r)}]$$

Conseguentemente

$$\bar{n}_r = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_r} \ln [1 + e^{\beta(\mu - \varepsilon_r)}] = \frac{e^{\beta(\mu - \varepsilon_r)}}{1 + e^{\beta(\mu - \varepsilon_r)}} \quad (8.45)$$

ovvero

**funzione di distribuzione di Fermi-Dirac**

$$\bar{n}_r = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_r - \mu)} + 1} \quad (8.46)$$

## 8.4 Gas quantistico debolmente interagente nel limite classico

Nell'analisi del comportamento di un gas classico debolmente interagente abbiamo visto (cf. § 7.1.3) che la soluzione al paradosso di Gibbs può essere fornita introducendo una correzione quantistica nel calcolo della funzione di partizione che consegue dall'osservazione che anche in un gas classico risulta necessario considerare ciascun atomo come indistinguibile. Verifichiamo adesso che tale correzione risulti in accordo con la determinazione appena condotta delle funzioni di partizione per bosoni e fermioni.

A tale scopo determiniamo prima la funzione di partizione che competerebbe ad una gas quantistico (inesistente!) costituito da particelle distinguibili. La funzione di partizione

$$Z_{\text{classica}} = \sum_R e^{-\beta(n_1 \varepsilon_1 + n_2 \varepsilon_2 + \dots)}$$

deve essere calcolato considerando che ogni possibile ripartizione delle  $N$  particelle  $(n_1, n_2, \dots)$  costituisce un microstato distinto. Il numero di tali microstati distinti è dato dal commutatore [Eq. (B.4)]

$$C_{(n_1, n_2, \dots)}^N = \frac{N!}{n_1! n_2! \dots} \quad (8.47)$$

Pertanto

$$Z_{\text{classica}} = \sum_{n_1} \sum_{n_2} \dots \frac{N!}{n_1! n_2! \dots} e^{-\beta(n_1 \varepsilon_1 + n_2 \varepsilon_2 + \dots)} \quad (8.48)$$

dove  $n_r = 0, 1, 2, \dots \forall r$  sotto il vincolo  $\sum_r n_r = N$ . Ne consegue che

$$Z_{\text{classica}} = \sum_{n_1} \sum_{n_2} \dots \frac{N!}{n_1! n_2! \dots} \left( e^{-\beta \varepsilon_1} \right)^{n_1} \left( e^{-\beta \varepsilon_2} \right)^{n_2} \dots \quad (8.49)$$

Ma, ricordando la formula di espansione polinomiale (cf. (2.10)), risulta che

$$\sum_{n_1} \sum_{n_2} \dots \frac{N!}{n_1! n_2! \dots} \left( e^{-\beta \varepsilon_1} \right)^{n_1} \left( e^{-\beta \varepsilon_2} \right)^{n_2} \dots = \left( e^{-\beta \varepsilon_1} + e^{-\beta \varepsilon_2} + \dots \right)^N \quad (8.50)$$

da cui

$$\ln Z_{\text{classica}} = N \ln \left( \sum_r e^{-\beta \varepsilon_r} \right) \quad (8.51)$$

Torniamo ora alle funzioni di partizione di bosoni e fermioni. Abbiamo appena calcolato che

$$\begin{cases} \ln Z = -\beta\mu N - \sum_r \ln \left[ 1 - e^{\beta(\mu - \varepsilon_r)} \right] & \text{(bosoni)} \\ \ln Z = -\beta\mu N + \sum_r \ln \left[ 1 + e^{\beta(\mu - \varepsilon_r)} \right] & \text{(fermioni)} \end{cases}$$

Consideriamo il comportamento di tali funzioni nel limite di alta temperatura  $\beta \rightarrow 0$ . È facile convincersi che tale analisi corrisponde allo studio del comportamento delle funzioni di partizione nel limite classico. Infatti ad alta temperatura la separazione tra due livelli quantistici attigui risulta piccola rispetto all'energia media disponibile ad ogni particella (cf. § 7.2), e quindi la discontinuità tra i livelli energetici disponibili a ciascuna particella diventa irrilevante.

Le due funzioni di partizione possono essere scritte in modo più compatto come

$$\ln Z = -\beta\mu N \pm \sum_r \ln \left[ 1 \pm e^{\beta(\mu - \varepsilon_r)} \right] \quad (8.52)$$

dove il segno superiore è riferito ai fermioni e quello inferiore ai bosoni. Usando la stessa convenzione sulla posizione dei segni possiamo riscrivere il valore di aspettazione dell'occupazione dello stato quantico  $r$ -simo come

$$\bar{n}_r = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_r - \mu)} \pm 1} \quad (8.53)$$

Ora: ad alta temperatura il numero degli stati quantistici occupabili dalle particelle ovviamente cresce, e quindi l'occupazione media di ciascuno stato diminuisce. Pertanto  $\bar{n}_r \ll 1$ . Conseguentemente  $e^{\beta(\varepsilon_r - \mu)} \pm 1 \gg 1$  ovvero  $e^{\beta(\varepsilon_r - \mu)} \gg 1$ . Dato che naturalmente questo implica anche che  $e^{\beta(\mu - \varepsilon_r)} \ll 1$  e osservando che in tale limite<sup>7</sup>

$$\ln \left[ 1 \pm e^{\beta(\mu - \varepsilon_r)} \right] \simeq \pm e^{\beta(\mu - \varepsilon_r)}$$

allora l'Eq. (8.52) può essere riscritta come

$$\ln Z \simeq -\beta\mu N \pm \sum_r \left[ \pm e^{\beta(\mu - \varepsilon_r)} \right] = -\beta\mu N + \sum_r e^{\beta(\mu - \varepsilon_r)} \quad (8.54)$$

<sup>7</sup>Si ricorda che, nel limite  $x \rightarrow 0$ ,  $\ln(1+x) \approx \ln(1) + d\ln(1+x)/dx|_{x=0}x = x$ .

Anche per le statistiche di occupazione è peraltro possibile scrivere che

$$\bar{n}_r \simeq e^{-\beta(\varepsilon_r - \mu)} \quad (8.55)$$

sia per un gas di bosoni sia per un gas di fermioni. Quindi, invocando la conservazione del numero di particelle si otterrà

$$N = \sum_r \bar{n}_r \simeq \sum_r e^{-\beta(\varepsilon_r - \mu)} \quad (8.56)$$

Confrontando la (8.56) con la (8.54) è quindi possibile scrivere che

$$\ln Z \simeq -\beta\mu N + \sum_r e^{\beta(\mu - \varepsilon_r)} \simeq -\beta\mu N + N \quad (8.57)$$

Per esprimere  $\mu$  calcoliamo infine il logaritmo di entrambi i termini della (8.56). Ricaviamo che

$$\ln N = \ln \sum_r e^{-\beta(\varepsilon_r - \mu)} = \beta\mu + \ln \sum_r e^{-\beta\varepsilon_r} \quad (8.58)$$

ovvero

$$N \ln N - N \ln \sum_r e^{-\beta\varepsilon_r} = \beta\mu N \quad (8.59)$$

Sostituendo la (8.59) nella (8.57) si ricava quindi

$$\ln Z \simeq - \left[ N \ln N - N \ln \sum_r e^{-\beta\varepsilon_r} \right] + N = -N \ln N + N + N \ln \sum_r e^{-\beta\varepsilon_r} \quad (8.60)$$

Ma<sup>8</sup>  $\ln N! \sim N \ln N - N$ , e quindi

$$\ln Z = N \ln \sum_r e^{-\beta\varepsilon_r} - \ln N! \quad (8.61)$$

ovvero [cf. Eq. (8.51)]

$$\ln Z = \ln Z_{\text{classica}} - \ln N! \quad (8.62)$$

Ritroviamo quindi la (7.20), a conferma dell'appropriatezza della correzione introdotta nel modello del gas classico debolmente interagente.

Può essere opportuno osservare che la determinazione del comportamento dei gas quantici nel limite classico appena mostrata utilizza le

---

<sup>8</sup>Cf. Appendice B.4

proprietà di conservazione del numero delle particelle. La dimostrazione è dunque adeguata per gas che conservino la numerosità. Nel caso di un gas di fotoni il limite classico va quindi determinato per altra via. Essendo

$$\ln Z = - \sum_r \ln [1 - e^{-\beta \varepsilon_r}]$$

per  $\beta \rightarrow 0$  è immediato verificare che  $\ln(1 - e^{-\beta \varepsilon_r}) \simeq \ln(1 - (1 - \beta \varepsilon_r)) = \ln(\beta \varepsilon_r)$  per cui

$$\ln Z = - \sum_r \ln(\beta \varepsilon_r)$$

che è la funzione di partizione di un gas di fotoni nel limite di Rayleigh-Jeans, ovvero per  $\beta h\nu \ll 1$ .

## 8.5 Applicazioni a sistemi reali

A conclusione di questo capitolo può essere utile analizzare un esempio (elementare ma notevole) di gas quantistico. Infatti, anche se a prima vista i gas quantistici possono apparire come sistemi molto esotici, un buon numero di sistemi fisici reali possono essere modellati impiegando le statistiche ottenute nelle sezioni precedenti. In particolare focalizzeremo la nostra attenzione sui gas di elettroni: infatti gli elettroni delocalizzati nei metalli possono essere trattati, in prima approssimazione, come un gas di elettroni liberi e non interagenti la cui carica è controbilanciata dalla carica nucleare schermata dagli elettroni interni. Ad esempio il litio metallico può essere visto come un sistema costituito da un gas di elettroni ( $2s^1$ ) la cui carica è bilanciata dagli ioni  $\text{Li}^+$  del reticolo cristallino. Tale rappresentazione ci consentirà di stimare il calore specifico elettronico dei metalli.

### 8.5.1 Calore specifico di un gas di elettroni

Usando la statistica di Fermi-Dirac (8.46) possiamo scrivere l'energia media del sistema come

$$\bar{E} = \sum_r n_r \varepsilon_r = \sum_r \frac{\varepsilon_r}{e^{\beta(\varepsilon_r - \mu)} + 1} \quad (8.63)$$

Trattando al solito l'insieme dei livelli come semicontinuo possiamo approssimare la sommatoria con un integrale:

$$\bar{E} = 2 \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} \rho(\varepsilon) d\varepsilon \quad (8.64)$$

dove  $\rho(\varepsilon)$  è la densità degli stati *in funzione dell'energia*:

$$\rho(\varepsilon) = \sum_r \delta(\varepsilon_r) \quad (8.65)$$

dove  $\delta(z)$  è la funzione di Dirac<sup>9</sup>:

$$\delta(z) = \begin{cases} +\infty & \text{per } z = 0 \\ 0 & \text{per } z \neq 0 \end{cases} \quad (8.66)$$

con

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(z) dz = 1 \quad (8.67)$$

e il fattore 2 conta come sempre i due possibili stati di spin. La funzione  $\rho(\varepsilon)$  deve ovviamente rispettare il vincolo di normalizzazione su  $N$ :

$$2 \int_0^{\infty} \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} \rho(\varepsilon) d\varepsilon = N \quad (8.68)$$

L'integrale nella (8.64) può essere riscritto come

$$\bar{E} = 2 \int_0^{\infty} F(\varepsilon) \phi(\varepsilon) d\varepsilon \quad (8.69)$$

dove  $F(\varepsilon) := (\exp[\beta(\varepsilon - \mu)] + 1)^{-1}$  e  $\phi(\varepsilon) := \varepsilon \rho(\varepsilon)$ . Se si definisce inoltre

$$\Psi(\varepsilon) := \int_0^{\varepsilon} \phi(z) dz \quad (8.70)$$

la (8.69) può essere integrata per parti a dare

$$\bar{E} = 2 |F(\varepsilon)\Psi(\varepsilon)|_0^{\infty} - \int_0^{\infty} F'(\varepsilon)\Psi(\varepsilon) d\varepsilon = -2 \int_0^{\infty} F'(\varepsilon)\Psi(\varepsilon) d\varepsilon \quad (8.71)$$

---

<sup>9</sup>Più formalmente la funzione di Dirac è definita come

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(z) f(z) dz = f(0)$$

per ogni  $f(z)$ .

Risulta ora facile verificare che la derivata della funzione di Fermi-Dirac rispetto all'energia è una funzione fortemente piccata in un intorno di  $\mu$ . È quindi appropriato approssimare  $F'(\varepsilon)$  nella (8.71) con una funzione di Heaviside — ovvero

$$F'(\varepsilon) \approx \begin{cases} -\beta/4 & \text{per } |\varepsilon - \mu| \leq 2/\beta \\ 0 & \text{per } |\varepsilon - \mu| > 2/\beta \end{cases} \quad (8.72)$$

L'integrale (8.71) si semplifica di conseguenza a dare

$$\bar{E} \approx 2 \int_{\mu-2/\beta}^{\mu+2/\beta} \frac{\beta}{4} \Psi(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{\beta}{2} \left[ \int \Psi(\varepsilon) d\varepsilon \right]_{\mu-2/\beta}^{\mu+2/\beta} \quad (8.73)$$

ovvero, detto  $G(\varepsilon) := \int \Psi(\varepsilon) d\varepsilon$ ,

$$\bar{E} \approx \frac{\beta}{2} (G(\mu + 2/\beta) - G(\mu - 2/\beta)) \quad (8.74)$$

La dipendenza di  $\bar{E}$  dalla temperatura è esplicitabile espandendo  $G$  intorno a  $\mu$  e troncando al termine cubico<sup>10</sup>. Si ottiene

$$\bar{E} \approx \frac{\beta}{2} \left( 2 \frac{\partial G}{\partial \varepsilon} \Big|_{\mu} \frac{2}{\beta} + 2 \frac{1}{6} \frac{\partial^3 G}{\partial \varepsilon^3} \Big|_{\mu} \left( \frac{2}{\beta} \right)^3 \right) = 2 \frac{\partial G}{\partial \varepsilon} \Big|_{\mu} + \frac{4}{3} \frac{\partial^3 G}{\partial \varepsilon^3} \Big|_{\mu} k_B^2 T^2 \quad (8.75)$$

che, derivato rispetto alla temperatura, porge

$$c_V = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = \frac{8}{3} \frac{\partial^3 G}{\partial \varepsilon^3} \Big|_{\mu} k_B^2 T \quad (8.76)$$

La derivata terza di  $G$  può peraltro essere determinata immediatamente a partire dalla sua definizione. Risulta

$$\frac{\partial^3 G}{\partial \varepsilon^3} \Big|_{\mu} = \frac{d}{d\varepsilon} [\phi(\varepsilon)] \Big|_{\mu} \equiv \phi'(\mu) \quad (8.77)$$

Pertanto il calore specifico elettronico risulta pari a

$$c_V = \frac{8}{3} \phi'(\mu) k_B^2 T \quad (8.78)$$

---

<sup>10</sup>Il termine cubico è il primo termine dipendente da  $\beta$  dello sviluppo in serie che non si semplifica.

Una valutazione più esplicita del calore specifico elettronico è ottenibile da un'analisi della densità elettronica  $\rho(\varepsilon)$  nello spazio reciproco  $\mathbf{k}$ . Come mostrato in Appendice C, la dipendenza di  $\rho$  dall'energia è ottenibile a partire dalla (C.7) e dalla (C.9). Essendo  $|\mathbf{k}| = \sqrt{\frac{2m\varepsilon}{\hbar^2}}$  e quindi  $d|\mathbf{k}| = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}}\varepsilon^{-1/2}d\varepsilon$  si può scrivere

$$\rho(\varepsilon)d\varepsilon = \rho(\mathbf{k})d^3\mathbf{k} = \rho(\mathbf{k})4\pi k^2 dk \quad (8.79)$$

da cui è immediato ottenere

$$\rho(\varepsilon) = \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \varepsilon^{1/2} \quad (8.80)$$

Pertanto

$$\left. \frac{d[\rho(\varepsilon)\varepsilon]}{d\varepsilon} \right|_{\mu} = \frac{3}{2}\rho(\mu) \quad (8.81)$$

e quindi

$$c_V = 4\rho(\mu)k_B^2 T \quad (8.82)$$

La dipendenza lineare dalla temperatura del calore specifico è effettivamente osservata in tutti i metalli alcalini e alcalino-terrosi. È opportuno osservare come la (8.82) consenta di accedere, a partire da una misura semplice come quella di un calore specifico, ad una grandezza di grande rilievo teorico come la densità degli stati al livello di Fermi. Si noti inoltre la diversa dipendenza funzionale del calore specifico dalla temperatura nel gas quantistico [eq. (8.82)] e nel gas classico [eq. (7.12)].

## 8.5.2 Comportamento dell'entropia nel limite di temperatura nulla

In § 7.1.2 abbiamo visto come una trattazione classica del gas monoatomico debolmente interagente portasse a due previsioni inconsistenti con la termodinamica classica, e cioè la non estensività dell'entropia ed un comportamento dell'entropia stessa nel limite di temperatura nulla in contrasto con il terzo principio della termodinamica. Mentre il primo paradosso è stato risolto introducendo, prima *ad hoc* [eq. (7.20)] e poi in maniera teoricamente meglio fondata [eq. (8.62)] l'indistinguibilità

delle particelle, il disaccordo tra il modello classico e il terzo principio della termodinamica non ha potuto trovare una analoga soluzione semiclassica semplice. In § 7.1.3 avevamo notato che a temperature sufficientemente basse qualsiasi gas atomico acquisisce un comportamento quantistico, e che quindi solo un trattamento integralmente quantistico del sistema avrebbe potuto risolvere le discrepanze osservate. Verifichiamo adesso che questo sia vero determinando il comportamento dell'entropia di un gas di fermioni nel limite  $\beta \rightarrow \infty$ .

Dalla eq. (6.49) risulta che, come noto,

$$S = k_B (\ln Z + \beta \bar{E}) \quad (8.83)$$

L'energia media del sistema è calcolabile in modo analogo a quanto fatto nell'eq. (8.63):

$$\bar{E} = \sum_r n_r \varepsilon_r = \sum_r \frac{\varepsilon_r}{e^{\beta(\varepsilon_r - \mu)} + 1} \quad (8.84)$$

ovvero

$$\bar{E} = \eta \int_0^\infty \frac{\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1} \rho(\varepsilon) d\varepsilon \quad (8.85)$$

dove  $\eta$  è il numero di possibili valori di spin per le particelle del gas ( $\eta = 2$  per gli elettroni). Possiamo riscrivere l'integrale come somma di due integrali:

$$\bar{E} = \eta \int_0^\mu \frac{\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1} \rho(\varepsilon) d\varepsilon + \eta \int_\mu^\infty \frac{\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1} \rho(\varepsilon) d\varepsilon \quad (8.86)$$

dove il primo viene integrato su un dominio delle energie per cui è sempre  $\varepsilon - \mu < 0$ ; mentre il secondo viene integrato su un dominio delle energie per cui è sempre  $\varepsilon - \mu > 0$ . Pertanto, nel limite  $\beta \rightarrow \infty$  il primo integrale del termine a destra del segno uguale potrà essere approssimato come

$$\int_0^\mu \frac{\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1} \rho(\varepsilon) d\varepsilon \approx \int_0^\mu \varepsilon \rho(\varepsilon) d\varepsilon$$

mentre il secondo integrale tenderà a zero:

$$\lim_{\beta \rightarrow \infty} \int_\mu^\infty \frac{\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1} \rho(\varepsilon) d\varepsilon \sim \lim_{\beta \rightarrow \infty} \int_\mu^\infty e^{-\beta(\varepsilon - \mu)} \varepsilon \rho(\varepsilon) d\varepsilon = 0$$

dato che  $e^{-\beta(\varepsilon - \mu)} \rightarrow 0$ . Per quanto attiene il termine  $k_B \ln Z$  possiamo invece scrivere che

$$k_B \ln Z = k_B \left( -\beta \mu N + \eta \int_0^\infty \ln [1 + e^{\beta(\mu - \varepsilon)}] \rho(\varepsilon) d\varepsilon \right) \quad (8.87)$$

Anche in questo caso l'integrale può essere riscritto come

$$\int_0^{\infty} \ln [1 + e^{\beta(\mu-\varepsilon)}] \rho(\varepsilon) d\varepsilon = \int_0^{\mu} \ln [1 + e^{\beta(\mu-\varepsilon)}] \rho(\varepsilon) d\varepsilon + \int_{\mu}^{\infty} \ln [1 + e^{\beta(\mu-\varepsilon)}] \rho(\varepsilon) d\varepsilon \quad (8.88)$$

dove abbiamo scritto separatamente due termini: il primo viene integrato su un dominio delle energie per cui è sempre  $\mu - \varepsilon > 0$ ; mentre il secondo viene integrato su un dominio delle energie per cui è sempre  $\mu - \varepsilon < 0$ . Pertanto, nel limite  $\beta \rightarrow \infty$  il primo integrale del termine a destra del segno uguale potrà essere approssimato come

$$\int_0^{\mu} \ln [1 + e^{\beta(\mu-\varepsilon)}] \rho(\varepsilon) d\varepsilon \approx \int_0^{\mu} \ln [e^{\beta(\mu-\varepsilon)}] \rho(\varepsilon) d\varepsilon = \beta \int_0^{\mu} (\mu - \varepsilon) \rho(\varepsilon) d\varepsilon$$

mentre il secondo integrale tenderà a zero:

$$\int_{\mu}^{\infty} \ln [1 + e^{\beta(\mu-\varepsilon)}] \rho(\varepsilon) d\varepsilon \approx \int_{\mu}^{\infty} \ln(1) \rho(\varepsilon) d\varepsilon = 0$$

Complessivamente, quindi, la (8.83) potrà essere riscritta nel limite di temperatura nulla come

$$S \sim k_B \left( -\beta \mu N + \beta \eta \int_0^{\mu} (\mu - \varepsilon) \rho(\varepsilon) d\varepsilon + \beta \eta \int_0^{\mu} \varepsilon \rho(\varepsilon) d\varepsilon \right) \quad (8.89)$$

Riarrangiando otteniamo

$$S \sim k_B \beta \left( -\mu N + \eta \int_0^{\mu} \mu \rho(\varepsilon) d\varepsilon \right) \quad (8.90)$$

Ora, la condizione di normalizzazione (8.68) impone

$$N = \eta \int_0^{\infty} \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} \rho(\varepsilon) d\varepsilon \quad (8.91)$$

Tramite un'analisi del comportamento asintotico della (8.91) del tutto analoga a quella condotta per la (8.85) si ottiene

$$N \sim \eta \int_0^{\mu} \rho(\varepsilon) d\varepsilon \quad (8.92)$$

che, introdotta nella (8.90), fornisce finalmente

$$S \sim k_B \beta \cdot 0 = 0 \quad (8.93)$$

□

Risulta quindi dimostrato che, per un gas di fermioni, nel limite di temperatura nulla l'entropia del sistema tende a zero, in ossequio al terzo principio della termodinamica. Si noti che il terzo principio sarebbe soddisfatto anche se il valore limite dell'entropia fosse una quantità positiva finita. Il risultato ottenuto è peraltro facilmente interpretabile in termini fisici: dato che un gas di fermioni rispetta il principio di Pauli, nel limite di temperatura nulla tutti i fermioni occuperanno gli stati disponibili a partire da quello di minima energia. Se, come nel caso considerato, non esistono stati degeneri, allora esiste un'unica configurazione di minima energia ( $\Omega = 1$ ) e quindi l'entropia nel limite di temperatura nulla è zero.

## 8.6 Punto di verifica

1. Usando la funzione di partizione, determinare il valore medio dell'energia di un gas di elettroni a 1000 K.
2. Discutere comparativamente il comportamento di gas di bosoni e di fermioni nel limite di temperatura nulla.
3. Utilizzando un approccio analogo a quello impiegato nel caso di un gas di fermioni, determinare l'entropia di un gas di bosoni nel limite di temperatura nulla.

## 8.7 Spunti di approfondimento

Tra i molti ottimi testi di meccanica statistica quantistica è probabilmente degno di particolare segnalazione per chiarezza e completezza Tolman, R.C. *The Principles of Statistical Mechanics*. Mineola, Dover, (1980) che dedica l'intera seconda parte del volume ad una dettagliata analisi dei sistemi quantistici. Per una trattazione più fortemente focalizzata sui sistemi condensati è invece da segnalare Di Castro, C. e Raimondi, R. *Statistical Mechanics and Applications in Condensed Matter*. Cambridge, Cambridge University Press, (2015).

# Appendice A

## Richiami di termodinamica

*Questo Capitolo dell'Appendice intende unicamente fornire un rapido e schematico richiamo dei concetti fondamentali e dei principali risultati della termodinamica classica, che si suppone sia già ben nota al lettore.*

### A.1 Definizioni

1. Si definisce *universo* l'insieme di tutti gli oggetti empiricamente esperibili. Si definiscono *sistema* e *ambiente* due arbitrarie partizioni dell'universo ad intersezione vuota .
2. Si definisce *isolato* un sistema che non scambia né energia né materia con l'ambiente. Si definisce *chiuso* un sistema che al più scambia energia con l'ambiente. Si definisce *aperto* un sistema che scambia energia e materia con l'ambiente.
3. Si definisce *corpo* un sistema isolato o chiuso.
4. Sono dette *intensive* le proprietà di un corpo che sono definibili puntualmente (es.: densità, pressione). Sono dette *estensive* le proprietà di un corpo che possiedono la caratteristica dell'additività (es.: massa, volume).
5. Si definisce *fase* una porzione di materia le cui proprietà intensive non dipendano dalla posizione all'interno della fase stessa.

6. Si definisce *stato*<sup>1</sup> di un sistema l'insieme dei valori delle grandezze fisiche macroscopiche necessarie a descriverlo in modo univoco.
7. Sono dette *adiabatiche* pareti tali che un sistema in esse contenuto non subisca modificazioni dall'ambiente a meno che le pareti stesse non siano spostate (e quindi il sistema venga compresso o espanso). Sono dette *diatermiche* pareti tali che due sistemi da esse separati possano influenzare reciprocamente il loro stato. Si definisce quindi *adiabaticamente isolato* un sistema che non scambia calore con l'ambiente (ma che può cedere o acquisire energia come lavoro meccanico). Un sistema isolato è quindi anche adiabaticamente isolato mentre un sistema adiabaticamente isolato non necessariamente è isolato.
8. Si definisce *trasformazione* (o *processo*) una alterazione dello stato di un sistema.
9. Una trasformazione che avvenga all'interno di un contenitore adiabatico è detta *processo adiabatico*.
10. Un sistema che abbia raggiunto uno stato in cui tutte le variazioni delle osservabili che lo descrivono siano cessate si dice in *equilibrio termico*.

Le grandezze già definite in meccanica (lavoro, energia, pressione, massa, densità) o in geometria (volume) non richiedono ulteriori definizioni.

## A.2 Il principio zero della termodinamica

Il principio zero della termodinamica rende possibile definire l'esistenza di una grandezza, detta *temperatura*, che è in grado di stabilire l'eventuale esistenza di condizioni di equilibrio termico tra corpi in contatto tra loro.

**Enunciato di Born:** Se due corpi A e B sono entrambi in equilibrio termico con un terzo corpo C, allora essi sono anche in equilibrio termico tra loro.

---

<sup>1</sup>In meccanica statistica indicheremo sempre lo *stato* della termodinamica con il termine *macrostato*.

Si noti che l'enunciato di Born *non* menziona la temperatura.

Siano ora dati due corpi A e B in equilibrio interno, e si assuma che essi siano descrivibili attraverso due variabili, ad es. la pressione  $p$  e il volume molare  $v$ . Ponendo i due corpi in contatto attraverso una parete diatermica essi individueranno due insiemi di stati di equilibrio termico:  $\{(p_1^A, v_1^A), (p_2^A, v_2^A), \dots\}$  e  $\{(p_1^B, v_1^B), (p_2^B, v_2^B), \dots\}$ . In base al principio zeresimo, anche gli stati  $(p_1^A, v_1^A)$  e  $(p_2^A, v_2^A)$  sono in equilibrio tra loro. Le funzioni  $f_A(p, v)$  e  $f_B(p, v)$  che descrivono le curve  $\{(p_1^A, v_1^A), (p_2^A, v_2^A), \dots\}$  e  $\{(p_1^B, v_1^B), (p_2^B, v_2^B), \dots\}$  (dette *isoterme*) definiscono una comune proprietà di sistemi in equilibrio termico che viene detta *temperatura*. Si potrà quindi scrivere:

$$f'_A(p, v) = f'_B(p, v) = \theta \quad (\text{A.1})$$

Ad es., se A è un gas perfetto e B un gas reale, potremo scrivere

$$\frac{p_A v_A}{\text{costante}} = \frac{p_B (v_B - b)}{\text{costante}'} = \theta \quad (\text{A.2})$$

dove  $b$  è un parametro empirico, spesso detto *covolume*. La scelta della scala di temperatura è doppiamente arbitraria, dipendendo dal sistema scelto per definirla (*termometro*) e dalla funzione.

### A.3 Il primo principio della termodinamica

Il primo principio della termodinamica è una estensione del principio di conservazione dell'energia della meccanica. Se  $y_i$  è una generica forza e  $dx_i$  è un generico spostamento, allora il lavoro compiuto può essere scritto come

$$dw = \sum_i y_i dx_i \quad (\text{A.3})$$

Ad es.  $dw = Fdx + \mathcal{V}dq + pdV$  è la somma di tre lavori infinitesimi: i lavori meccanici  $Fdx$  e  $pdV$  e quello elettrico  $\mathcal{V}dq$  (dove  $\mathcal{V}$  è il potenziale elettrico e  $q$  è la carica elettrica).

Si definisce calore un qualunque meccanismo di trasferimento di energia diverso dal lavoro meccanico, elettrico o nucleare.

La termodinamica evidenzia la possibilità non solo di convertire il lavoro meccanico in altre forme di lavoro meccanico ma anche di convertire il lavoro meccanico in calore e viceversa.

Il primo principio della termodinamica può essere pertanto enunciato come segue:

La trasformazione di un corpo racchiuso da una parete adiabatica da un definito stato iniziale ad un definito stato finale richiede la stessa quantità di lavoro indipendentemente dal modo in cui il processo è condotto.

Si definisce *energia interna*  $U$  una funzione tale che

$$w = -(U_f - U_i) \quad (\text{A.4})$$

Il lavoro compiuto da un corpo *in un processo adiabatico* è uguale alla diminuzione di un potenziale  $U$ .

Si definisce *termostato* un sistema a volume costante che conserva la propria temperatura durante un processo e che non compie lavoro meccanico.

Si consideri ora un sistema costituito da un termostato e da un corpo  $X$ . Si assuma che in un processo  $A \rightarrow B$  il corpo  $X$  assorba calore e simultaneamente compia un lavoro  $W$ . Allora per il termostato:  $\Delta U^{\text{th}} = U_B^{\text{th}} - U_A^{\text{th}}$  e per il sistema (termostato +  $X$ ):  $W = -[(U_B^{\text{th}} - U_A^{\text{th}}) + (U_B^X - U_A^X)]$ . Ma  $\Delta U^{\text{th}} = U_B^{\text{th}} - U_A^{\text{th}} = Q^{\text{th}} = -Q^X$ , per cui

$$W^X = W = -[-Q^X + (U_B^X - U_A^X)]$$

cioè

$$U_B - U_A = Q - W \quad (\text{A.5})$$

Per un processo infinitesimo  $dU = \delta Q - \delta W$

$U$  è una funzione di stato, dato che  $\int_{\Gamma_{AB}} dU = \int_A^B dU$ , mentre  $Q$  e  $W$  non lo sono.

## A.4 Il secondo principio della termodinamica

I due principi della termodinamica fin qui visti prevedono come possibile qualsiasi processo adiabatico che decorra con conservazione dell'energia. Tuttavia è sperimentalmente noto che molti processi compatibili con il primo principio della termodinamica non sono adiabaticamente possibili (ad es.: il trasferimento di calore da  $A$  a  $B$  con  $\theta_A < \theta_B$ ).

È dunque necessario introdurre un nuovo potenziale che permetta di discriminare tra processi adiabaticamente possibili e impossibili. Tale potenziale dovrà essere connesso con il concetto di tempo.

Definiamo *processo naturale* un processo che decorre spontaneamente (ovvero: senza l'intervento di agenti esterni).

Definiamo *processo quasi-statico* un processo che ha luogo in modo che in ogni istante il sistema si trovi in uno stato di equilibrio o, al più, se ne discosti per una variazione infinitesima delle variabili di stato.

Un processo naturale è sempre *irreversibile*, cioè non può decorrere spontaneamente nella direzione opposta. Ad es., nella trasformazione spontanea  $A \rightarrow B$ , la trasformazione  $B \rightarrow A$  non può decorrere adiabaticamente (e quindi non può decorrere adiabaticamente la trasformazione  $A \rightarrow B \rightarrow A$ ).

È tuttavia possibile immaginare una trasformazione  $A \rightarrow B' \rightarrow A$  che possa decorrere *quasi* adiabaticamente. Le trasformazioni  $A \rightarrow B'$  e  $B' \rightarrow A$  sono dette *reversibili*. Più rigorosamente, si definisce *reversibile* un processo che può essere invertito provocando al più variazioni infinitesime nell'universo. Si *postula* che tali processi siano possibili.

#### A.4.1 Enunciati del secondo principio

Sono possibili (ed equivalenti<sup>2</sup>) più enunciati del secondo principio. In questa sede faremo riferimento unicamente al seguente

**Enunciato di Clausius:** È impossibile operare un trasferimento di calore da un termostato a temperatura uniforme e ottenere una quantità di lavoro equivalente senza provocare una alterazione nello stato di qualche altro corpo.

Come conseguenza dell'enunciato di Clausius è possibile dimostrare le seguenti quattro notevoli proposizioni:

---

<sup>2</sup>Per un'analisi critica più dettagliata dell'equivalenza tra gli enunciati lo studente interessato può utilmente leggere Uffink, J. *Bluff Your Way in the Second Law of Thermodynamics*. «Studies in History and Philosophy of Modern Physics», 32:305–394, (2001).

Se un corpo esegue un ciclo reversibile assorbendo il calore  $Q_1$  alla temperatura  $\theta_1$  e il calore  $Q_2$  alla temperatura  $\theta_2$ , allora:

**(proposizione di Carnot)**  $Q_1/Q_2 = f(\theta_1, \theta_2)$

**(proposizione di Kelvin)**  $Q_1/Q_2 = T_1/T_2$

**(prima proposizione di Clausius)** esiste una funzione di stato definita come  $dS := (\delta Q/T)_{rev}$

**(seconda proposizione di Clausius)** in un sistema adiabatico  $dS > 0$  per un processo naturale, e  $dS = 0$  per un processo reversibile."

*Dimostrazione della proposizione di Carnot:  $Q_1/Q_2 = f(\theta_1, \theta_2)$*

Le due quantità  $Q_1$  (scambiato a  $\theta_1$  con la macchina X) e  $Q_2$  (scambiato a  $\theta_2$  con la macchina X) devono avere segni opposti. In caso contrario si potrebbe condurre il ciclo nel verso tale da rendere entrambi i  $Q_i$  positivi, e poi mettere in contatto i termostati in modo che quello a  $t_1$  ceda all'altro  $Q_1$ . In questo modo  $q_2$  sarebbe stato trasformato in lavoro senza alterare lo stato di nessun altro sistema.

Si considerino ora due macchine X e Y che compiono il ciclo di Carnot in direzioni opposte (quindi una opera come macchina termica e l'altra come macchina frigorifera). Esistono sempre due interi tali che  $n^{(X)}Q_1^{(X)} = -n^{(Y)}Q_1^{(Y)}$ , tali quindi che dopo  $n^{(X)}$  cicli della macchina X e  $n^{(Y)}$  cicli della macchina Y il termostato a temperatura  $\theta_1$  non ha complessivamente né ceduto né ricevuto calore. Ne consegue che necessariamente  $n^{(X)}Q_2^{(X)} = -n^{(Y)}Q_2^{(Y)}$ . Infatti, se così non fosse, ci sarebbe stato uno scambio di calore con il termostato a temperatura  $\theta_2$  e quindi, scegliendo opportunamente il verso del ciclo ad es. della macchina X, sarebbe stato possibile scambiare calore con un solo termostato producendo lavoro. Quindi  $Q_1^{(X)}/Q_2^{(X)} = Q_1^{(Y)}/Q_2^{(Y)}$ , ovvero  $Q_1/Q_2 = f(\theta_1, \theta_2)$   
□

*Dimostrazione della proposizione di Kelvin:  $Q_1/Q_2 = T_1/T_2$*

Per tre cicli di Carnot ABCD, ABC'D' e CDC'D' (dove  $\theta_3 = \theta_{AB} >$

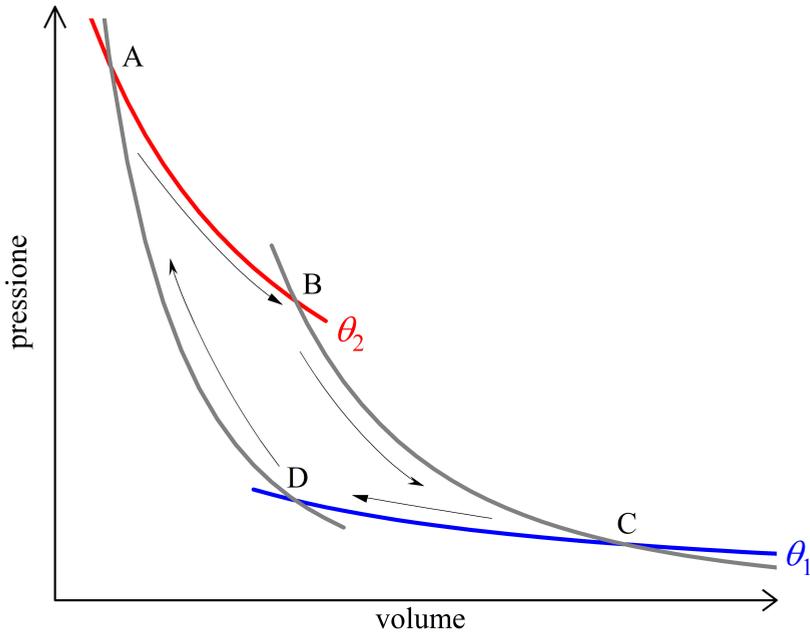


Figura A.1: Dimostrazione della proposizione di Carnot. Nel grafico  $\widehat{CD}$  e  $\widehat{AB}$  sono isoterme con  $\theta_2 > \theta_1$  mentre  $\widehat{BC}$  e  $\widehat{AD}$  sono adiabatiche.

$\theta_2 = \theta_{CD} > \theta_1 = \theta_{C'D'}$  vale

$$\begin{aligned} |Q_1| / |Q_2| &= f(\theta_1, \theta_2) \\ |Q_2| / |Q_3| &= f(\theta_2, \theta_3) \\ |Q_1| / |Q_3| &= f(\theta_1, \theta_3) \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

Allora

$$|Q_1| / |Q_3| = \frac{f(\theta_1, \theta_3)}{f(\theta_2, \theta_3)} = f(\theta_1, \theta_2) \quad (\text{A.7})$$

Il rapporto non dipende dunque da  $\theta_3$ , per cui  $\frac{f(\theta_1, \theta_3)}{f(\theta_2, \theta_3)} = \frac{g_1(\theta_1)g_3(\theta_3)}{g_2(\theta_2)g_3(\theta_3)}$

e quindi, ad es.,  $|Q_1| / |Q_2| = \frac{g_1(\theta_1)}{g_2(\theta_2)}$ . Possiamo allora scegliere come scala termometrica  $T(t) \equiv g(\theta)$  così che  $|Q_1| / |Q_3| = T_1 / T_3$   $\square$

Essendo  $T \geq 0$ , la scala termometrica assoluta risulta completamente definita fissando (arbitrariamente) la temperatura del punto triplo dell'acqua, posta pari a 273.15 K.

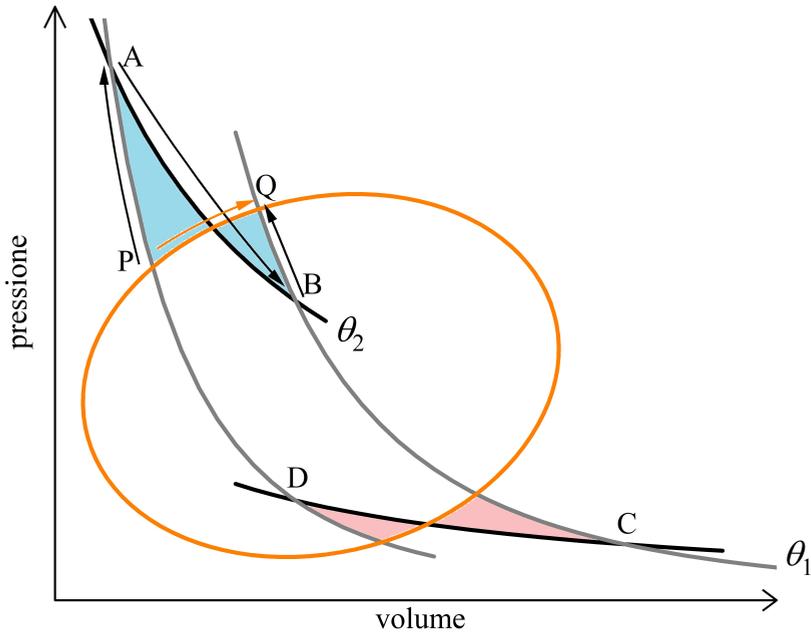


Figura A.2: Dimostrazione della prima proposizione di Clausius.

Si osservi inoltre che  $\frac{W}{Q_2} = \frac{|Q_2| - |Q_1|}{|Q_2|} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$  (fattore di conversione del ciclo di Carnot, caratterizzato da rendimento massimo).

*Dimostrazione della prima proposizione di Clausius:* esiste una funzione di stato definita come  $dS := (\delta Q/T)_{\text{rev}}$ . In un ciclo di Carnot

$$\Delta S = \Delta S_{\text{adia}} + \Delta S_{\text{isot}} = \Delta S_{\text{isot}} = \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = \frac{-Q_2(T_1/T_2)}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad (\text{A.8})$$

ovvero  $\oint dS = 0$ . Ogni ciclo generico può essere scomposto in cicli di Carnot (Fig. A.2) così che  $PQ \triangleq PABQ$  a condizione che  $\int_{PQ} p dv = \int_{APBQ} p dv$ . Allora  $\lim_{\Delta v \rightarrow 0} \sum \left( \frac{\delta Q_i}{T_i} \right)_{\text{rev}} = \oint dS = 0$ , ovvero  $\oint dS_{\text{ sistema}} = 0 \quad \square$

Se il processo non è condotto reversibilmente, la variazione di entropia per il corpo deve essere la stessa, ma  $\left( \frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{irr}} < dS$ .

*Dimostrazione della seconda proposizione di Clausius:* in un sistema adiabatico  $dS > 0$  per un processo naturale, e  $dS = 0$  per un processo reversibile.

Dato un sistema isolato che subisce una trasformazione  $A \rightarrow B$  irreversibile (spontanea), si conduca  $B \rightarrow A$  reversibilmente. Il secondo processo richiede che una quantità non nulla di calore sia assorbita da un termostato a temperatura  $T$ . Allora, dal primo principio della termodinamica risulta che  $Q_{B \rightarrow A} = W_{A \rightarrow B} + W_{B \rightarrow A}$ .  $Q_{B \rightarrow A}$  non può essere nullo, altrimenti  $A \rightarrow B$  sarebbe reversibile; e non può essere positivo, altrimenti si sarebbe trasformato completamente del calore in lavoro senza alterare lo stato di nessun altro corpo. Pertanto

$$S_A - S_B = Q_{B \rightarrow A} / T < 0 \quad (\text{A.9})$$

e quindi  $\Delta S_{A \rightarrow B} = S_B - S_A > 0$  □

È pertanto ora possibile dare una formulazione definitiva (e strettamente equivalente) del secondo principio della termodinamica che unifica l'enunciato di Clausius e le quattro proposizioni appena dimostrate:

Esiste una funzione di stato, detta entropia, definita come  $dS \equiv (\delta Q / T)_{\text{rev}}$ . L'entropia di un sistema racchiuso adiabaticamente non può mai diminuire: essa aumenta durante un processo irreversibile e resta costante durante un processo reversibile.

#### A.4.2 Criterio generale di equilibrio e lavoro massimo

Il secondo principio della termodinamica stabilisce dunque criteri di possibilità e di equilibrio:

1. in un recipiente adiabatico a volume costante è possibile un processo che dia luogo ad un aumento di entropia
2. in un recipiente adiabatico a volume costante un sistema che abbia raggiunto il suo valore massimo di entropia è *all'equilibrio*

Il massimo lavoro ottenibile da un processo è calcolabile come segue: se il calore è assorbito da un termostato a temperatura  $T_t$

$$dS_s = \frac{\delta Q}{T_t} + \delta \sigma \quad (\text{A.10})$$

dove  $\delta \sigma \geq 0$ . Ma  $\delta Q = dU_s + \delta W$ , e quindi

$$\delta W = T_t dS_s - dU_s - T_t \delta \sigma \quad (\text{A.11})$$

per cui

$$W_{\max} = T_i(S_B - S_A) - (U_B - U_A) \quad (\text{A.12})$$

## A.5 I potenziali ausiliari

### A.5.1 Definizioni e uso

- entalpia:  $H := U + PV$
- funzione di Helmholtz:  $F := U + PV$
- funzione di Gibbs:  $G := U + PV - TS$

Per un sistema chiuso a pressione costante

$$dU = \delta Q - \delta W = TdS - pdV \quad (\text{A.13})$$

D'altronde, per un sistema che evolve dallo stato 1 allo stato 2

$$H_2 - H_1 = U_2 - U_1 + P_2V_2 - P_1V_1 \quad (\text{A.14})$$

Se il sistema è chiuso, la trasformazione è isobara e il lavoro meccanico è l'unico possibile

$$H_2 - H_1 = Q - W + \underbrace{P(V_2 - V_1)}_{\substack{\text{lavoro effettuato} \\ \text{sull'ambiente}}} = Q \quad (\text{A.15})$$

Per un sistema che evolve dallo stato 1 allo stato 2

$$F_2 - F_1 = U_2 - U_1 - (T_2S_2 - T_1S_1) \quad (\text{A.16})$$

Se il sistema è chiuso e la trasformazione, isoterma, avviene alla stessa temperatura alla quale il sistema scambia calore con un eventuale termostato, allora

$$F_2 - F_1 = Q - W - T(S_2 - S_1) \quad (\text{A.17})$$

Ma  $q \leq T(S_2 - S_1)$ , per cui  $-(F_2 - F_1) \geq w$ . Pertanto  $W_{\max} = -(F_2 - F_1)$ .

Si noti inoltre che  $-dF \geq \delta W$ , e che se il lavoro meccanico è nullo vale il criterio di equilibrio  $dF \leq 0$ .

Per un sistema che evolve dallo stato 1 allo stato 2

$$G_2 - G_1 = (U_2 - U_1) + (P_2V_2 - P_1V_1) - (T_2S_2 - T_1S_1) \quad (\text{A.18})$$

Se (a) il sistema è chiuso, (b) la trasformazione è isoterma e isobara, e (c) essa avviene alla stessa temperatura e pressione alla quale il sistema scambia calore con l'ambiente, allora

$$G_2 - G_1 = Q - W + P(V_2 - V_1) - T(S_2 - S_1) \quad (\text{A.19})$$

Ma  $Q \leq T(S_2 - S_1)$ , per cui

$$-(G_2 - G_1) \geq W - \underbrace{P(V_2 - V_1)}_{\text{lavoro effettuato sull'ambiente}} = W_{\text{non meccanico}} \quad (\text{A.20})$$

Si noti inoltre che  $-dG \geq \delta W_{\text{non meccanico}}$ , e che se il lavoro non meccanico è nullo vale il criterio di equilibrio  $dG \leq 0$ .

Va osservato che  $G$  descrive la situazione che più facilmente si incontra in situazioni reali, cioè quella di processi isobari e isotermi.

Usando l'eq. (A.13) e le definizioni di potenziali ausiliari si ottiene

$$dH = TdS + VdP \quad (\text{A.21})$$

$$dF = -SdT - PdV \quad (\text{A.22})$$

$$dG = -SdT + VdP \quad (\text{A.23})$$

## A.5.2 Il potenziale chimico

Le equazioni fin qui discusse valgono per sistemi chiusi e *non reattivi*. Abbiamo infatti assunto implicitamente che un sistema chiuso non possa alterare la propria composizione, cosa in generale non vera. Per un sistema chiuso ma reattivo (la cui composizione possa cioè variare pur non variando il contenuto di materia in esso presente) è necessario modificare alcune delle equazioni fin qui ottenute.

Data una fase (omogenea) in cui siano presenti  $k$  sostanze, e detti  $n_k$  i numeri di moli di ciascuna di dette sostanze, se il sistema può alterare la propria composizione allora, ad es.  $U = U(S, V, n_1, n_2, \dots, n_k)$ , e quindi

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, n_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, n_i} dV + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_{j \neq i}} dn_i \quad (\text{A.24})$$

Da qui in avanti il pedice  $n_i$  nelle derivate della forma  $\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y,\dots,n_i}$  indicherà per brevità  $\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y,\dots,n_1,n_2,\dots,n_k}$ .

Per confronto con l'eq. (A.13) risulta

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n_i} = T; \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n_i} = -P \quad (\text{A.25})$$

Si definisce *potenziale chimico*

$$\mu_i := \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_j \neq i} \quad (\text{A.26})$$

L'energia interna può quindi essere riscritta come  $dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i$

In modo analogo *ed equivalente* si può definire il potenziale chimico sulla scorta delle eqq. (A.21)-(A.23):

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,P,n_j} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} \quad (\text{A.27})$$

e quindi

$$dH = TdS + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (\text{A.28})$$

$$dF = -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (\text{A.29})$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (\text{A.30})$$

Si osservi che il termine  $\sum_i \mu_i dn_i$  rappresenta un lavoro *in un sistema chiuso*.

### A.5.3 Criteri di equilibrio

Per un sistema immerso in un termostato  $dS + dS_t \geq 0$ . Allora

$$dS - \frac{\delta Q}{T} = dS - \frac{(dU + \delta W)}{T} \geq 0 \quad (\text{A.31})$$

ovvero, dato che  $T$  è costante,

$$d(U - TS) = dA \leq -\delta W \quad (\text{A.32})$$

Pertanto, se *sul* sistema non viene eseguito lavoro meccanico,  $dF \leq 0$  è un criterio di equilibrio.

D'altronde, sommando a destra e a sinistra dell'eq. (A.32)  $d(PV)$  si ottiene

$$d(U - TS + PV) = dG \leq -\delta W + d(PV) \quad (\text{A.33})$$

A pressione costante, quindi,  $dG \leq -dW_{\text{nonmeccanico}}$ , per cui, in assenza di lavoro non meccanico eseguito *sul* sistema,  $dG \leq 0$  è un criterio di equilibrio.

#### A.5.4 Equazioni di Gibbs-Helmholtz e relazioni di Maxwell

Usando le eqq. (A.13) e (A.28)-(A.30) è immediato ricavare che

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_i} = \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_{P, n_i} \quad (\text{A.34})$$

$$P = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_i} = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, n_i} \quad (\text{A.35})$$

$$S = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, n_i} \quad (\text{A.36})$$

$$V = \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} = \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_{S, n_i} \quad (\text{A.37})$$

e anche

$$F = U - TS = U + T \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, n_i} \quad (\text{A.38})$$

$$G = H - TS = H + T \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} \quad (\text{A.39})$$

Le ultime due equazioni possono essere poste in una forma più comoda osservando che

$$f = g + x \frac{\partial f}{\partial x} \Leftrightarrow -\frac{g}{x^2} = \frac{1}{x} \frac{\partial f}{\partial x} - \frac{f}{x^2} \Leftrightarrow \frac{\partial(f/x)}{\partial x} = \frac{1}{x} \frac{\partial f}{\partial x} - \frac{f}{x^2} = -\frac{g}{x^2} \quad (\text{A.40})$$

Allora (equazioni di Gibbs-Helmholtz)

$$\left[ \frac{\partial(F/T)}{\partial T} \right]_{V, n_i} = -\frac{U}{T^2} \quad (\text{A.41})$$

$$\left[ \frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right]_{P,n_i} = -\frac{H}{T^2} \quad (\text{A.42})$$

Usando ora le eqq. (A.34)-(A.37) e ricordando che  $\frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial f}{\partial y} \right) = \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)$ , si ricavano le relazioni di Maxwell:

$$\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_{S,n_i} = - \left( \frac{\partial P}{\partial S} \right)_{V,n_i} \quad (\text{A.43})$$

$$- \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_{T,n_i} = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,n_i} \quad (\text{A.44})$$

$$\left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_{S,n_i} = \left( \frac{\partial V}{\partial S} \right)_{P,n_i} \quad (\text{A.45})$$

$$\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T,n_i} = \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V,n_i} \quad (\text{A.46})$$

Analogamente per il potenziale chimico

$$\begin{cases} \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{P,n_i,n_j} = - \left( \frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \\ \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T,n_i,n_j} = \left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \end{cases} \quad (\text{A.47})$$

### A.5.5 Grandezze termodinamiche misurabili

*Capacità termiche:* Sono definibili solo in assenza di transizioni di fase e in condizioni di equilibrio interno; sono della forma generale  $C := \delta Q/dT$ . Essendo  $\delta q$  un differenziale non esatto, occorre inoltre specificare il percorso del processo. Si definiscono pertanto una *capacità termica a volume costante*

$$C_V := \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (\text{A.48})$$

e una *capacità termica a pressione costante*

$$C_P := \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_P = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \quad (\text{A.49})$$

*Coefficiente di espansione e coefficiente di compressibilità:* rispettivamente

$$\alpha := \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (\text{A.50})$$

$$\kappa := -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (\text{A.51})$$

*Calore latente:*  $L = H_{\text{liq}} - H_{\text{sol}}$ . È definito normalmente a  $P$  costante.

Queste grandezze possono essere usate per il calcolo delle variazioni di funzioni termodinamiche al variare di  $P$  e  $T$ . In generale

$$H_2 - H_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT + \int_{P_1}^{P_2} V(1 - \alpha T) dP \quad (\text{A.52})$$

$$S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT - \int_{P_1}^{P_2} V \alpha dP \quad (\text{A.53})$$

### A.5.6 Stati di riferimento

La termodinamica ha come suo oggetto la valutazione di *variazioni* di potenziali termodinamici durante processi o trasformazioni. Questo implica la necessità di stabilire stati di riferimento per la determinazione (sperimentale o computazionale) delle grandezze termodinamiche.

Si stabilisce che gli stati di riferimento siano da riferire alle sostanze pure elementari nel loro stato stabile alla temperatura di 298.16 K e a pressione atmosferica (1 atm). In tali condizioni l'energia libera di formazione e l'entalpia di formazione di una sostanza è posta pari a zero.

È uno stato di riferimento	<i>Non</i> è uno stato di riferimento
N <sub>2</sub> gassoso	N gassoso
O <sub>2</sub> gassoso	O <sub>3</sub> gassoso
C grafite	C diamante
SiO <sub>2</sub> quarzo a	SiO <sub>2</sub> silice vetrosa

### A.6 Punto di verifica

1. Calcolare la variazione di entropia (a) dell'acqua e (b) di tutti gli altri corpi quando una mole d'acqua sottoraffreddata congela a -10 °C e 1 atm. Le capacità termiche molari dell'acqua e del ghiaccio possono essere considerate costanti e pari risp. a 18 e 9 cal mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>. Il calore latente di fusione del ghiaccio a 0 °C è 1440 cal mol<sup>-1</sup>.

## A.7 Spunti di approfondimento

Al di là della manualistica universitaria, consigliamo alcuni volumi che possono stimolare una rilettura critica della termodinamica classica. Tra questi: Reiss, H. *Methods of Thermodynamics*. Mineola, Dover, (1996); Lemons, D.S. *A Student's Guide to Entropy*. Cambridge, Cambridge University Press, (2013); Thess, A. *The Entropy Principle*. New York, Springer, (2011); e Lavenda, B.H. *A New Perspective on Thermodynamics*. New York, Springer, (2009). Per una lettura storica dello sviluppo della termodinamica classica il lettore può invece far riferimento a Prigogine, I. e Stengers I. *La Nuova Alleanza*. Torino, Einaudi, (1999); e al serissimo Truesdell, C. *The Tragical History of Thermodynamics, 1822–1854*. New York, Springer, (1980, 2011).

# Appendice B

## Formule notevoli

### B.1 Permutazioni

Dimostriamo che il numero  $P_N$  di modi di disporre  $N$  oggetti (distinguibili o meno) su  $N$  posizioni è

$$P_N = N! \tag{B.1}$$

Procediamo per induzione su  $N$ <sup>1</sup>. Detta  $\mathcal{P}(N)$  la tesi, è immediato verificare  $\mathcal{P}(1)$ . Dimostriamo ora che, se  $\mathcal{P}(N)$  è vera, allora è vera anche  $\mathcal{P}(N+1)$ . L'aggiunta di un nuovo oggetto rende disponibile in ogni  $N$ -complezione  $(a_1, a_2, \dots, a_N)$  una nuova posizione, che potrà essere occupata da uno qualsiasi degli  $N+1$  oggetti. Di conseguenza, l'aggiunta di un nuovo oggetto porta ogni  $N$ -complezione in  $N+1$  nuovi  $(N+1)$ -complezioni. Pertanto

$$P_{N+1} = P_N(N+1) = N!(N+1) = (N+1)! \tag{B.2}$$

□

---

<sup>1</sup>Si ricorda che una dimostrazione per induzione della tesi  $\mathcal{T}(N)$  implica (1) la verifica di  $\mathcal{T}(N_0)$  per il minimo  $N_0$  per cui  $\mathcal{T}(N)$  è decidibile; e (2) la dimostrazione che, se è vera  $\mathcal{T}(N)$ , allora è vera anche  $\mathcal{T}(N+1)$ .

## B.2 Commutazioni

Intendiamo ora dimostrare che il numero di modi *distinti*  $C_{n_+}^N$  di disporre  $n_+$  oggetti di tipo + e  $n_-$  oggetti di tipo - (con  $N = n_- + n_+$ ) è

$$C_{n_+}^N = \frac{N!}{n_+!n_-!} \quad (\text{B.3})$$

A questo scopo osserviamo che il numero di *permutazioni* per  $N$  oggetti è  $P(N)$ . Di questi, solo una frazione corrisponde a disposizioni distinte. In particolare, delle  $P(N)$  permutazioni tutte quelle in cui gli  $n_+$  oggetti di tipo + vengono permutati tra loro sono indistinguibili. Analogamente sono indistinguibili quelle corrispondenti alle permutazioni degli  $n_-$  oggetti di tipo -. Pertanto

$$C_{n_+}^N = \frac{P_N}{P_{n_+}P_{n_-}} = \frac{N!}{n_+!n_-!} \quad (\text{B.4})$$

□

## B.3 Integrali di Boltzmann

Si desidera calcolare il valore dell'integrale

$$I := \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx \quad (\text{B.5})$$

con  $a > 0$ . Si può scrivere:

$$\begin{aligned} I^2 &= \left( \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx \right) \left( \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx \right) \\ &= \left( \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx \right) \left( \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ay^2} dy \right) \end{aligned} \quad (\text{B.6})$$

ovvero

$$I^2 = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} e^{-ay^2} dx dy \quad (\text{B.7})$$

Passando in coordinate polari

$$\begin{cases} x = r \cos \theta \\ y = r \sin \theta \end{cases} \quad (\text{B.8})$$

si ottiene

$$I^2 = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-a(x^2+y^2)} dx dy = \int_0^{\infty} dr \int_0^{2\pi} d\theta r e^{-ar^2} \quad (\text{B.9})$$

che si integra immediatamente a dare

$$I^2 = 2\pi \int_0^{\infty} e^{-ar^2} r dr = -\frac{2\pi}{2a} \left[ e^{-ar^2} \right]_0^{\infty} = -\frac{\pi}{a} [0 - 1] = \frac{\pi}{a} \quad (\text{B.10})$$

da cui, finalmente,

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}} \quad (\text{B.11})$$

Dato che, ovviamente,

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = 2 \int_0^{\infty} e^{-ax^2} dx \quad (\text{B.12})$$

allora è anche

$$\int_0^{\infty} e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}} \quad (\text{B.13})$$

Considerando che

$$\int_0^{+\infty} x e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2a} \quad (\text{B.14})$$

è facile estendere i risultati conseguiti all'integrale

$$I(n) := \int_0^{+\infty} x^n e^{-ax^2} dx \quad (\text{B.15})$$

A questo scopo si osservi che

$$\frac{\partial I(n)}{\partial a} = - \int_0^{+\infty} x^{n+2} e^{-ax^2} dx = -I(n+2) \quad (\text{B.16})$$

Pertanto

$$I(n) = - \frac{\partial I(n-2)}{\partial a} \quad (\text{B.17})$$

che consente quindi di determinare  $I(n)$  per ogni  $n > 2$ , essendo noti  $I(0)$  [Eq. (B.13)] e  $I(1)$  [Eq. (B.14)]. Ad esempio

$$I(3) = - \frac{\partial I(1)}{\partial a} = - \frac{\partial}{\partial a} \frac{1}{2a} = \frac{1}{2a^2} \quad (\text{B.18})$$

## B.4 Formula di Stirling

Si desidera dimostrare che, nel limite asintotico  $N \rightarrow \infty$ , è

$$\ln N! \sim N \ln N - N \quad (\text{B.19})$$

ovvero, equivalentemente, che

$$N! \sim N^N e^{-N} \quad (\text{B.20})$$

A tal fine<sup>2</sup> osserviamo che

$$\begin{aligned} \frac{N^N}{N!} &= \frac{N \cdot N^{N-1}}{N \cdot (N-1)!} = \frac{N^{N-1}}{(N-1)!} = \frac{(N-1)^{N-1}}{(N-1)!} \frac{N^{N-1}}{(N-1)^{N-1}} \\ &= \frac{(N-1)^{N-1}}{(N-1)!} \left( \frac{1+N-1}{N-1} \right)^{N-1} \end{aligned} \quad (\text{B.21})$$

ovvero

$$\frac{N^N}{N!} = \frac{(N-1)^{(N-1)}}{(N-1)!} \left( 1 + \frac{1}{N-1} \right)^{(N-1)} \quad (\text{B.22})$$

Ma

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \left( 1 + \frac{1}{x} \right)^x = e \quad (\text{B.23})$$

dove  $e = 2.71828\dots$  è il numero di Nepero (base dei logaritmi naturali). Pertanto nel limite asintotico la (B.22) porge

$$\frac{N^N}{N!} \sim \frac{(N-1)^{(N-1)}}{(N-1)!} e \quad (\text{B.24})$$

---

<sup>2</sup>La dimostrazione qui riportata, condotta senza usare strumenti di analisi funzionale superiore, è dovuta al Dr. Gianfranco Cerofolini, che ringrazio per avermela suggerita.

Reiterando i passaggi (B.21) – (B.24) possiamo scrivere che

$$\begin{aligned}
 \frac{N^N}{N!} &\sim \frac{(N-1)^{(N-1)}}{(N-1)!} e \\
 \frac{N^N}{N!} &\sim \frac{(N-2)^{(N-2)}}{(N-2)!} e^2 \\
 \frac{N^N}{N!} &\sim \frac{(N-3)^{(N-3)}}{(N-3)!} e^3 \\
 &\vdots \\
 \frac{N^N}{N!} &\sim \frac{(N-k)^{(N-k)}}{(N-k)!} e^k \\
 &\vdots \\
 \frac{N^N}{N!} &\sim \frac{(N-[N-1])^{(N-[N-1])}}{(N-[N-1])!} e^{N-1} = e^{N-1}
 \end{aligned} \tag{B.25}$$

ovvero

$$N! \sim N^N e^{-(N-1)} \sim N^N e^{-N} \tag{B.26}$$

dato che, ovviamente,  $e^{-(N-1)} \sim e^{-N}$ . Estruendo il logaritmo naturale dei due termini si ottiene la (B.19)  $\square$

## B.5 Derivate totali e parziali di funzioni a più variabili

La derivata totale di una funzione di più variabili (funzione di un vettore) è la derivata della funzione che tiene conto della dipendenza reciproca delle variabili stesse. In maniera più formale, data la funzione  $f(x(t), y(t))$  (ovvero, in forma diversa,  $f(x, y; t)$ ) la sua derivata totale rispetto a  $t$  è data da

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial x} \frac{dx}{dt} + \frac{\partial f}{\partial y} \frac{dy}{dt} \tag{B.27}$$

La derivata totale viene talora indicata anche con il simbolo  $\frac{Df}{Dt}$  ed è indicata anche come *derivata sostanziale* — e, meno spesso, come derivata materiale o lagrangiana o sostantiva o di Stokes.

Congruentemente, data  $f(x, y(x))$ , la sua derivata totale rispetto a  $x$  è

$$\frac{df}{dx} = \frac{\partial f}{\partial x} + \frac{\partial f}{\partial y} \frac{dy}{dx} \quad (\text{B.28})$$

Nel caso, particolare e notevole, in cui  $f$  dipenda dalle coordinate spaziali

$$f = f(x(t), y(t), z(t), t)$$

la (B.27) fornisce

$$\begin{aligned} \frac{df}{dt} &= \frac{\partial f}{\partial t} + \sum_{\alpha} \frac{\partial f}{\partial x_{\alpha}} \frac{dx_{\alpha}}{dt} \\ &= \frac{\partial f}{\partial t} + \sum_{\alpha} \frac{\partial f}{\partial x_{\alpha}} v_{\alpha} \\ &= \frac{\partial f}{\partial t} + \nabla f \cdot \mathbf{v} \end{aligned} \quad (\text{B.29})$$

## Appendice C

# Densità degli stati in un gas di elettroni

Consideriamo un gas di elettroni confinato in un contenitore tridimensionale cubico di volume  $V$  a pareti rigide. Trattiamo il sistema da un punto di vista quantistico nell'approssimazione di particella indipendente, ovvero assumiamo che la funzione d'onda che descrive le  $N$  particelle sia fattorializzabile come [cf. eq. (8.2)]:

$$\Psi_{\{s_1, s_2, \dots, s_N\}}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N) = \prod_{i=1}^N \phi_x^{(s_i)}(x_i) \cdot \phi_y^{(s_i)}(y_i) \cdot \phi_z^{(s_i)}(z_i) \quad (\text{C.1})$$

Allora la corrispondente equazione di Schroedinger (in  $3N$  variabili) potrà essere riscritta come un sistema di  $3N$  equazioni della forma generale

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \phi}{dx^2} = E \phi \quad (\text{C.2})$$

La risoluzione del noto problema monodimensionale della particella nella scatola fornisce l'energia di singola particella per grado di libertà traslazionale:

$$E_n = \frac{n^2 \hbar^2 \pi^2}{2mV^{2/3}} \quad (\text{C.3})$$

dove  $n$  è un opportuno numero quantico.

Anche se è lecito trattare un sistema di  $N$  particelle non interagenti nell'approssimazione di particella indipendente, il risultato ottenuto deve essere corretto prima di procedere al calcolo dell'energia del microstato antisimmettizzando la funzione d'onda (C.1) sulle  $N$  particelle del

gas. Per meglio visualizzare il risultato di tale operazione consideriamo quanto accadrebbe nel caso di due particelle identiche (due elettroni) in una scatola monodimensionale. Per ciascuna particella otterremo una espressione dell'energia della forma (C.3) e una funzione d'onda della forma  $\phi_{n_i}(x_i)$ ,  $i = 1, 2$ . La antisimmetrizzazione (usando ad es. i determinanti di Slater) porta allora a scrivere:

$$\Psi_{n_1, n_2}(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_{n_1}(x_1)\phi_{n_2}(x_2) - \phi_{n_2}(x_1)\phi_{n_1}(x_2)] \quad (\text{C.4})$$

Come atteso, se  $x_1 = x_2$  allora  $\Psi_{n_1, n_2}(x_1, x_1) = 0$ , cioè due particelle non possono occupare la stessa regione di spazio. Ma otteniamo anche che

$$\Psi_{n_1, n_1}(x_1, x_2) = 0$$

cioè le due particelle non possono occupare contemporaneamente stati quantici caratterizzati dallo stesso numero quantico. Questo risultato, non banale, afferma sostanzialmente che anche se ciascuna particella *sembra* essere caratterizzata da un 'proprio' spettro di stati, l'occupazione di tali stati dipende anche dall'occupazione degli stati quantici dell'altra particella. Pertanto, lo stato di minima energia dell'insieme delle due particelle non sarà  $E_{n_1=1} + E_{n_2=1}$  ma  $E_{n_1=1} + E_{n_2=2}$  (o  $E_{n_1=2} + E_{n_2=1}$ , equivalentemente). Pertanto, l'energia del microstato  $r$ -simo *non* sarà allora semplicemente pari alla somma delle energie  $E_n$ :

$$\varepsilon_r = \sum_{i=1}^N (E_{n,x} + E_{n,y} + E_{n,z})_i \quad (\text{C.5})$$

ma dovrà tenere conto del vincolo imposto dal principio di esclusione di Pauli.

Per poter procedere alla somma condizionata delle energie è comodo definire una quantità  $\kappa := \frac{n\pi}{V^{1/3}}$ . La (C.3) potrà essere riscritta come

$$E(\kappa) = \frac{\hbar^2 \kappa^2}{2m} \quad (\text{C.6})$$

La grandezza  $\kappa$  (scalare) può essere trattata come una quantità semi-continua nel limite macroscopico ( $V \rightarrow \infty$ ). Possiamo inoltre scrivere l'energia totale di ciascuna particella (in tre dimensioni) come

$$E(\boldsymbol{\kappa}) = \frac{\hbar^2 \boldsymbol{\kappa}^2}{2m} \quad (\text{C.7})$$

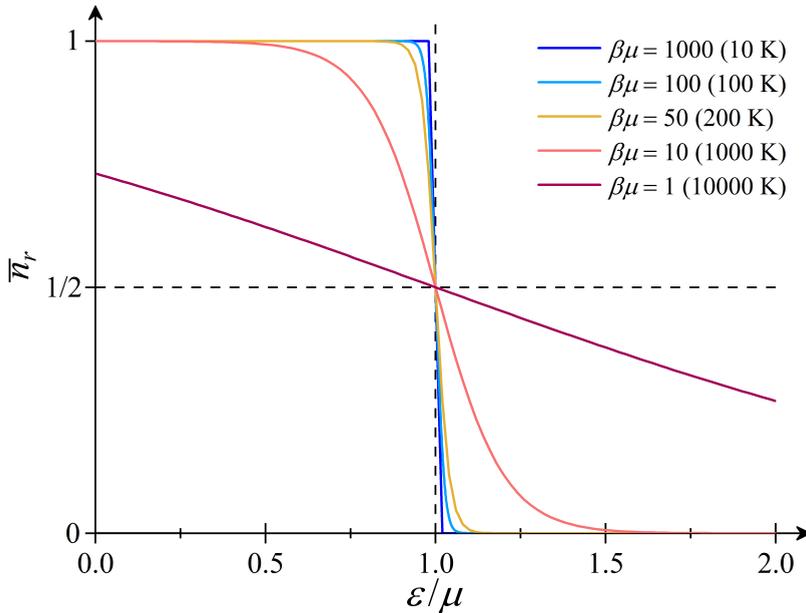


Figura C.1: Andamento della statistica di Fermi-Dirac in funzione dell'energia per diversi valori del prodotto  $\beta\mu$ . I numeri tra parentesi indicano la temperatura  $T$  calcolata assumendo  $\mu/k_B = 10^4$  K.

dove  $\boldsymbol{\kappa} := \kappa_x \hat{\mathbf{x}} + \kappa_y \hat{\mathbf{y}} + \kappa_z \hat{\mathbf{z}}$  e  $\hat{\mathbf{x}}$ ,  $\hat{\mathbf{y}}$  e  $\hat{\mathbf{z}}$  sono versori<sup>1</sup> orientati secondo gli assi di una terna cartesiana. Definiamo *energia di Fermi* l'energia che compete all'elettrone di più alta energia a temperatura nulla. Dato che tale energia è anche l'energia che è necessario fornire al sistema per rimuovere un elettrone, l'energia di Fermi coincide con il potenziale chimico  $\mu = \frac{\partial F}{\partial N}$  dell'elettrone. Possiamo allora concludere che, a temperatura nulla, gli elettroni del gas occupano tutti gli stati quantici con  $E < \mu$  mentre tutti gli stati quantici con  $E > \mu$  sono vuoti (non occupati).

Definendo  $\kappa_F$  come

$$\mu := \frac{\hbar^2 \kappa_F^2}{2m} \quad (\text{C.8})$$

possiamo calcolare facilmente il valore del potenziale chimico dell'elettrone. La densità di stati  $\rho$  in funzione di  $\kappa$  è infatti esprimibile come il numero di stati con  $\boldsymbol{\kappa}$  compreso tra  $\boldsymbol{\kappa}$  e  $(\boldsymbol{\kappa} + d^3 \boldsymbol{\kappa})$ , che risulta, per

<sup>1</sup>Un versore è un vettore di lunghezza unitaria.

definizione di  $\mathbf{\kappa}$ , pari a  $d^3 \mathbf{\kappa} = \left( \frac{\pi}{V^{1/3}} \right) dn_x dn_y dn_z$ , ovvero

$$\rho(\mathbf{\kappa}) d^3 \mathbf{\kappa} = 2 \frac{V}{\pi^3} d\kappa_x(n_x) d\kappa_y(n_y) d\kappa_z(n_z) \quad (\text{C.9})$$

dove il fattore 2 tiene conto che ad ogni livello energetico sono associati due stati quantici. Dato che il numero degli stati con energia minore di  $\mu$  deve essere pari a  $N$ , risulta immediato concluderne che, in vista della (C.8),

$$\int_0^\mu \rho(\mathbf{\kappa}) d^3 \mathbf{\kappa} = 2 \frac{V}{\pi^3} \int_0^\mu d^3 \mathbf{\kappa} = 2 \frac{V}{\pi^3} \left( \frac{4\pi}{3} \mu^3 \right) = 2 \frac{V}{\pi^3} \left( \frac{4\pi \kappa_F^3}{3} \right) = N \quad (\text{C.10})$$

ovvero

$$\kappa_F = \left( \frac{3N}{8V} \pi^2 \right)^{1/3} \quad (\text{C.11})$$

Pertanto la (C.8) porge

$$\mu = \frac{\hbar^2}{8m} \left( 3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{2/3} \quad (\text{C.12})$$

Utilizziamo adesso questi risultati per analizzare la dipendenza della statistica di occupazione degli stati quantici in funzione della temperatura. In Figura C.1 è mostrata la dipendenza di  $\bar{n}_r$  dalla energia  $\varepsilon_r$  al variare della temperatura sulla base dell'eq. (8.46). Come si osserva, nel limite di temperatura nulla si ritrova il risultato atteso — che tutti gli stati con energia inferiore al potenziale chimico sono occupati ( $\bar{n}_r = 1$ ) e tutti quelli con energia superiore ( $\bar{n}_r = 0$ ) sono vuoti. Scostamenti significativi da tale situazione cominciano ad essere osservabili solo per  $\beta\mu \approx 10^2$  ovvero, stimando dalla (C.12)  $\mu/k_B \approx 10^5$  K, per temperature dell'ordine del migliaio di kelvin. Nel limite opposto (di temperatura infinita)  $\bar{n}_r \rightarrow \frac{1}{2}$  per qualsiasi valore di  $\varepsilon$ : la probabilità di occupazione di ciascuno stato è completamente casuale, indipendentemente dal valore di energia dello stato stesso.







Finito di stampare nel mese di luglio 2020

Dario Narducci è professore di chimica fisica presso il Dipartimento di Scienza dei Materiali dell'Università di Milano Bicocca, dove tiene corsi di termodinamica, di meccanica statistica e di termodinamica di non equilibrio. I suoi interessi scientifici sono principalmente rivolti verso lo studio dei processi di trasporto nei solidi. Autore di più di 150 pubblicazioni su riviste internazionali, è presidente dell'Associazione Italiana di Termoelettricità e vicepresidente della European Thermoelectric Society.

euro 15,00

ISBN 978-88-3312-014-0 (versione cartacea)  
978-88-3312-015-7 (versione online)