

Lezione n.3 - 13/3/2007

4 aprile 2007

1 Richiami dalle lezioni precedenti

- Lo stato del sistema (microstato) è rappresentato da un punto nello **spazio delle fasi**

$$(r^N, p^N) = (r_1, r_2, \dots, r_N; p_1, p_2, \dots, p_N)$$

In meccanica quantistica lo spazio delle fasi è lo spazio dei *numeri quantici* del sistema. Quando il sistema passa da uno stato A ad uno stato B il punto si sposta:

$$(r^N, p^N)_A \rightarrow (r^N, p^N)_B$$

L'evoluzione del sistema è descritta da una *traiettoria nello spazio delle fasi*.

Se sono fissate delle condizioni macroscopiche (es. $E, V = \text{fissi}$) il sistema percorre solo una “superficie” dello spazio delle fasi

- **Insieme statistico o *ensemble*:**

insieme di tutti i microstati compatibili con un dato stato macroscopico.

La media di una grandezza osservabile G è la media statistica (o di *ensemble*) dei valori di G corrispondenti a un certo microstato ν :

$$G_{obs} = \sum_{\nu} P_{\nu} G_{\nu} = \langle G \rangle$$

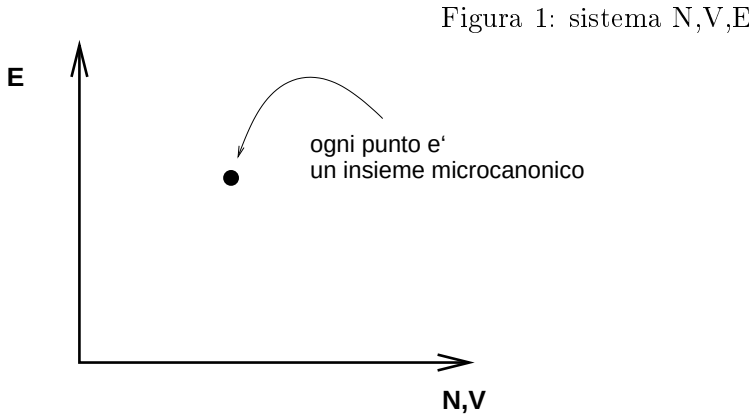
In pratica, se siamo in grado di stimare una funzione di distribuzione P_{ν} e di calcolare il corrispondente G_{ν} , possiamo calcolare $\langle G \rangle$.

2 Insieme microcanonico

Il punto di partenza per un'interpretazione microscopica della termodinamica è un principio fondamentale che riguarda la distribuzione dei microstati. Per illustrarlo, partiamo dal sistema concettualmente più semplice: un sistema di cui sono noti e determinati l'energia totale E e le “dimensioni”, queste ultime tipicamente specificate come numero di particelle N e volume totale V .

Nella termodinamica si studiano le relazioni tra queste poche grandezze che caratterizzano il sistema. Il sistema è un punto nello spazio (N, V, E) ¹:

¹un vero spazio, a tre dimensioni!



Le relazioni si studiano con l'introduzione di una funzione dipendente da N, V, E , che svolge il ruolo di “potenziale”, cioè indica la direzione delle trasformazioni spontanee. Questa funzione è l'entropia:

$$S = S(N, V, E)$$

Nella visione microscopica, ad ogni punto (N, V, E) corrisponde un insieme statistico, che si chiama **insieme microcanonico**.

L'assunzione da cui si parte è il seguente **principio di equiprobabilità a priori**:

In un sistema isolato con una data energia totale E e un dato volume V e numero di particelle N , all'equilibrio, tutti i microstati sono ugualmente probabili.

Quest'ipotesi è puramente ragionevole; non c'è nessun motivo di pensare il contrario². Notiamo che una semplice assunzione di questo tipo *non* vale se:

1. Il sistema *non* è isolato, cioè può scambiare energia o particelle con l'esterno, in modo tale che E e/o N variano; infatti in questo caso l'esterno può influenzare la probabilità di certi stati
2. il sistema è fuori dell'equilibrio (si può “forzare”, o “vincolare”, il sistema in modo che alcuni microstati siano meno probabili, o addirittura impossibili; ad es. vincolando metà delle molecole a stare nella metà di destra del contenitore)

Per esprimere in termini quantitativi l'assunzione appena enunciata definiamo innanzitutto Ω come il numero totale dei microstati. È abbastanza intuitivo che Ω dipende sia dall'energia del sistema, sia dalle sue dimensioni:

$$\Omega = \Omega(N, V, E)$$

Il principio di equiprobabilità a priori si può quindi scrivere in termini della funzione di distribuzione P_ν :

$$P_\nu = \frac{1}{\Omega(N, V, E)}$$

²si può intuire una sua connessione con il teorema di Liouville

per ogni microstato ν , cioè P_ν è costante su tutto l'*ensemble*.

Notiamo che $\Omega(N, V, E)$ è a rigore un numero, però possiamo trattarla come una *funzione continua* delle sue variabili, analogamente a quanto si fa per la distribuzione spaziale del numero di particelle di un sistema³.

In questo caso possiamo *definire* l'entropia come

$$S = k_B \ln \Omega(N, V, E) \quad (1)$$

dove k_B , la costante di Boltzmann, si ricava dal confronto con le misure sperimentali. S definita in questo modo -al di là del valore numerico esatto- possiede le proprietà fondamentali dell'entropia termodinamica:

1. **S è estensiva**; infatti se si immagina il sistema come composto di due sottosistemi A e B (ad esempio, uno di N_A e uno di N_B particelle, con $N_A + N_B = N$)⁴, allora

$$S_{A+B} = k_B \ln(\Omega_A \Omega_B) = S_A + S_B$$

Esempio: quattro particelle a, b, c, d in due "livelli": ciascuna delle due metà del contenitore. Poiché ogni particella può stare in entrambi i livelli, il sistema ha $\Omega = 2^4 = 16$ microstati. Ora consideriamo (mentalmente) i due sottosistemi $A = a, b$ e $B = c, d$. I microstati di ciascun sottosistema sono $\Omega_A = \Omega_B = 2^2 = 4$:

$$(ab, -); (a, b); (b, a); (-, ab)$$

$$(cd, -); (c, d); (d, c); (-, cd)$$

Gli stati totali sono la combinazione di ciascun microstato del sistema A con ciascun microstato di B , cioè $\Omega = 4 \times 4 = 16$ stati:

$$(abcd, -); (abc, d); (abd, c); (ab, cd); \dots$$

2. **L'entropia è massima all'equilibrio**. Per forzare il sistema in una condizione di non-equilibrio (ma sempre con gli stessi valori di N, V, E) devo introdurre un vincolo aggiuntivo. Ad esempio, posso (pensare di) portare il sistema fuori dall'equilibrio *separando* le N_A molecole dalle N_B , ciascuna in *una* porzione di volume, tale che $V = V_A + V_B$; quando rimuovo il vincolo lasciando che il sistema si evolva liberamente, esso si porta nuovamente nella condizione di equilibrio, cioè con tutte le molecole che occupano tutto il volume. Dunque l'entropia del sistema+vincolo deve essere *minore* di quella del sistema originario. Infatti, ciascuno dei due sottoinsiemi di molecole non ha a disposizione tutti gli stati che ha a disposizione in assenza di vincolo.

³per una discussione di questo punto cfr. Chandler, p. 58.

⁴notare che il volume di entrambi i sottosistemi resta quello totale; una situazione *diversa* è se il sistema viene *realmente diviso in due parti*, con l'introduzione di un vincolo, cfr. il punto successivo

Nell'esempio appena citato, se imponiamo che due particelle siano in un livello e due nell'altro, si ha solo un microstato:

$$(ab, cd)$$

$$\text{e } \Omega = 1$$

3. S è una funzione monotona crescente di E . Infatti dalla termodinamica sappiamo che

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{N,V} = \frac{1}{T} > 0$$

Secondo la definizione data (1), questa disuguaglianza diventa

$$\frac{1}{T} = k_B \left(\frac{\partial \ln \Omega(N, V, E)}{\partial E} \right)_{N,V} > 0$$

o

$$\beta = \frac{1}{k_B T} = \left(\frac{\partial \ln \Omega(N, V, E)}{\partial E} \right)_{N,V} > 0$$

(per definizione $k_B > 0$). Perché la disuguaglianza valga, bisogna che $\Omega(N, V, E)$ sia una funzione crescente di E per N, V fissi. Il che è ragionevole: se l'energia totale aumenta, aumentano anche i modi di distribuirla tra le particelle.

3 Insieme canonico

Consideriamo adesso un sistema, non più isolato, ma che può scambiare energia con l'ambiente esterno, in particolare con un bagno termico che ne mantiene la temperatura al valore T .

Un tale sistema è rappresentato, in termodinamica, da un punto nello spazio N, V, T . Ad ogni punto di questo spazio corrisponde un insieme statistico che in questo caso si chiama **insieme canonico**.

Figura 2: (da Chandler): Stati di un sistema chiuso in un bagno termico

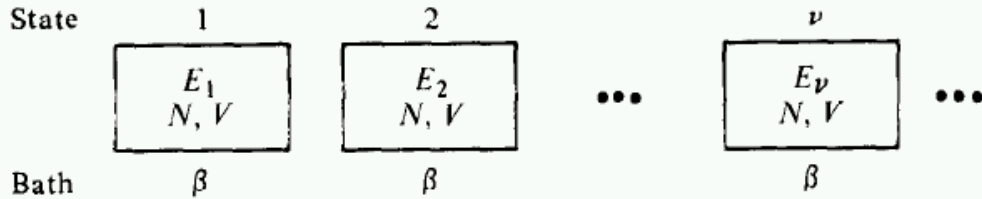


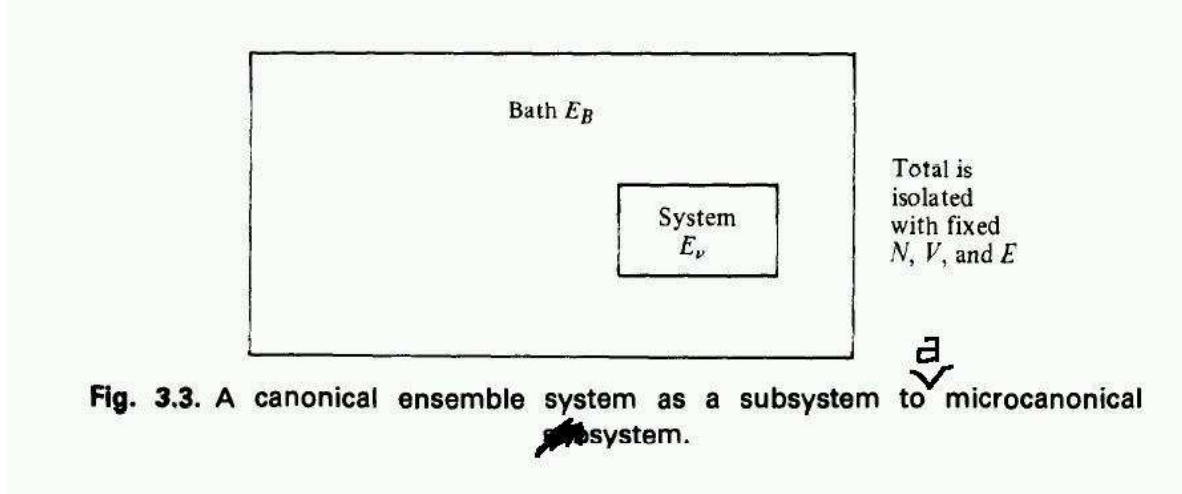
Fig. 3.2. Assembly of states for a closed system in a heat bath.

Da un punto di vista microscopico la situazione appare più complessa che nel caso precedente. I microstati compatibili con le condizioni date sono tutti quelli corrispondenti ad una certa energia totale E_1 (come nel microcanonico), ma anche tutti quelli corrispondenti ad E_2 , etc. Mi posso domandare qual è il peso relativo delle varie classi di stati ($E_\nu = E_1, E_2, \dots$).

Per rispondere facciamo riferimento a quello che sappiamo sull'insieme microcanonico. Dobbiamo però aggiungere l'ipotesi che la coppia (*sistema + bagno*) sia isolata, cioè che $E = E_B + E_\nu$ sia fisso (E_B = energia del bagno termico). Posso sempre soddisfare quest'ipotesi, scegliendo il bagno opportunamente.

La coppia (*sistema + bagno*) è un sistema N, V, E a cui corrisponde un insieme microcanonico:

Figura 3: (da Chandler): Insieme canonico come sottosistema di un insieme microcanonico



Sappiamo che gli stati di questo “super-sistema” sono equiprobabili. Ma la domanda che ci siamo posti è: qual è la probabilità di osservare *uno qualsiasi* tra i microstati in cui l’energia del sistema osservato è E_ν ?

$$P_\nu = ?$$

Chiaramente

$$P_\nu \propto \Omega(E_\nu)$$

cioè, questa probabilità è proporzionale al numero degli stati del super-sistema in cui il sistema osservato ha energia E_ν

Ora il passaggio chiave è il seguente: questo numero è uguale al numero degli stati in cui il bagno ha energia $E - E_\nu$:

$$\Omega(E_\nu) = \Omega(E - E_\nu)$$

(notare che è qui che sfruttiamo l’ipotesi che il super-sistema sia isolato).

È un problema combinatorio: se noi consideriamo tutti i possibili modi di disporre N oggetti in un certo spazio, il numero di modi in cui ν di questi oggetti si trovano in una determinata regione è uguale al numero di modi in cui $N - \nu$ si trovano nel resto dello spazio.

Ora facciamo due ulteriori assunzioni che derivano dalle grandi dimensioni del bagno:

1. L'energia del bagno è enormemente maggiore di quella del sistema:

$$E_B \gg E_\nu$$

2. I livelli di energia del super-sistema sono così vicini da formare un continuo, in modo tale che la funzione $\Omega(E)$ è continua e $\frac{d\Omega}{dE}$ è definita.

In questo caso posso espandere $\Omega(E - E_\nu)$ in serie di Taylor. Lo stesso posso fare per il suo logaritmo -ricordiamo che la quantità che ha maggiore significato fisico non è Ω , ma $\ln \Omega$ ⁵:

$$\begin{aligned}\Omega(E - E_\nu) &= \exp[\ln \Omega(E - E_\nu)] \\ \ln \Omega(E - E_\nu) &= \ln \Omega(E) - \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \right)_{N,V} E_\nu + \dots\end{aligned}$$

ed usando la definizione di β

$$\ln \Omega(E - E_\nu) \simeq \ln \Omega(E) - \beta E_\nu$$

valida nel limite $E \rightarrow \infty$.

Quindi in questo limite

$$\Omega(E - E_\nu) = \Omega(E) \exp[-\beta E_\nu]$$

o

$$P_\nu \propto e^{-\beta E_\nu}$$

Normalizzando le probabilità

$$\sum P_\nu = 1$$

si ha:

$$\begin{aligned}P_\nu &= \frac{e^{-\beta E_\nu}}{Q} && \text{funzione di distribuzione canonica} \\ Q(N, V, \beta) &= \sum_\nu e^{-\beta E_\nu} && \text{funzione di ripartizione canonica}\end{aligned}$$

3.1 Commento

Questa derivazione della funzione di distribuzione canonica è può apparire un po' astratta e artificiosa. Quali sono i suoi limiti?

La validità di questa trattazione dipende dall'esistenza e dal significato delle grandezze che usiamo, cioè essenzialmente di

$$\beta = \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \right)_{N,V}$$

Se questa fosse una funzione indefinibile, immisurabile, discontinua o mostruosamente oscillante, l'equazione precedente sarebbe formalmente corretta ma poco utile; il fatto che $T = \frac{1}{k_B \beta}$ sia una grandezza fisica ben definita le dà invece un significato.

È lecito quindi aspettarsi che una trattazione simile si possa applicare a tutti i problemi riconducibili allo stesso modello: un sistema in equilibrio con una "riserva", il tutto isolato, e tale che si può definire una funzione β , ovvero una funzione Ω a logaritmo derivabile.

⁵ad esempio, Ω è definita a meno di un fattore, mentre $\ln \Omega$ a meno di un addendo

3.2 Esempio

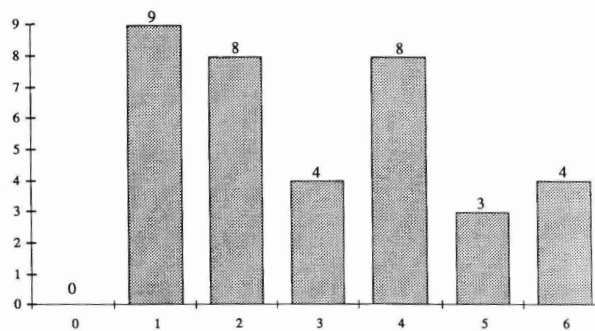
Prendiamo una scacchiera di $C = 6 \times 6$ caselle e disponiamoci a caso, con l'aiuto di due dadi, $N = 108$ pedine. Un risultato può essere quello della figura 4:

Figura 4: La scacchiera all'inizio del gioco con il numero di pedine in ciascuna casella

2	2	1	3	4	6
1	4	3	4	2	2
1	3	2	4	1	1
3	6	6	2	4	1
5	6	1	4	2	5
2	4	4	1	1	5

Da un punto di vista statistico possiamo descrivere la situazione contando le caselle che contengono 1 pedina, quelle che ne contengono 2, etc., e rappresentiamo il risultato in un istogramma (figura 5). Come si vede, non tutte le caselle contengono 3 pedine (la media), anzi ci sono più caselle con 1,2, o 4 pedine.

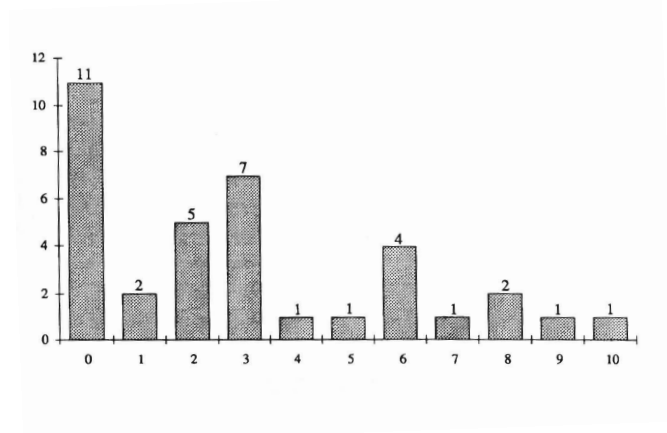
Figura 5: Numero di caselle con 0,1,2, etc. pedine (108 pedine su 36 caselle).



Ora muoviamo a caso le pedine tra le caselle. Per fare questo tiriamo i dadi due volte per ogni mossa: il primo tiro indica la casella da cui levare una pedina (se la casella è vuota, si ritira); il secondo tiro, dove metterla. Ripetiamo la cosa molte volte per simulare un rimescolamento efficiente. Notiamo che N si conserva. Dopo 1000 mosse, ad esempio, la situazione

è quella della figura 6. Vediamo che la distribuzione si è modificata (ora ci sono anche molte caselle vuote).

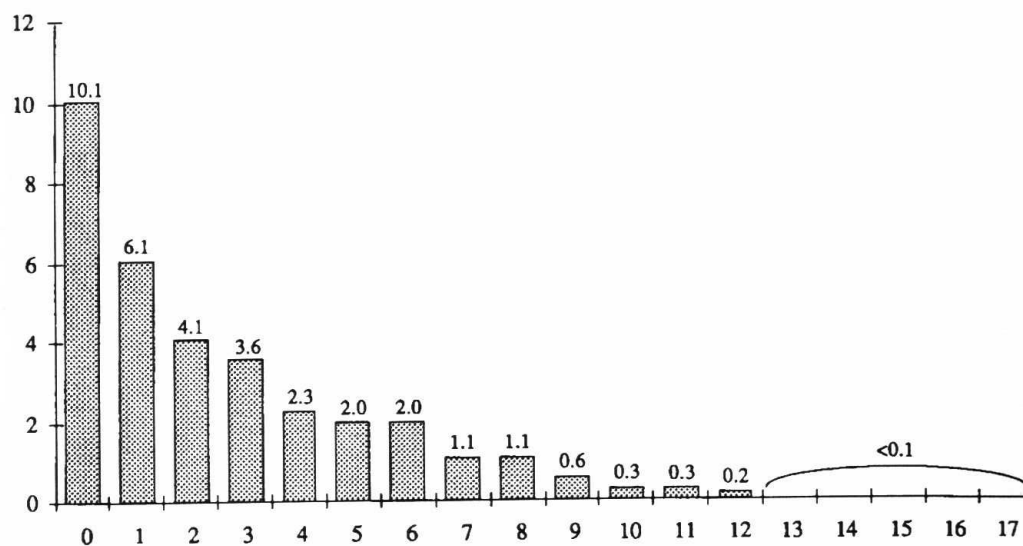
Figura 6: Distribuzione dopo 1000 mosse.



Se andiamo avanti con rimescolamenti di 1000 mosse otterremo istogrammi (distribuzioni) diversi. Se volessimo fare una statistica potremmo fare una media sui vari istogrammi che otteniamo. Come vi aspettate che sia l'istogramma mediato su 500 rimescolamenti?

La risposta è riportata nell'ultima figura (7). Vediamo che in media ci sono molte caselle vuote, un po' meno caselle con 1 pedina, ancora meno con 2, e sempre a scendere fino a medie molto basse per numeri di occupazione alti, tipo 13 o maggiore.

Figura 7: Distribuzione mediata su 500 mescolamenti ciascuno di 1000 mosse.



Non stupirà scoprire che la frequenza relativa di caselle con ν pedine è circa

$$P_\nu \propto e^{-\beta\nu}$$

equazione che diventa sempre più precisa quanto più alto è N ; in sostanza, abbiamo ottenuto una *distribuzione canonica*.

Ed infatti questo semplice esempio può essere trattato in modo perfettamente analogo a come abbiamo affrontato gli insiemi statistici, se al numero di pedine facciamo corrispondere l'energia.

Ogni casella rappresenta una copia del sistema nell'insieme canonico. Il resto delle caselle svolge il ruolo del bagno termico. La scacchiera, come il "super-sistema" microcanonico in cui è immerso un sistema canonico, è isolata e, assumendo che tutte le configurazioni sono ugualmente accessibili, all'equilibrio.

La quantità β può essere sia calcolata analiticamente⁶ che misurata con una semplice simulazione, e rappresenta a tutti gli effetti la "temperatura reciproca" del sistema.

3.3 Collegamento con grandezze termodinamiche.

Nell'insieme microcanonico abbiamo stabilito un collegamento tra la grandezza statistica rilevante (Ω) e una quantità termodinamica, S :

$$S = k_B \ln \Omega(N, V, E)$$

Esiste un analogo collegamento tra la grandezza statistica rilevante nell'insieme canonico (Q) e l'energia libera di Helmholtz, A , per la quale valgono le relazioni

$$A = E - TS \quad (2)$$

$$S = - \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{N,V} \quad (3)$$

se usiamo la seguente definizione di A :

$$A = - \frac{\ln Q}{\beta}$$

Proviamo ad esempio a calcolare l'energia interna del sistema. Nell'insieme canonico questa è data dalla media dell'energia

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \langle E_\nu \rangle = \sum_\nu P_\nu E_\nu \\ &= \frac{\sum_\nu E_\nu e^{-\beta E_\nu}}{\sum_\nu e^{-\beta E_\nu}} \\ &= - \frac{1}{Q} \left(\frac{\partial Q}{\partial \beta} \right)_{N,V} \\ &= - \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_{N,V} \end{aligned}$$

⁶vedi l'appendice

Con la definizione di A sopra riportata si ha:

$$\langle E \rangle = \left(\frac{\partial(\beta A)}{\partial \beta} \right)_{N,V}$$

che è esattamente quello che si ottiene in termodinamica dalle relazioni (2) e (3)

A Appendice: soluzione dell'esempio

- Dal calcolo combinatorio si ha

$$\Omega(N) = \frac{(N + C - 1)!}{N!(C - 1)!}$$

(numero di modi di disporre N oggetti indistinguibili in C celle)

- numero medio di pedine per cella: $n = \frac{N}{C}$
- calcolo di β per alti valori di N . Si ha:

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \beta = \lim \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial N} \right) = \ln \left(1 + \frac{C - 1}{N} \right)$$

Inoltre, se $C \ll N$

$$\beta \simeq \ln \left(1 + \frac{C}{N} \right) = \ln \left(1 + \frac{1}{n} \right) \quad (4)$$

Notare che nel limite $C \ll N$, cioè $\frac{1}{n} \rightarrow 0$, si può applicare $\lim_{x \rightarrow 0} \ln(1 + x) = x$, e quindi

$$\beta \simeq \frac{1}{n} \quad (5)$$

- calcolo di n come media d'insieme:

$$n = \sum_0^\infty \nu P_\nu \simeq \frac{\int_0^\infty x e^{-\beta x} dx}{\int_0^\infty e^{-\beta x} dx}$$

Gli integrali valgono:

$$\begin{aligned} \int_0^\infty x e^{-\beta x} dx &= \left[-\frac{e^{-\beta x} (\beta x + 1)}{\beta^2} \right]_0^\infty = \frac{1}{\beta^2} \\ \int_0^\infty e^{-\beta x} dx &= \left[-\frac{e^{-\beta x}}{\beta} \right]_0^\infty = \frac{1}{\beta} \end{aligned}$$

e in conclusione

$$n \simeq \frac{1}{\beta}$$

che è in accordo con (5), valida negli stessi limiti

- funzione di distribuzione:

$$P_\nu = e^{-\beta\nu} \simeq e^{-\frac{\nu}{n}}$$

cioè, la legge di distribuzione dipende dal numero d'occupazione scalato (rispetto alla media), $x = \frac{\nu}{n}$. Alcune interessanti relazioni:

$$\begin{aligned} P(x) &= e^{-x} \\ \int_0^y P(x)dx &= 1 - e^{-y} \\ \int_y^\infty P(x)dx &= e^{-y} \end{aligned}$$

da queste discende ad esempio che

- la frazione di caselle con occupazione inferiore alla media ($x < 1$) è

$$1 - e^{-1} = 0.632$$

- la mediana di x , cioè il valore che lascia uguale popolazione al disopra e al disotto, è

$$-\ln \frac{1}{2} = 0.693$$