

Lezione n.4 - 16/3/2007

30 marzo 2007

1 Richiami dalle lezioni precedenti

1.1 Insieme microcanonico

$$\Omega(N, V, E) = \text{numero di stati} \quad (1)$$

$$P_\nu = \frac{1}{\Omega(N, V, E)} \quad (2)$$

$$S = k_B \ln \Omega(N, V, E) \quad (3)$$

Le grandezze coniugate si ricavano da N, V, E, S , e dalla dipendenza di queste da Ω , ad es:

$$\beta = \frac{1}{k_B T} = \frac{1}{k_B} \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{N, V} = \left(\frac{\partial \ln \Omega(N, V, E)}{\partial E} \right)_{N, V} \quad (4)$$

1.2 Insieme canonico

$$Q(N, V, \beta) = \sum_\nu e^{-\beta E_\nu} \quad (5)$$

$$P_\nu = \frac{e^{-\beta E_\nu}}{Q} \quad (6)$$

$$\langle E \rangle = - \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_{N, V} \quad (7)$$

$$A = - \frac{\ln Q}{\beta} \quad (8)$$

Altre grandezze coniugate si ricavano da N, V, β, A , e dalla dipendenza di queste da Q , ad es:

$$S = - \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{N, V} = k\beta^2 \left(\frac{\partial A}{\partial \beta} \right)_{N, V} = -k\beta^2 \left(\frac{\partial \frac{\ln Q}{\beta}}{\partial \beta} \right)_{N, V} \quad (9)$$

1.3 Potenziali termodinamici e insiemi statistici

Le equazioni (1), (2), (3) che abbiamo scritto sull'insieme microcanonico (N, V, E) ci dicono che la dipendenza di S da N, V, E che è alla base della termodinamica è interpretabile da un punto di vista microscopico come la dipendenza di S da $\Omega(N, V, E)$:

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

Notiamo che S è una *proprietà statistica dell'insieme* (non si può definire S di un microstato).

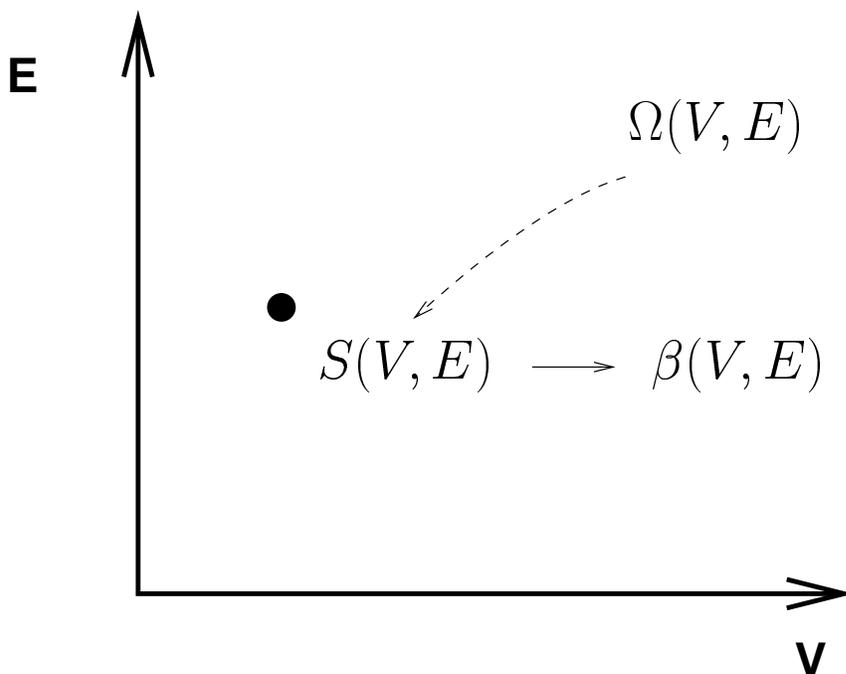


Figura 1: S dipende da (V, E) in quanto Ω dipende da (V, E)

Nel piano $V - E$ (trascuriamo per semplicità N) ad ogni punto corrisponde un valore di S (macroscopicamente), ovvero di $\Omega \rightarrow S(\Omega)$ (microscopicamente).

Naturalmente, nell'equazione di stato possiamo scegliere una qualunque delle variabili macroscopiche come dipendente dalle altre:

$$E = E(S, V, N) \quad (10)$$

Dalla termodinamica conosciamo la relazione fondamentale

$$dE = TdS - pdV + \mu dN \quad (11)$$

questa equazione descrive (S, V, N) come le variabili *naturali* di E , e (T, p, μ) come le relative grandezze coniugate:

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

$$p = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{N,S}$$

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{S,V}$$

Se è definita l'equazione di stato (10) sono definite anche tutte le derivate di E , cioè le grandezze coniugate.

Ciò significa che

1. solo tre grandezze termodinamiche sono variabili indipendenti
2. le grandezze coniugate possono essere ricavate dalle altre, e quindi da $\Omega(N, V, E)$; per esempio, $\beta = \beta(\Omega)$ da $S(\Omega)$, cfr la (4)
3. possiamo costruire delle funzioni termodinamiche che siano funzioni *naturali* di T e/o p facendo le opportune *trasformate di Legendre* di E , ad es.:

$$A = E - TS$$

$$dA(T, V, N) = -SdT - pdV + \mu dN$$

Le trasformate di Legendre di E , come A , sono dette "potenziali termodinamici".

A questa diversa rappresentazione macroscopica corrisponde una diversa rappresentazione microscopica (l'insieme canonico), in cui la quantità statistica caratterizzante non è Ω ma Q .

L'energia libera di Helmholtz, A , è funzione naturale di N, V, T , e dal punto di vista microscopico - come S nella rappresentazione N, V, E - è una proprietà statistica dell'insieme canonico. L'equazione statistica per A

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

discende dalla sua definizione come trasformata di Legendre di E , in base alla quale¹

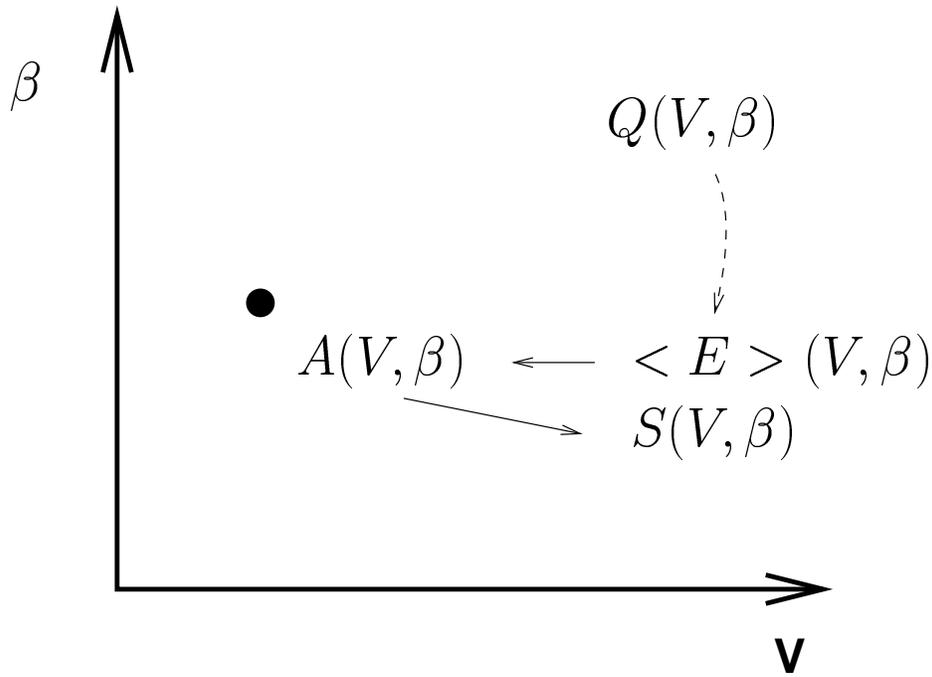
$$E^{\text{macroscopico}} = \left(\frac{\partial (\beta A)}{\partial \beta} \right)_{N,V}$$

e dal confronto di quest'ultima con la media di E sull'insieme canonico:

$$E^{\text{macroscopico}} = \langle E \rangle = \sum_{\nu} P_{\nu} E_{\nu} = - \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_{N,V}$$

Le equazioni dell'insieme canonico (5), (6), (8) dicono che la dipendenza di A da β, V, N è interpretabile microscopicamente come la dipendenza di A da $Q(\beta, V, N)$. Sul piano $V - T$ (oppure $V - \beta$) ad ogni punto corrisponde un valore di A (macroscopicamente); o un valore di $Q \rightarrow A(Q, \beta)$ (microscopicamente). Le grandezze coniugate S, p, μ possono essere ricavate da A, β, V, N tramite Q ; cfr. ad esempio (9)

¹vedi avanti

Figura 2: $A(V, \beta)$ dipende da $Q(V, \beta)$ attraverso $\langle E \rangle$

2 Insiemi microcanonico e canonico: approfondimenti ed esempi

2.1 Dimostrazione che $E = \left(\frac{\partial(\beta A)}{\partial \beta}\right)_{N,V}$

Infatti

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial(\beta A)}{\partial \beta}\right)_{N,V} &= A + \beta \left(\frac{\partial A}{\partial \beta}\right)_{N,V} \\
 &= A - \beta k_B T^2 \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{N,V} \\
 &= A - T \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{N,V} \\
 &= A + T S & (12) \\
 &= (E - TS) + TS & (13) \\
 &= E
 \end{aligned}$$

dove abbiamo utilizzato la definizione di A come trasformata di Legendre dell'energia macroscopica E :

$$A = E - TS$$

al penultimo passaggio, e

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

al passaggio precedente

2.2 Le funzioni Ω e Q come trasformate di Laplace nel caso limite

L'insieme microcanonico e l'insieme canonico, come i diversi potenziali termodinamici, sono due rappresentazioni diverse dello stesso sistema; quindi i risultati ottenuti con l'uno e con l'altro devono coincidere per valori coincidenti delle condizioni macroscopiche. In effetti, nel limite $N \rightarrow \infty$ i due sistemi coincidono; vedremo subito che in questo limite le fluttuazioni di E nell'insieme canonico si annullano. Si può intuire la connessione tra le due statistiche anche sotto un aspetto più generale.

Immaginiamo di raggruppare, in Q , gli stati ν che hanno lo stesso livello di energia E_l :

$$\begin{aligned} Q &= \sum_{\nu(\text{stati})} e^{-\beta E_\nu} \\ &= \sum_{l(\text{livelli})} \Omega(E_l) e^{-\beta E_l} \end{aligned}$$

dove abbiamo utilizzato il fatto che il numero degli stati $\Omega(E_l)$ è la degenerazione del livello l . Se il sistema è grande, la spaziatura tra i livelli si annulla, e la somma si trasforma in un integrale:

$$Q \rightarrow \int dE \bar{\Omega}(E) e^{-\beta E}$$

dove abbiamo sostituito $\Omega \rightarrow d\Omega(E) = \bar{\Omega}(E)dE$, con $\bar{\Omega}(E)$ densità di stati. In un sistema di dimensioni infinite Q ci appare quindi come la *trasformata di Laplace* di $\bar{\Omega}(E)$. Sappiamo dalla matematica che le trasformate di Laplace sono uniche. Pertanto, Q e Ω contengono la stessa informazione.

2.3 Fluttuazioni di E nell'insieme canonico

Un sistema nel punto N, V, T ha anche un valore definito della E macroscopica; ma il valore di E nell'insieme canonico non è unico: $E^{macrosc} = \langle E \rangle$.

Tuttavia si può vedere che il valore (relativo) delle fluttuazioni di E è piccolissimo in sistemi di dimensioni normali.

La deviazione media dell'energia dal suo valore medio $\langle E \rangle$ è

$$\begin{aligned} \langle (\delta E)^2 \rangle &= \langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle \\ &= \langle E^2 - 2E \langle E \rangle + \langle E \rangle^2 \rangle \\ &= \langle E^2 \rangle - 2 \langle E \rangle \langle E \rangle + \langle E \rangle^2 \\ &= \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 \end{aligned}$$

Calcolando le medie e tenendo presente che $\sum_\nu E_\nu e^{-\beta E_\nu} = -\left(\frac{\partial Q}{\partial \beta}\right)_{N,V}$ e che $\sum_\nu E_\nu^2 e^{-\beta E_\nu} = \left(\frac{\partial^2 Q}{\partial \beta^2}\right)_{N,V}$:

$$\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = \sum_\nu P_\nu E_\nu^2 - \left(\sum_\nu P_\nu E_\nu\right)^2$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{Q} \sum_{\nu} E_{\nu}^2 e^{-\beta E_{\nu}} - \frac{1}{Q^2} \left(\sum_{\nu} E_{\nu} e^{-\beta E_{\nu}} \right)^2 \\
&= \frac{1}{Q} \left(\frac{\partial^2 Q}{\partial \beta^2} \right)_{N,V} - \frac{1}{Q^2} \left[\left(\frac{\partial Q}{\partial \beta} \right)_{N,V} \right]^2 \\
&= \left(\frac{\partial^2 \ln Q}{\partial \beta^2} \right)_{N,V}
\end{aligned}$$

(l'ultimo passaggio si ottiene eseguendo la derivata). Dunque

$$\begin{aligned}
\langle (\delta E)^2 \rangle &= \left(\frac{\partial^2 \ln Q}{\partial \beta^2} \right)_{N,V} \\
&= - \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \left(- \frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_{N,V} \right)_{N,V} \\
&= - \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} \right)_{N,V}
\end{aligned}$$

Quest'ultimo termine è chiaramente legato alla capacità termica $C_V = \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right)_{N,V}$, cioè

$$\langle (\delta E)^2 \rangle = k_B T^2 C_V$$

Notiamo incidentalmente che questa formula ha un grande interesse in sé, perché mostra che C_V , che è la variazione dell'energia del sistema dovuta a una sollecitazione esterna (l'aumento di temperatura) è direttamente legato all'intensità delle *fluttuazioni spontanee* dell'energia stessa in un sistema non perturbato. Questo è collegato a un importante teorema della teoria della risposta lineare: il *teorema di fluttuazione-dissipazione*.

Dall'ultima equazione ricaviamo la variazione quadratica relativa delle fluttuazioni:

$$\frac{\sqrt{\langle (\delta E)^2 \rangle}}{\langle E \rangle} = \frac{\sqrt{k_B T^2 C_V}}{\langle E \rangle}$$

Ora nel secondo membro notiamo che sia C_V che $\langle E \rangle$ sono quantità estensive, cioè proporzionali al numero di particelle N . Pertanto la variazione relativa è proporzionale a $N^{-\frac{1}{2}}$, cioè

$$\frac{\sqrt{\langle (\delta E)^2 \rangle}}{\langle E \rangle} \sim \mathcal{O} \left(\frac{1}{\sqrt{N}} \right)$$

Per sistemi di dimensioni normali, $N \sim 10^{23}$, e le variazioni relative dell'energia dal suo valor medio sono quindi trascurabili. La distribuzione dei valori di E è una funzione di larghezza infinitesima, e possiamo assumere che $E = \langle E \rangle$ praticamente su tutto l'insieme canonico.

2.4 Trattazione di un sistema semplice, nei due insiemi statistici

Consideriamo un sistema molto semplice: N particelle distinguibili ciascuna delle quali può occupare livello energetico 0 o ε . Il microstato ν sistema si può descrivere specificando lo stato di ciascuna particella:

$$\nu = (n_1, n_2, \dots, n_N) \quad , \quad n_j = 0, 1$$

L'energia del sistema nello stato ν è

$$E_\nu = \sum_{j=1}^N n_j \varepsilon$$

Consideriamo adesso l'insieme microcanonico corrispondente a un certo valore dell'energia

$$E = m\varepsilon$$

Il numero dei microstati di questo livello (la sua degenerazione) è il numero di modi di scegliere m oggetti su N :

$$\Omega(E, N) = \frac{N!}{(N-m)!m!}$$

Possiamo calcolare entropia e temperatura in questo insieme:

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

e

$$\begin{aligned} \beta &= \left(\frac{\partial \ln \Omega(E, N)}{\partial E} \right)_N \\ &= \frac{1}{\varepsilon} \left(\frac{\partial \ln \Omega(E, N)}{\partial m} \right)_N \end{aligned}$$

In quest'ultima equazione abbiamo implicitamente assunto che N sia sufficientemente grande da poter trattare Ω come una funzione continua di m . Se anche m è sufficientemente grande si può applicare la famosa *approssimazione di Stirling*:

$$\ln M! \approx M \ln M - M \quad (M \text{ grande})$$

per cui

$$\begin{aligned} \frac{\partial \ln \Omega}{\partial m} &= \frac{\partial \ln \frac{N!}{(N-m)!m!}}{\partial m} \\ &= -\frac{\partial}{\partial m} [(N-m) \ln(N-m) - (N-m) + m \ln m - m] \\ &= \ln(N-m) + \frac{(N-m)}{(N-m)} - \ln m - \frac{m}{m} \\ &= \ln \frac{N-m}{m} \\ &= \ln \left(\frac{N}{m} - 1 \right) \end{aligned}$$

La temperatura (reciproca) è data quindi da

$$\beta = \frac{1}{\varepsilon} \ln \left(\frac{N}{m} - 1 \right)$$

oppure

$$e^{\beta\varepsilon} = \left(\frac{N}{m} - 1 \right)$$

$$\frac{m}{N} = \frac{1}{1 + e^{\beta\varepsilon}}$$

da cui possiamo trovare la relazione che lega β all'energia totale E :

$$E = m\varepsilon = N\varepsilon \frac{1}{1 + e^{\beta\varepsilon}}$$

Studiamo ora lo stesso sistema nell'insieme canonico.

Per trovare la relazione tra β ed $\langle E \rangle$ (come sappiamo, in questo caso l'energia non è costante sull'insieme) è conveniente passare attraverso la formula per A

$$-\beta A = \ln Q$$

e

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

Si parte calcolando la grandezza caratteristica dell'insieme, Q :

$$Q = \sum_{\nu} e^{-\beta E_{\nu}}$$

$$= \sum_{n_1, n_2, \dots, n_N = 0; 1} e^{-\beta(n_1\varepsilon + n_2\varepsilon + \dots)}$$

$$= \sum_{n_1, n_2, \dots, n_N = 0; 1} e^{-n_1\beta\varepsilon} e^{-n_2\beta\varepsilon} \dots$$

Considerando che ciascuno degli n_1, n_2, \dots, n_N può assumere i due valori 0; 1, si capisce che l'ultima sommatoria è il prodotto di N termini ciascuno dei quali vale $(1 + e^{-\beta\varepsilon})$:

$$Q = (1 + e^{-\beta\varepsilon})^N$$

Quindi

$$-\beta A = \ln (1 + e^{-\beta\varepsilon})^N$$

$$= N \ln (1 + e^{-\beta\varepsilon})$$

e

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

$$= N \frac{\varepsilon e^{-\beta\varepsilon}}{(1 + e^{-\beta\varepsilon})}$$

$$= N\varepsilon \frac{1}{1 + e^{\beta\varepsilon}}$$

lo stesso valore ottenuto dall'insieme microcanonico.