

Questa parte delle lezioni segue il libro Statistical Mechanics di Huang

1 L'insieme di Gibbs

Gibbs ha introdotto l'idea di insieme statistico per descrivere un sistema macroscopico, una idea che si è rivelata assai importante.

Uno stato del sistema in esame può essere specificato dalle $3N$ coordinate canoniche $q_1 \dots q_{3N}$ e dai $3N$ momenti coniugati $p_1 \dots p_{3N}$. Lo spazio a $6N$ dimensioni, individuato dalle coordinate e dai momenti è chiamato spazio delle fasi Γ . Un punto nello spazio Γ rappresenta lo stato dell'intero sistema di particelle e viene indicato come punto rappresentativo. È ovvio che un numero molto grande (di fatto, infinito) di stati del sistema corrisponde ad una determinata condizione macroscopica. Per esempio, attraverso misure macroscopiche non saremmo in grado di distinguere tra due sistemi esistenti in stati diversi (che corrispondono quindi a due distinti punti rappresentativi) ma che soddisfano le stesse condizioni macroscopiche. Così quando si parla di determinate condizioni macroscopiche, ci riferiamo a un numero infinito di stati. In altre parole, non ci si riferisce ad un singolo stato, ma ad un numero infinito di stati. Con Gibbs, chiamiamo tale raccolta di sistemi un insieme geometricamente rappresentato da una distribuzione di punti rappresentativi nello spazio Γ , di solito una distribuzione continua. Può essere convenientemente descritto da una funzione di densità $\rho(p, q, t)$, dove (p, q) è un'abbreviazione per $q_1 \dots q_N, p_1 \dots p_N$, definita in modo tale che

$$\rho(p, q, t) dq_1 \dots dq_N, dp_1 \dots dp_N$$

misuri il numero di punti rappresentativi che al tempo t sono contenuti nel volume infinitesimo $dq_1 \dots dq_N, dp_1 \dots dp_N$ centrato intorno al punto $q_1 \dots q_N, p_1 \dots p_N$. Un insieme è completamente specificato da $\rho(p, q, t)$. Deve essere enfatizzato che i membri di un ensemble sono copie mentali di un sistema e non interagiscono tra loro. Dato $\rho(p, q, t)$ in qualsiasi momento t , i suoi valori successivi sono determinati dalla dinamica (nel caso classico)

$$\dot{q}_i = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i}$$

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i}$$

dove \mathcal{H} è l'Hamiltoniana del sistema. Queste equazioni descrivono come un punto rappresentativo si muove nello spazio Γ man mano che il tempo evolve. Supponiamo che l'Hamiltoniana non dipenda da nessuna derivata temporale di p e q . In questo caso la dinamica è invariante sotto l'inversione del tempo ($t \rightarrow -t, p \rightarrow -p$). Inoltre la dinamica determina in modo univoco il movimento di un punto rappresentativo per tutti i tempi, quando la posizione del punto rappresentativo è data ad un tempo t arbitrario. Segue immediatamente da queste osservazioni che il luogo di un punto rappresentativo è o una

curva chiusa o una curva che non si interseca mai. Inoltre, le traiettorie di due punti rappresentativi distinti (allo stesso tempo) non si intersecano mai.

2 I Postulati della Meccanica Statistica

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

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

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

Poiche' siamo interessati a proprieta' di equilibrio, possiamo postulare che la probabilita' di visitare p, q dipenda solo attraverso $\mathcal{H}(p, q)$, cioe'

$$\rho(q, p) = \rho(\mathcal{H}(p, q))$$

e che non ci sia una esplicita dipendenza dal tempo. Inoltre postuliamo che ogni microstato (p, q) compatibile con le condizioni fissate (il valore di E se isolato) ha la stessa probabilita'. Questo postulato prende il nome di *postulato di uguale probabilita' a priori*.

Sulla base di questo postulato

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

Naturalmente, essendo $\rho(q, p)$ una densita' di probabilita', il valore della costante e' fissato dalla normalizzazione, cioe' da

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

Il valore medio di una qualsiasi quantita' si puo' calcolare come

$$\langle f \rangle = \frac{\int dq^{3N} dp^{3N} \rho(q, p) f(p, q)}{\int dq^{3N} dp^{3N} \rho(q, p)}$$

Il valore medio coincide con il valore piu' probabile se

$$\frac{\langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2}{\langle f \rangle^2} \ll 1$$

3 Insieme Microcanonico: Entropia

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

Definiamo $\Gamma(E)$ il volume nello spazio Γ occupato dall'insieme microcanonico.

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

3.0.1 Esempio semplice

Consideriamo un sistema composto da 2 particelle non interagenti vincolate a muoversi su un segmento di linea di lunghezza L . L'energia totale del sistema è E_0 . Quale è lo spazio Γ ?

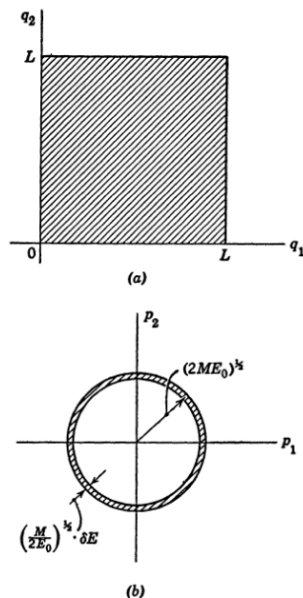


Fig. 4.1. Accessible regions of phase space for two independent free particles on a line segment of length L . The total energy is E_0 .

$\Gamma(E)$ può anche essere pensata come la differenza tra due volumi, il volume Σ che contiene tutti gli stati con energia $E + \Delta$ meno il volume che contiene tutti gli stati con energia E

$$\Gamma(E) = \Sigma(E + \Delta) - \Sigma(E) \quad \text{con} \quad \Sigma(E) = \int_{\mathcal{H}(p,q) < E} dq^{3N} dp^{3N}$$

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

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

Possiamo ora definire una funzione **Entropia** $S(E, V)$ come

$$S(E, V) = k_B \ln \Gamma(E)$$

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

Se uniamo due sistemi sufficientemente grandi, con entropie

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

il sistema somma avra' una energia E . E_1 ed E_2 devono soddisfare

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

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

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

Troviamo cosi' che

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

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

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

e

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

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

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

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

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

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

e poiche' $dE_2/dE_1 = -1$

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

che puo' essere scritto come

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

o anche

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

che e' equivalente a

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

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

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

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

3.1 Altro Esempio semplice - Sistema a due livelli non-interagenti

Consideriamo un sistema di N particelle indipendenti, ciascuna caratterizzata da un momento magnetico μ che puo' essere orientato soltanto parallelamente o antiparallelamente al campo magnetico esterno. L' energia di ogni particella e' dunque $E = \pm\mu B$ in base all' orientazione di μ . Vogliamo calcolare la probabilita' $P(M)$ che il sistema abbia un

momento magnetico totale pari a $M\mu$ in assenza di campo magnetico. Per avere magnetizzazione $M\mu$ occorre che la differenza tra momenti magnetici orientati "up" e "down" sia $N_{\uparrow} - N_{\downarrow} = M$, con $N_{\uparrow} + N_{\downarrow} = N$. Dunque

$$N_{\uparrow} = \frac{1}{2}(N + M) \quad N_{\downarrow} = \frac{1}{2}(N - M)$$

Il numero totale di casi e' naturalmente 2^N . Quanti di questi corrispondono a M ? Se pensiamo a 2^N come a $(1 + 1)^N$ avremo che

$$(1 + 1)^N = \sum_{N_{\uparrow}=0}^N \binom{N}{N_{\uparrow}} 1^{(N-N_{\uparrow})} 1^{N_{\uparrow}}$$

ed il termine combinatoriale $\binom{N}{N_{\uparrow}}$ conta il numero combinazioni risultanti in N_{\uparrow} momenti magnetici *up*.

Quindi, la probabilita' di trovare una magnetizzazione netta $M\mu$ sara' il termine combinatoriale diviso il numero totale di stati

$$P(M) = \frac{\binom{N}{N_{\uparrow}}}{2^N} = \frac{1}{2^N} \frac{N!}{(N - N_{\uparrow})! N_{\uparrow}!}$$

$$= \frac{1}{2^N} \frac{N!}{(N - \frac{1}{2}(N + M))! (\frac{1}{2}(N + M))!} = \frac{1}{2^N} \frac{N!}{(\frac{1}{2}(N - M))! (\frac{1}{2}(N + M))!}$$

Se N e' grande, possiamo usare Stirling

$$\ln N! = N \ln N - N + \frac{1}{2} \ln(2\pi N)$$

$$\ln P(M) = -\ln 2^N + N \ln N - \cancel{N} + \frac{1}{2} \ln(2\pi N) - \left\{ \frac{(N + M)}{2} \ln \frac{(N + M)}{2} - \cancel{\frac{(N + M)}{2}} + \frac{1}{2} \ln(2\pi \frac{(N + M)}{2}) \right\}$$

$$- \left\{ \frac{(N - M)}{2} \ln \frac{(N - M)}{2} - \cancel{\frac{(N - M)}{2}} + \frac{1}{2} \ln(2\pi \frac{(N - M)}{2}) \right\}$$

$$\ln P(M) = -N \ln 2 + N \ln N + \frac{1}{2} \ln N - \frac{(N + M)}{2} \ln \frac{(N + M)}{2} - \frac{1}{2} \ln \left(\frac{(N + M)}{2} \right)$$

$$- \frac{(N - M)}{2} \ln \frac{(N - M)}{2} - \frac{1}{2} \ln \left(\frac{(N - M)}{2} \right) - \frac{1}{2} \ln(2\pi)$$

$$\ln P(M) = -N \ln 2 + (N + \frac{1}{2}) \ln N - \frac{(N + M + 1)}{2} \ln \frac{(N + M)}{2} - \frac{(N - M + 1)}{2} \ln \frac{(N - M)}{2} - \frac{1}{2} \ln(2\pi)$$

Mettendo N in evidenza nel logaritmo e considerando solo valori per i quali $M \ll N$,
 $\ln(1 \pm M/N) \approx \pm M/N + 1/2(M/N)^2$

$$\begin{aligned}
\ln P(M) = & -N \ln 2 + (N + \frac{1}{2}) \ln N - \frac{(N + M + 1)}{2} \ln \frac{N(1 + M/N)}{2} - \frac{(N - M + 1)}{2} \ln \frac{N(1 - M/N)}{2} - \frac{1}{2} \ln(2\pi) = \\
& -N \ln 2 + (N + \frac{1}{2}) \ln N - \frac{1}{2} \ln(2\pi) \\
& - \frac{(N + M + 1)}{2} \ln \frac{N}{2} - \frac{(N + M + 1)}{2} \left[+ \frac{M}{N} - \frac{1}{2} \left(\frac{M}{N} \right)^2 \right] \\
& - \frac{(N - M + 1)}{2} \ln \frac{N}{2} - \frac{(N - M + 1)}{2} \left[- \frac{M}{N} - \frac{1}{2} \left(\frac{M}{N} \right)^2 \right] = \\
& -N \ln 2 + N \ln N + \frac{1}{2} \ln N - \frac{1}{2} \ln(2\pi) - (M + 1) \ln N + (M + 1) \ln 2 \\
& (N + 1) \frac{1}{2} \left(\frac{M}{N} \right)^2 - M \frac{M}{N}
\end{aligned}$$

Troviamo così

$$\ln P(M) = -\frac{1}{2} \ln N - \frac{1}{2} \ln(\pi) + \frac{1}{2} \ln(2) + N - \frac{1}{2} \frac{M^2}{N} + \frac{1}{2} \left(\frac{M}{N} \right)^2$$

e trascurando $(M/N)^2$ rispetto a M^2/N ,

$$\ln P(M) = -\frac{1}{2} \ln \frac{N\pi}{2} - \frac{M^2}{2N}$$

che corrisponde a

$$P(M) = \sqrt{\frac{2}{\pi N}} e^{-\frac{M^2}{2N}}$$

cioè una Gaussiana centrata sull'origine ($M = 0$) con varianza \sqrt{N} . Per grandi N , troveremo dunque sempre una magnetizzazione media nulla.

Notate che avremmo potuto anche trovare lo stesso risultato utilizzando il teorema del limite centrale, sommando N variabili random a media nulla e varianza $1 = (1/2 * 1^2 + 1/2 * (-1)^2)$, trovando così $\langle M \rangle = 0$ e $\sigma^2 = N$.

L'entropia dello stato $M = 0$ la possiamo calcolare immediatamente dal termine combinatoriale

$$\ln \Omega(0) = \ln \left[\frac{N!}{\left(\frac{N}{2}\right)! \left(\frac{N}{2}\right)!} \right] = \ln N! - 2 \ln \frac{N}{2}! = N \ln N - N + \frac{1}{2} \ln(2\pi N) - 2 \left[\frac{N}{2} \ln \frac{N}{2} - \frac{N}{2} + \frac{1}{2} \ln(\pi N) \right]$$

$$= N \ln N - N + \frac{1}{2} \ln(2\pi N) - N \ln \frac{N}{2} + N - \ln(\pi N) = N \ln 2 + \frac{1}{2} \ln 2 - \frac{1}{2} \ln(\pi N) = N \ln 2 - \frac{1}{2} \ln(\pi N/2)$$

Poiche' il numero totale di stati e' 2^N , l'espressione per $\ln \Omega(0)$ mostra come per $N \rightarrow \infty$ tutti gli stati essenzialmente (a meno di termini $\ln N$ rispetto a N) sono concentrati su $M = 0$.

3.2 Alcune considerazioni sugli spazi ad alta dimensione (Piazza)

Considera una "ipersfera" di raggio r in uno spazio D -dimensionale. Il volume dell'ipersfera deve essere proporzionale a r^D , quindi possiamo scrivere $V(R) = C_D r^D$. Cerchiamo quindi di valutare quanto dovremmo ridurre r per dimezzare il volume. Scrivendo $r' = r(1 - \epsilon)$ abbiamo

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

In 100 dimensioni, $\epsilon = 7 \times 10^{-3}$. In 10^{10} dimensioni, $\epsilon = 7 \times 10^{-10}$. Quindi, per numeri di dimensioni confrontabili con il numero di Avogadro l'intero volume localizzato all'interno di uno strato superficiale estremamente sottile. In altre parole, negli spazi ad alta dimensione il volume e la superficie coincidono sostanzialmente.

4 Definizioni equivalenti di S

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

$$S = k_B \ln \Gamma(E) \quad S = k_B \ln \omega(E) \quad S = k_B \ln \Sigma(E)$$

Possiamo dunque anche contare gli stati utilizzando

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

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

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

5 Connessione con la termodinamica

Nel processo di "termalizzazione", unendo due sistemi, l'entropia ha raggiunto un valore massimo (il massimo termine della sommatoria). Inoltre notiamo che, avendo definito $\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V = T^{-1}$ in una trasformazione infinitesima

$$dS(E, V) = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_V dE + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_E dV = \frac{1}{T} dE + \frac{P}{T} dV$$

Possiamo allora definire

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

ritrovando in questo modo la prima legge della termodinamica

$$TdS = dE + PdV$$

5.1 Ricapitolando

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

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

utilizzando la chain rule

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

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

Poi possiamo anche calcolare i potenziali termodinamici

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

ed il calore specifico

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

6 Teorema di Equipartizione

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

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

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

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

Notiamo ora che

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

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

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

Per cui

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

Il primo integrale del secondo membro puo' essere scritto come un integrale sulla superficie, ma sulla superficie $\mathcal{H} - E = 0$ e dunque l' integrale e' nullo. Troviamo cosi' (sostituendo $\Gamma(E) = \omega(E)\Delta$)

$$\begin{aligned} \left\langle x_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_j} \right\rangle &= -\delta_{ij} \frac{1}{\omega(E)} \frac{\partial}{\partial E} \int_{\mathcal{H}(p,q) < E} dp dq (\mathcal{H} - E) = \frac{\delta_{ij}}{\omega(E)} \int_{\mathcal{H}(p,q) < E} dp dq = \\ &= \frac{\delta_{ij}}{\omega(E)} \Sigma(E) = \frac{\delta_{ij}}{\frac{\partial \Sigma}{\partial E}} \Sigma(E) = \delta_{ij} \left(\frac{\partial \ln \Sigma}{\partial E} \right)^{-1} \end{aligned}$$

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

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

che costituisce il teorema di equipartizione.

Da questo teorema discende, poiche' $\partial \mathcal{H} / \partial q_i = -\dot{p}_i$

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

una relazione nota anche come teorema del viriale.

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

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

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

7 Il gas ideale classico

Un gas ideale classico e' descritto dalla Hamiltoniana

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

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

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

Per ora possiamo considerare h una costante arbitraria per rendere $\Sigma(E)$ adimensionale. L' integrazione sulle coordinate da un termine V^N . Definiamo anche $R = \sqrt{2mE}$. Possiamo scrivere

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

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

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

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

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

Possiamo pero' anche scrivere

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

e cambiando variabile $t = R^2$,

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

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

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

Dunque

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

Poiche'

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

troviamo

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

Troviamo cosi'

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

e

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

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

8 Il paradosso di Gibbs

Gibbs fu il primo a realizzare che il calcolo del numero di stati e dunque anche dell' entropia e' sbagliato perche' non considera la indistinguibilita' delle particelle. Il problema emerge chiaramente quando mescoliamo 2 gas ideali originariamente alla stessa pressione ed alla stessa temperature. Nel processo di mescolamento l' entropia varia di

$$\frac{\Delta S}{k_B} = N_1 \ln \frac{V}{V_1} + N_2 \frac{V}{V_2}$$

Infatti, prima del mescolamento l' entropia e'

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

L' uguaglianza della pressione ci dice che $N_1/V_1 = N_2/V_2$ e l' uguaglianza della temperatura che $E_1/N_1 = E_2/N_2$. Possiamo dunque semplificare l' espressione trovando

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

se sommiamo e sottraiamo $N \ln V$ possiamo scrivere

$$S(E_1 + E_2, V_1 + V_2)_{prima} = N_1 k_B \ln [V_1/V] + N_2 k_B \ln [V_2/V] + S(E_1 + E_2, V_1 + V_2)_{dopo}$$

che verifica l' espressione usata all' inizio. Visto che $N_1/V_1 = N_2/V_2 = N/V$, possiamo anche scrivere la variazione di entropia come

$$\frac{\Delta S}{k_B} = N_1 \ln \frac{N}{N_1} + N_2 \ln \frac{N}{N_2} = N \ln N - N_1 \ln N_1 - N_2 \ln N_2$$

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

Questo risultato e' valido se i due gas sono distinti. Ma se mescoliamo due gas uguali non ci aspettiamo di trovare alcuna variazione di entropia. Gibbs realizzo' che per ottenere la risposta corretta occorre dividere $\Sigma(E)$ per $N!$, in modo da eliminare stati che differiscono solo per la permutazione delle particelle. Con questa correzione il problema della entropia (che diminuisce di $N \ln N - N$ in unita' di k_B) di mixing scompare e

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