Lezione n.4 - 16/3/2007

30 marzo 2007

1 Richiami dalle lezioni precedenti

1.1 Insieme microcanonico

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

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

$$S = k_B ln\Omega(N,V,E) \tag{3}$$

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

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

1.2 Insieme canonico

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

$$P_\nu = \frac{e^{-\beta E_\nu}}{Q} \tag{6}$$

$$< E >= -\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta}\right)_{N,V} \tag{7}$$

$$A = -\frac{\ln Q}{\beta} \tag{8}$$

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

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

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).

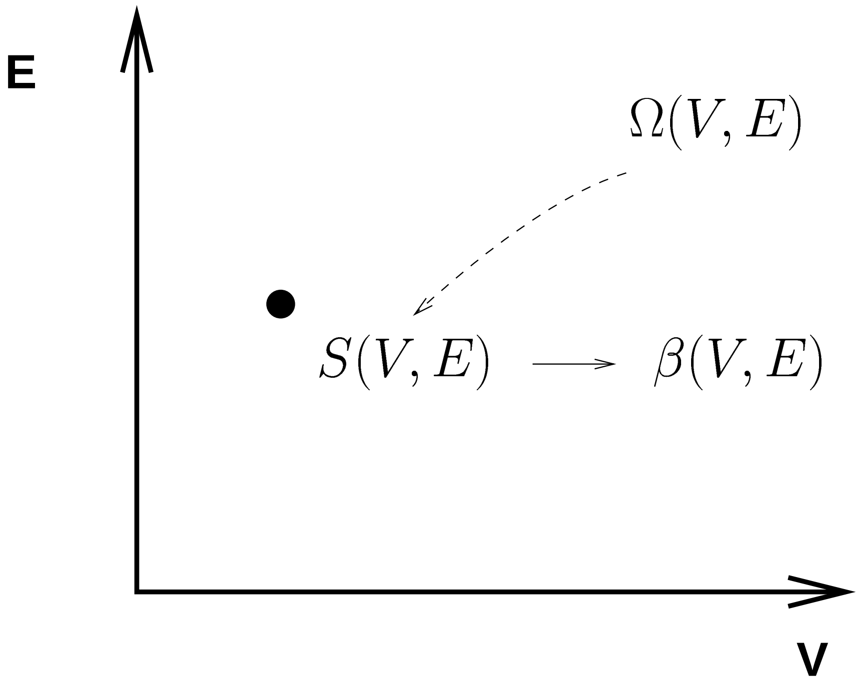

Figura 1: S dipende da (V, E) in quanto Ω dipende da (V, E)

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

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

$$E = E(S, V, N) \tag{10}$$

Dalla termodinamica conosciamo la relazione fondamentale

$$dE = TdS - pdV + \mu dN \tag{11}$$

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

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

$$
\begin{aligned}
p &= -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{N,S} \\
\mu &= \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{S,V}
\end{aligned}
$$

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.:

$$
\begin{aligned}
A &= E - TS \\
dA(T, V, N) &= -SdT - pdV + \mu dN
\end{aligned}
$$

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 quale[1]

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

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

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

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)

[1] vedi avanti

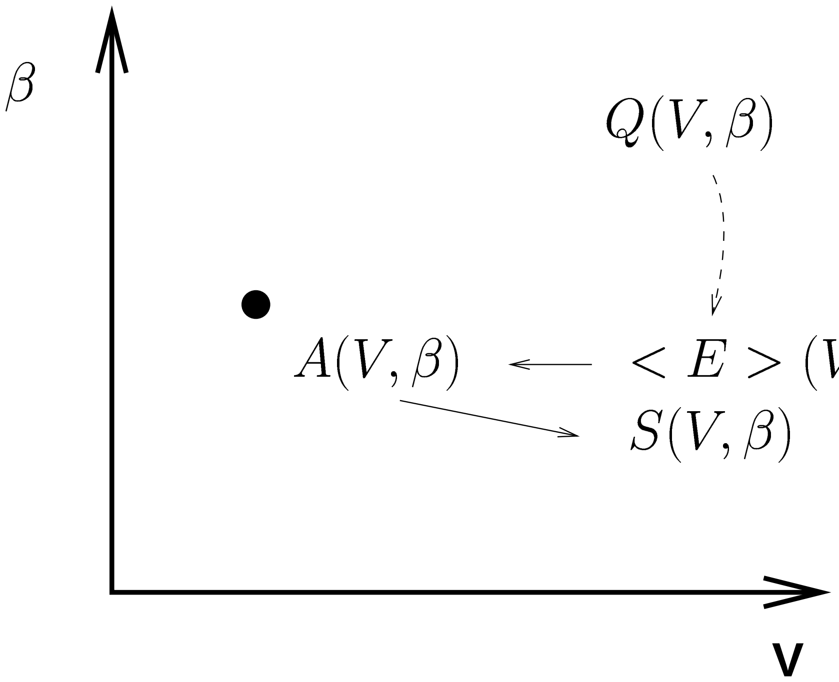

Figura 2: $A(V,\beta)$ dipende da $Q(V,\beta)$ attraverso $< E >$

2 Insiemi microcanonico e canonico: approfondimenti ed esempi

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

Infatti

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

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 $N \to \infty$ 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:

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

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 $\Omega \to d\Omega(E) = \bar{\Omega}(E)dE$, 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: $E^{macrosc} =< E >$.

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 $< E >$ è

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

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

$$< E^2 > - < E >^2 = \sum_\nu P_\nu E_\nu^2 - \left(\sum_\nu P_\nu E_\nu\right)^2$$

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

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

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

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

$$
<(\delta E)^2> = k_B T^2 C_V
$$

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:

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

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

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

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 $E =<E>$ 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:

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

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*:

$$\ln M! \approx M \ln M - M \qquad (M\ grande)$$

per cui

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

La temperatura (reciproca) è data quindi da

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

oppure

$$\begin{aligned} e^{\beta\varepsilon} &= \left(\frac{N}{m} - 1\right) \\ \frac{m}{N} &= \frac{1}{1 + e^{\beta\varepsilon}} \end{aligned}$$

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 $< E >$ (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

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

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

$$\begin{aligned} Q &= \sum_{\nu} e^{-\beta E_\nu} \\ &= \sum_{n_1, n_2, \ldots, n_N = 0;1} e^{-\beta(n_1\varepsilon + n_2\varepsilon + \ldots)} \\ &= \sum_{n_1, n_2, \ldots, n_N = 0;1} e^{-n_1\beta\varepsilon} e^{-n_2\beta\varepsilon} \ldots \end{aligned}$$

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

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

Quindi

$$\begin{aligned} -\beta A &= \ln\left(1 + e^{-\beta\varepsilon}\right)^N \\ &= N\ln\left(1 + e^{-\beta\varepsilon}\right) \end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned} < E > &= \left(\frac{\partial\left(-\beta A\right)}{\partial(-\beta)}\right)_{N,V} \\ &= N\frac{\varepsilon e^{-\beta\varepsilon}}{(1 + e^{-\beta\varepsilon})} \\ &= N\varepsilon\frac{1}{1 + e^{\beta\varepsilon}} \end{aligned}$$

lo stesso valore ottenuto dall'insieme microcanonico.