APPUNTI DALLE LEZIONI DI
ISTITUZIONI DI FISICA MATEMATICA

di Sandro Graffi

1 Teoria cinetica elementare

1.1 Gas perfetto

Si è soliti indicare col nome di gas perfetto il modello meccanico così definito: un agglomerato di N punti materiali (che possono rappresentare atomi o molecole, a seconda dei casi), di ugual massa m, posti in un contenitore di volume V, che non è restrittivo supporre cubico. Durante il loro moto gli N punti materiali in questione non si urtano fra loro; assumiamo poi che l'urto delle singole molecole con le pareti del contenitore sia perfettamente elastico.

> **Nota**: è sperimentalmente dimostrato che, se la temperatura è molto superiore a quella di condensazione, un gas reale molto rarefatto si comporta, con discreta approssimazione, come un gas perfetto.

Uno dei concetti fondamentali legati a questo modello è quello di pressione. Già nel 1738 D.Bernoulli ipotizzò che la pressione misurabile alle pareti del contenitore fosse dovuta all'urto contro le pareti stesse delle molecole in moto. Un primo studio sistematico del problema è datato 1854 ed è noto come **modello di Clausius-Krönig**. In questa schematizzazione si dividono le N molecole in 6 fasci distinti di $\frac{N}{6}$ molecole ciascuno. Si assume poi che ognuno di questi 6 fasci si muova perpendicolarmente ad una delle pareti del contenitore, contro la quale incide con urto totalmente elastico. Si suppone, inoltre, che la velocità di ogni singola molecola sia uguale e costante in modulo; denoteremo v il suo valore. Poichè l'urto è totalmente elastico vale il teorema di conservazione della quantità di moto e quindi ogni singola particella, in seguito all'urto, trasmette alla parete una quantità di moto pari a $\xi = 2mv$.

Calcoliamoci allora la pressione utilizzando la definizione della meccanica classica: pressione=forza per unità di superficie. Si avrà:

$$p := \frac{d\xi}{dt} \times \sharp\text{molecole che urtano l'unità di superficie nel tempo } dt$$

$$p = \frac{d\xi \frac{N}{6} v dt}{dtV} = 2mv\frac{N}{6}\frac{v}{V} = \frac{mNv^2}{3V} \Rightarrow pV = \frac{mNv^2}{3}.$$

D'altra parte sappiamo che l'energia cinetica U del sistema vale $U = \frac{1}{2}mNv^2$ e quindi

$$pV = \frac{2}{3}U$$

Definiamo ora la costante dei gas $R := Nk$ (con k costante di Boltzmann), ed identifichiamo la temperatura assoluta T con l'energia cinetica delle molecole attraverso la relazione

$$\frac{3}{2}kT := \frac{1}{2}mv^2 \Rightarrow T = \frac{2}{3}\frac{1}{2k}mv^2 = \frac{1}{3k}mv^2 \quad ,$$

Troviamo allora la formula

$$pV = RT$$

che è l'equazione di stato del gas perfetto o legge di Boyle, nota empiricamente fin dal seicento. Dunque questo modello meccanico rende conto di una legge termodinamica macroscopica ($pV = RT$) nota sperimentalmente. Esso è chiaramente irrealistico; tuttavia ha il merito di avere per la prima volta permesso una interpretazione dinamica del concetto empirico di temperatura assumendola proporzionale all'energia cinetica media (che qui coincide con l'energia cinetica di ogni singola molecola). Ripetiamo, però, che il modello ipotizzato è dinamicamente improponibile: non succederà mai che le N particelle all'interno del contenitore si comportino in quella particolarissima maniera.

1.2 La distribuzione di Maxwell

Nel 1860 James Clerk Maxwell (1831-1879) costruì un modello più realistico che è passato alla storia sotto il nome di **modello (o distribuzione) di Maxwell**. Si suppone di considerare il solito contenitore cubico di volume V riempito di un gas omogeneo formato da N molecole che si muovono liberamente in assenza di forze (cioè senza urtarsi fra di loro); si assume poi che l'urto con le pareti sia ancora elastico. Le velocità delle singole particelle sono arbitrarie e indipendenti dal tempo, come vuole la dinamica uniforme, dato che ci troviamo in assenza di forze. La velocità della i-esima particella sarà :

$$\vec{v}_\imath = (v_{\imath_1}, v_{\imath_2}, v_{\imath_3}) \in R^3 \Rightarrow (\vec{v}_1, \vec{v}_2, \dots, \vec{v}_N) \in R^{3N}$$

Il problema, così posto, sembra banale: basta assegnare $6N$ condizioni iniziali e poi integrare. Qui, però, nasce un problema insormontabile poichè in natura $N \cong 10^{23}$. Ne segue che ogni dato iniziale dovrebbe essere misurato con una precisione dell'ordine di 10^{23} cifre esatte. A tutt'oggi i più potenti calcolatori conosciuti riescono a seguire, per un tempo limitato, il moto di non più di 10^6 molecole. Maxwell (che non doveva preoccuparsi di calcolatori et similia) decise di affrontare il problema da un punto di vista probabilistico. Sia $\Omega \subseteq R^{3N}$; diciamo $P_\Omega^N(t)$ la probabilità che, al tempo t, per effetto del moto la N-upla delle velocità delle particelle appartenga ad Ω:

$$(\vec{v}_1, \vec{v}_2, \dots, \vec{v}_N) \in \Omega$$

Sappiamo che assegnare una legge di probabilità equivale ad assegnarne la distribuzione; conoscere una delle due significa conoscere anche l'altra. Spostiamo dunque il nostro problema nella ricerca di

$$f_N(\vec{v}_1, \vec{v}_2, \dots, \vec{v}_N, t) := \text{distribuzione di probabilità indotta da} P_\Omega^N(t)$$

Sappiamo che, per definizione

$$P_\Omega^N(t) = \int\limits_\Omega f_N(\vec{v}_1, \vec{v}_2, \dots, \vec{v}_N, t) dv_1 dv_2 \dots dv_N$$

e che

$$\int\limits_{R^{3N}} f_N(\vec{v}_1, \vec{v}_2, \ldots, \vec{v}_N, t) dv_1 dv_2 \ldots dv_N = 1 \qquad\qquad \forall t \in R$$

A questo punto richiamiamo le ipotesi del modello e vediamo quali conseguenze se ne traggono per l'impostazione probabilistica.

Ipotesi 1: le molecole non interagiscono. I moti sono allora tra loro indipendenti.La distribuzione congiunta si fattorizza nel prodotto delle distribuzioni individuali.

$$\Rightarrow f_N(\vec{v}_1, \vec{v}_2, \ldots, \vec{v}_N, t) = f_1(\vec{v}_1, t) f_2(\vec{v}_2, t) \ldots f_N(\vec{v}_N, t) = \prod_{\imath=1}^{N} f(\vec{v}_\imath, t)$$

Ipotesi 2: le molecole sono uguali fra loro, cioé hanno lo stesso peso e le stesse dimensioni. Questo implica:

$$f_1 = f_2 = \ldots = f_n \qquad ; \qquad f(\vec{v}_1, \vec{v}_2, \ldots, \vec{v}_N, t) = f(\vec{v}_1, t) \ldots f(\vec{v}_N, t)$$

Dunque le ipotesi dinamiche ci permettono di ricondurci alla ricerca della distribuzione di probabilità della velocità di una singola molecola.
Se $\Omega_1 \subseteq R^3$:

$$P_{\Omega_1}(t) = \int\limits_{\Omega_1} f(\vec{v}, t) dv \qquad \text{e} \qquad \int\limits_{R^3} f(\vec{v}, t) dv = 1$$

La meccanica Hamiltoniana ci dice che la nostra funzione $f(\vec{v}, t)$, essendo una funzione osservabile (cioè una funzione definita sullo spazio delle fasi[1])

[1]Lo spazio delle fasi è lo spazio formato da tutti i possibili valori delle posizioni e degli impulsi di un sistema meccanico; nel caso qui considerato gli impulsi p_i sono semplicemente mv_i, e lo spazio delle fasi è $\mathbb{R}^{2n}$.

una volta calcolata lungo i moti deve soddisfare l'equazione di Liouville[2]

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \{f, H\} = \frac{df}{dt} \tag{1}$$

Qui $H = \dfrac{\vec{p}^2}{2m}$ é l'hamiltoniana di una singola molecola, ricavata al solito da $\mathcal{L}= \frac{1}{2}m\vec{v}^2$, ponendo $\vec{p} = m\vec{v}$. Ricordiamo anche che H, essendo l'energia della molecola, è un integrale primo. Cerchiamo una distribuzione che sia d'equilibrio (o stazionaria) cioè una distribuzione che non subisca variazioni con lo scorrere del tempo. Questo significa porre $\Rightarrow f(\vec{v}, t) = f(\vec{v})$ e quindi l'equazione (1) diventa $\{f, H\} = 0$; in altre parole f stessa risulta un integrale primo del moto[3]. In questo caso i soli integrali primi del moto indipendenti sono H stessa ($H = \dfrac{1}{2}mv^2 = \dfrac{p^2}{2m}$) e il momento della quantità di moto $\vec{\mathcal{L}} = \vec{r} \wedge \vec{v}$. Quindi f dovrà essere funzione di H ed $\vec{\mathcal{L}}$. Tuttavia f deve dipendere solo da $\vec{v}$ e quindi non potrà dipendere da $\vec{\mathcal{L}}$ poiché $\mathcal{L}$ dipende anche da $\vec{r}$. Fatte queste considerazioni possiamo porre $f(\vec{v}) = f(v^2)$, in altre parole la $f(\vec{v})$ da noi cercata dovrà essere della forma $f(v_1^2 + v_2^2 + v_3^2)$.

Ipotesi 3: (**ipotesi di Maxwell**) Le componenti della velocità sono tra loro statisticamente indipendenti ed identicamente distribuite. Da ciò segue, come sopra:

$$f(v_1^2 + v_2^2 + v_3^2) = \phi(v_1^2)\phi(v_2^2)\phi(v_3^2) \tag{2}$$

Questa equazione, detta equazione funzionale di Maxwell, si risolve così:
Siano $x, y, z > 0$; $\lambda(u), \mu(u) > 0$ $\forall u$

[2]Se $f(x_1, \ldots, x_n; y_1, \ldots, y_n), g(x_1, \ldots, x_n; y_1, \ldots, y_n)$ sono due funzioni regolari da R^{2n} in $\mathbb{R}$, la loro *parentesi di Poisson* $\{f, g\}$ è definita nel modo seguente:

$$\{f, g\} = \sum_{k=1}^{n} \left[\frac{\partial f}{\partial x_k}\frac{\partial g}{\partial y_k} - \frac{\partial g}{\partial x_k}\frac{\partial f}{\partial y_k} \right]$$

[3]Una funzione f delle posizioni e delle velocità è un integrale primo per i moti generati da H se e solo se $\{f, H\} = 0$. Infatti:

Allora risolvere la (2) é equivalente a risolvere la seguente equazione :

$$\lambda(x+y+z) = \mu(x)\mu(y)\mu(z)$$

É immediato scrivere

$$\mu(x) = \alpha e^{-\beta(x)} \qquad ; \qquad \lambda(x) = \alpha^3 e^{-\beta(x)}$$

$$\Rightarrow f(v^2) = \alpha^3 e^{-\beta(v_1^2+v_2^2+v_3^2)}$$

Determiniamo ora il valore del parametro α. Utilizziamo la normalizzazione, cioé il fatto che $\int\limits_{R^3} f(v^2)d\vec{v} = 1$. Poiché $\int\limits_0^{+\infty} e^{\beta x^2}dx = \sqrt{\frac{\pi}{\beta}}$ otteniamo

$$\int\limits_{R^3} f(v^2)dv_1dv_2dv_3 = (\alpha\sqrt{\frac{\pi}{\beta}})^3 = 1 \Rightarrow \alpha\sqrt{\frac{\pi}{\beta}} = 1 \Rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{\beta}{\pi}}$$

Possiamo quindi concludere che :

$$\textbf{distribuzione di Maxwell} \;\; f(v) = (\frac{\beta}{\pi})^{\frac{3}{2}} e^{-\beta(v_1^2+v_2^2+v_3^2)}$$

Calcoliamo l'energia del sistema (U) e la pressione (p).

> **<u>Nota</u>**: il simbolo $< \xi >$ indica l'aspettazione matematica di ξ, cioé $E\xi =< \xi >$. Preferiamo utilizzare il simbolo $< \xi >$ invece di $E\xi$ perché piú consueto nella letteratura di meccanica statistica.

Sia $\xi = v^2$

$$U := \frac{m}{2}N < v^2 >= \frac{m}{2}N \int\limits_{R^3} (v_1^2+v_2^2+v_3^2) f(v^2)dv_1dv_2dv_3 =$$

$$= \frac{m}{2}(\frac{\beta}{\pi})^{\frac{3}{2}} \int\limits_{R^3} (v_1^2+v_2^2+v_3^2) e^{-\beta(v_1^2+v_2^2+v_3^2)}dv_1dv_2dv_3 =$$

$$=^{(1)} \frac{m}{2}(\frac{\beta}{\pi})^{\frac{3}{2}} \frac{d}{d\beta} \int\limits_{R^3} e^{-\beta(v_1^2+v_2^2+v_3^2)}dv_1dv_2dv_3 = -\frac{m}{2}N(\frac{\beta}{\pi})^{\frac{3}{2}}\frac{d}{d\beta}(\frac{\pi}{\beta})^{\frac{3}{2}} =$$

$$= \frac{m}{2}N(\frac{\beta}{\pi})^{\frac{3}{2}}\frac{3}{2}\pi^{\frac{3}{2}}\beta^{\frac{5}{2}} = \frac{3}{4}mN\beta^{-1} = \frac{m}{2}N\frac{3}{2}\beta^{-1} =^{(2)} N < \frac{m}{2}v^2 >$$

dove $< \frac{m}{2}v^2 >$ é l'energia cinetica media.

Nota: l'uguaglianza (1) è dovuta al fatto che l'integrale generalizzato

$$\int_{R^3} e^{-\beta x^2} dx$$

converge uniformemente $\forall \beta > 0$. L'uguaglianza (2) deriva dal fatto che $< v^2 >= \frac{3}{2}\beta^{-1}$

Sia p la pressione su una faccia qualunque.

$$p := 2\frac{N}{V} m \int_0^{+\infty} f(v_\imath) v_\imath^2 dv_\imath = \frac{2N}{V} < \frac{1}{2} m v_\imath^2 >$$

$$\Rightarrow < \frac{1}{2} m v_\imath^2 >= \frac{1}{3} < \frac{1}{2} m v^2 >$$

(Infatti, supponendo per semplicità che le molecole incidano ortogonalmente sulla parete, poiché la pressione è la forza F sull' unitaà di superficie Σ, avremo sulla faccia i

$$p_i = \frac{F_i}{\Sigma} = \frac{2mv_i}{\Sigma dt} = \frac{2mv_i l}{V dt} = \frac{2mv_i^2}{V}$$

Pertanto

$$p = \frac{2N}{3V} < \frac{1}{2} m v^2 > \Rightarrow pV = \frac{2N}{3} < \frac{1}{2} m v^2 >= \frac{2}{3} U$$

Definiamo dunque la temperatura T tramite la seguente relazione:

$$\frac{3}{2} kT :=< \frac{m}{2} v^2 > \qquad \text{con } k = \text{costante di Bolzmann}$$

$$\Rightarrow U = \frac{3}{2} NkT$$

Nota:: anche in questo modello la temperatura viene definita come energia cinetica media.

A questo punto, definendo $R := Nk$ ritroviamo l'equazione del gas perfetto $pV = RT$. Ricaviamo infine il valore di β. Si ha:

$$\frac{3}{2} kT =< \frac{1}{2} m v^2 >= \frac{1}{2} m \frac{3}{2} \beta^{-1} \Rightarrow \beta = \frac{m}{2kT}$$

La normalizzazione $\frac{3}{2}kT =< \frac{1}{2}mv^2 >$ equivale a dire che

$$\frac{kT}{2} =< \frac{1}{2}mv_x^2 >=< \frac{1}{2}mv_y^2 >=< \frac{1}{2}mv_z^2 >$$

cioé che ogni componente indipendente della media dell'energia cinetica contribuisce allo stesso modo alla definizione statistica di temperatura. Poi: $\beta = \frac{m}{2kT}$ e quindi si ottiene la distribuzione di Maxwell normalizzata:

$$f(\vec{v}, T) = (\frac{m}{2\pi kT})^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m}{2kT}v^2}$$

Nota: la posizione $\frac{3}{2}kT :=< \frac{m}{2}v^2 >$ equivale a dire che

$$< \frac{1}{2}mv_1^2 >=< \frac{1}{2}mv_2^2 >=< \frac{1}{2}mv_3^2 >= \frac{kT}{2}$$

Questa formula è un esempio particolare di un' affermazione generale nota come il **principio dell'equipartizione dell'energia**. Esso afferma : ogni grado di libertà del sistema, che contribuisce all'energia totale con un termine quadratico o nelle velocità o negli impulsi, possiede un'energia media pari a $\frac{1}{2}kT$ (in quel grado di libertà).

2 Termodinamica del gas perfetto

Affrontiamo ora un nuovo problema: "ricavare" la termodinamica partendo dalle nozioni fin qui acquisite nello studio del gas perfetto. Sappiamo che la densità spaziale delle molecole nel volume V é uniforme: detta d tale densità, si puó scrivere $d := \frac{N}{V}$. A questo punto possiamo ottenere la distribuzione di probabilità ρ . Detta x la posizione e v la velocità ottengo $\rho(x,v) = df(v,T) = \frac{N}{V}f(v,T)$ dove $f(v,T)$ é la distribuzione di probabilità di Maxwell. Fissiamo una volta per tutte N (possiamo figurarci che questo sia confrontabile col numero di Avogadro, cioé circa 10^{23}). La distribuzione, a questo punto, dipende solamente da due grandezze macroscopiche: V volume e T temperatura. Quindi fissata una coppia V,T rimane fissato uno "stato" del sistema.

$$\Rightarrow \rho(x,v) = \rho_{V,T}(v)$$

In questa visione le variabili V e T vengono chiamate "variabili di stato" ed ogni quantità di interesse fisico dipendente dai parametri é detta una "funzione di stato": la si calcola, infatti, prendendo la media sulla distribuzione e il risultato dipenderà solo da V e T.
Esempio:

$$p = \frac{2N}{3V} < \frac{1}{2}mv^2 >= \frac{2}{3}\frac{N}{V}\frac{3}{2}kT = \frac{RT}{V}$$

Dunque il metodo statistico di definire le grandezze macroscopiche come media sulla distribuzione microscopica mostra direttamente che le grandezze macroscopiche fin qui definite sono funzioni di stato.

Ricordiamoci ora la termodinamica.
Per prima cosa assumiamo, facendo un atto di fede, che il modello di gas perfetto sin qui studiato sia un caso particolare di fluido semplice (senza sapere con precisione cosa sia un fluido, ci limiteremo ad assumere la nozione intuitiva). Il 1° principio della termodinamica afferma che esiste una funzione

di stato $U = U(V, T)$, detta energia interna, tale che rimane soddisfatta la seguente legge di conservazione:

$$\delta Q = pdV + dU = dL + dU$$

dove il simbolo Q indica il calore. In parole: il calore fornito vale il lavoro meccanico compiuto dal fluido sommato all'aumento della sua energia interna. In primis notiamo l'uso, già fatto anche precedentemente,del differenziale "storto" per il calore. Questo simbolo sta ad indicare che il differenziale δQ sopra esposto non é una $1-$forma differenziale esatta. La dimostrazione di questo é, nel caso del gas perfetto, ovvia; basta applicare il teorema di Schwartz:

$$\delta Q = pdV + dU = \frac{RT}{V}dV + \frac{3}{2}RdT$$
$$\frac{\partial Q_V}{\partial T} = \frac{R}{V} \neq \frac{\partial Q_T}{\partial V} = 0$$

Ma cos'é il calore? Ogni definizione puramente macroscopica di calore rimane assai oscura e tautologica, e lo stesso si puó dire per l'energia interna. Merito della meccanica statistica é quello di definire calore ed energia interna in termini meccanici chiari. Applicando l'impostazione statistica il $1°$ principio della termodinamica diviene una definizione :

$$\delta Q = pdV + dU = pdV + \frac{\partial U}{\partial V}dV + \frac{\partial U}{\partial T}dT = (p + \frac{\partial U}{\partial V})dV + (\frac{\partial U}{\partial T})dT$$

Abbiamo, quindi, definito il calore Q ponendo l'attenzione sul fatto che l'energia interna altro non é se non una funzione di stato e proprio quella funzione di stato $U = U(V, T)$ che noi conosciamo dallo studio del gas perfetto. É importante notare il grande passo in avanti fatto rispetto alla termodinamica classica.

<u>Termodinamica</u>: si postula l'esistenza di una entità misteriosa, l'energia interna, che gode di proprietà particolari.

<u>Meccanica statistica</u>: si definiscono queste proprietà attraverso l'introduzione delle funzioni di stato e si "costruisce" l'energia interna. Il **secondo**

principio della termodinamica é classicamente presentato sotto diverse formulazioni. Nella sua formulazione piú semplice sembra quasi banale: non succederà mai che il calore si sposti, naturalmente, da un corpo piú freddo ad uno piú caldo. Affrontiamolo, peró, nella sua formulazione piú "oscura" ma matematicamente piú interessante.

2° **principio,** 1^a **parte** : T é un fattore integrante per il calore, cioé

$$dS := \frac{1}{T}\delta Q = \frac{pdV + dU}{T}$$

é un differenziale esatto.

> **<u>Nota</u>**: ci troviamo di fronte ad una quantità S detta entropia, la cui definizione macroscopica é, se possibile, ancora piú oscura di quella del calore.

2° **principio,** 2^a **parte**: S è una funzione di stato che non decresce mai su una qualsivoglia trasformazione reversibile.
Altro merito della meccanica statistica é, come nel caso del calore, il definire, in maniera inequivocabile, questa nuova grandezza di cui vedremo in seguito l'interpretazione statistica. Ebbene, accettando la definizione statistica, il secondo principio diviene un
Teorema. *Sia:*

$$dS := \frac{1}{T}\delta Q = \frac{R}{V}dV + \frac{3}{2}R\frac{dT}{T} = R(\frac{dV}{V} + \frac{3}{2}\frac{dT}{T})$$

Allora dS è un differenziale esatto e S è una funzione di stato che non decresce mai su una qualsivoglia trasformazione reversibile.
La dimostrazione è molto semplice, infatti le derivate incrociate sono uguali e quindi il differenziale è esatto. Calcoliamoci S cioé il potenziale di dS. Si ha immediatamente:

$$S = R\log(VT^{\frac{3}{2}}) + \text{costante}$$

Per completare la dimostrazione è necessario mettere in evidenza cosa vogliamo dire parlando di trasformazione reversibile. In termodinamica si è soliti definire trasformazione reversibile una qualsivoglia successione di stati di equilibrio di un dato sistema. Non è difficile accorgersi della vaghezza di questa definizione e della sua evidente contraddittorietà. L'idea intuitiva è di cambiare di quantità minutissime V e T (ricordiamoci che ci troviamo sempre nel modello gas perfetto) rimanendo in condizioni stabili cioè senza considerare queste come variazioni che avvengono allo scorrere del tempo. Più precisamente: si ammette che i tempi di rilassamento all'equilibrio nel caso di processi non statici provocati dalla variazione dei parametri siano cosìpiccoli da poterli sempre trascurare, ed assumere il sistema sempre in equilibrio. Matematicamente, poichè V e T sono parametri che definiscono lo stato di equilibrio macroscopico, una trasformazione altro non è se non una curva $(V,T) = (V(\eta), T(\eta))$ nello spazio (V,T) (qui η è il parametro della curva). È vero anche che, essendo V e T volume e temperatura, è difficile immaginare delle loro variazioni una volta che si è fissato il tempo ed è per questo che si è soliti far uso della locuzione di cui sopra (successione di stati di equilibrio). Si chiede, inoltre, che sul piano (T,V) la curva sia sempre iniettiva (fissato T deve esserci equilibrio per un solo valore di V e viceversa). Questa richiesta è dovuta al fatto che vogliamo escludere a priori quelle trasformazioni che ammettono transizioni di fase (concetto da assumersi qui come intuitivo; lo definiremo in seguito). L'annullamento delle derivate della curva, cioè i possibili punti di non iniettività, corrispondono al caso particolare delle isoterme e delle isocore. Quindi $\lg(V) + \lg(T^{\frac{3}{2}}) = \lg(VT^{\frac{3}{2}})$ è sempre non decrescente sulle trasformazioni reversibili. Questo prova il teorema.

> **Osservazione**: La definizione $\delta Q = pdV + dU$ con $U = \dfrac{3}{2}RT$ permette anche di calcolare il calore specifico a pressione costante ed il calore specifico a volume costante. Ricordiamo che il calore specifico $c := \frac{dQ}{dT}$ è la quantità di calore necessaria per alzare di

un grado (Kelvin) la temperatura del corpo, in questo caso del gas.

Volume costante:

$$V = \text{costante} \Rightarrow dV = 0$$

quindi

$$C_V = \frac{dU}{dT} = \frac{3}{2}R$$

Pressione costante:
Dato che $pV = RT$ si ha $pdV = RdT$ e quindi

$$C_P = \frac{d}{dT}(pdV) + \frac{dU}{dT} = R + \frac{3}{2}R = \frac{5}{2}R$$

Abbiamo cosìricavato l'identità $\frac{3}{5}C_p = C_V$ che è la relazione fra i calori specifici che conoscevamo già dalla termodinamica.

2.1 Limite termodinamico

Chiediamoci come questi risultati dipendono da N. Dire che in un gas ci sono $N = 10^{23}$ particelle non è molto più significativo di dire che ce ne sono 10^{25} o 10^{21}. Quello che in realtà interessa è provare affermazioni valide uniformemente su N anche arbitrariamente grandi; cioè ci riconduce in maniera naturale a considerare il limite per $N \to +\infty$. Affermazioni valide in tale limite lo saranno infatti uniformemente su N grande a piacere. Imponendo i requisiti fisici naturali quando $V \to +\infty$, $N \to +\infty$, che sono $\frac{N}{V} \to$ costante (densità costante) e $\frac{U}{V} \to$ costante (densità di energia costante) otteniamo la definizione di limite termodinamico. Cosa succede al gas perfetto nel limite termodinamico ? La distribuzione di probabilità delle velocità non cambierà (dobbiamo solo definire una "misura" su R^N per $N \to +\infty$). Dimostriamo invece che la distribuzione uniforme delle posizioni tende alla distribuzione di Poisson. Infatti sia $fracNV \to \lambda > 0$. La distribuzione uniforme delle particelle è significa che la posizione di ciascuna di esse è, indipendentemente dalle altre, una variabile aleatoria uniformemente distribuita su V. Ciò signiifica come sappiamo che la probabilità che la molecola si trovi in qualsiasi $Q \subset V$ misurabile vale la misura di Lebesgue di Q. Probabilità = misura di Lebesgue. Dunque possiamo porre $X = U$, $\Omega_N = X^{[1,N]}$. Dato $Q \subseteq V$ si ha $p(Q) = \mathrm{Vol}(Q)\frac{1}{V}$. Dunque in Ω_N ci sarà la distribuzione di probabilità definita dalla misura (probabilità) prodotto P_N, definita al solito sui cilindri. Definiamo il cilindro

$$C_{\imath_1,\ldots,\imath_k} = \{\omega \in \Omega_N \mid \omega_{i_l} \in Q : 1 \leq l \leq k, \omega_j \notin Q : j \neq i_1, \ldots, i_k\}$$

(k particelle sono in Q, le altre no). Allora

$$P_N(C\imath_1, \ldots, \imath_k) = \left(\frac{\mathrm{Vol}(Q)}{V}\right)^k \left(1 - \frac{\mathrm{Vol}(Q)}{V}\right)^{N-k}$$

Sia $\nu_N^{(Q)}(\omega) = \sharp$particelle della configurazione ω che stanno in Q . Quindi

$$\{\omega \mid \nu_N^{(Q)}(\omega) = k\} = \bigcup C\imath_1, \ldots, \imath_k$$

Questi cilindri sono $\binom{n}{k}$ e sono disgiunti. La probabilità dell'evento è distribuita binomialmente con p (probabilità di successo)

$$p = p(Q) = \frac{\mathrm{Vol}(Q)}{V} = \frac{N\mathrm{Vol}(Q)}{NV} = \frac{1}{N}\lambda\,\mathrm{Vol}Q$$

Quindi per il teorema limite di Poisson possiamo affermare che nel limite termodinamico il numero di particelle presenti in un dato $Q \subseteq V$ non è altro che una distribuzione di probabilità poissoniana con parametro $\lambda\,\mathrm{Vol}Q$ (=densità per volume=n numero specifico di particelle)

$$P_N(\{\omega \mid \nu_N^{(Q)} = k\}) \to \frac{(\lambda\,\mathrm{Vol}(Q))^k}{k!}e^{-\lambda\,\mathrm{Vol}(Q)}$$

2.2 Tendenza all'equilibrio

Fin qui abbiamo considerato un gas perfetto monoatomico. Cosa succederà in casi più generali ? Anche limitandoci allo studio di fluidi semplici come i gas (si noti: semplici ma non più perfetti) non possiamo trascurare il fatto che le molecole possono interagire fra loro. Le domande che sorgono spontanee sono tre.

> Domanda 1: Sarà ancora possibile ottenere una descrizione statistica dello stato macroscopico di equilibrio che permette di ricavare la termodinamica?
> Domanda 2: Il sistema raggiungerà l'equilibrio ? Quali proprietà dovranno avere i moti affinché lo stato di equilibrio esista ed ammetta la descrizione statistica ?
> Domanda 3: Quale "meccanismo concreto" si deve usare perchè ci sia una tendenza irreversibile all'equilibrio ? È possibile determinare quantitativamente questa tendenza ?

Le risposte a tutte e tre questi quesiti sono state sostanzialmente ottenute da Ludwig Boltzmann negli anni che vanno dal 1868 al 1886. Il primo quesito è risolto dalla teoria degli insiemi statistici (1884) attribuita, in seguito, quasi interamente a Gibbs (1903) il cui contributo originale si limitò invece all'introduzione dell'insieme gran canonico. La risposta al secondo quesito sta nell'introduzione e nella verifica del concetto di ergodicità di un sistema dinamico e giustifica le ipotesi della risposta al primo. La risposta al terzo, molto controversa all'epoca (e gli echi sono ancora vivi oggi), è racchiusa nella famosa equazione integro- differenziale di Boltzmann che è la base della moderna teoria del trasporto. Faremo ora un breve cenno sull'equazione di Boltzmann e sulla sua conseguenza concettuale più importante, la tendenza irreversibile all'equilibrio espressa matematicamente dal teorema H. Ci occuperemo poi più in dettaglio del punto 1: come ricavare la termodinamica su basi statistiche generalizzando la costruzione di Maxwell valida per il gas perfetto.

2.3 Cenni sull'equazione di Boltzmann e sul teorema H

Il modello di gas introdotto da Boltzmann prende il nome di "gas di sfere dure". Esso consiste nell'assumere che le molecole siano assimilabili a sfere rigide di raggio R che possono collidere elasticamente fra di loro. Ciò implica che se due molecole di velocità $\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2$ collidono e dopo l'urto assumono le velocità $\mathbf{v}_1', \mathbf{v}_2'$, allora

$$\mathbf{v}_1 + \mathbf{v}_2 = \mathbf{v}_1' + \mathbf{v}_2', \quad \mathbf{v}_1^2 + \mathbf{v}_2^2 = (\mathbf{v}_1')^2 + (\mathbf{v}_2')^2$$

Gli urti elastici rappresentano la sola forma di interazione fra le molecole, che si muovono così liberamente fra una collisione e l'altra.[4] Sia $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ la distribuzione di probabilità di posizione e velocità di una singola molecola all'istante t (consideriamo qui il caso generale di un gas non omogeneo). Ammmettiamo che su ogni molecola agisca anche una forza esterna $\mathbf{F}$, la medesima per ogni molecola, e detta pertanto forza di massa (ad esempio, il peso). Allora f soddisfa *l'equazione di Boltzmann* (detta anche *equazione del trasporto*)

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \langle \mathbf{v}_1, \nabla_{\mathbf{r}} \rangle f + \langle \mathbf{F}/m, \nabla_{\mathbf{v}_1} \rangle f = \frac{R^2}{4} \int_{\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3} [f_1 f_2 - f_1' f_2'] \, d\mathbf{v}_1' \, d\mathbf{v}_2' \qquad (3)$$

Spiegazione delle notazioni:

- $f_1 := f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1, t)$, $f_2 := f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_2, t)$, $f_1' := f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1', t)$, $f_2' := f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_2', t)$;
- $\langle \mathbf{v}_1, \nabla_{\mathbf{v}_1} \rangle f := v_{1x} \dfrac{\partial f}{\partial v_{1x}} + v_{1y} \dfrac{\partial f}{\partial v_{1y}} + v_{1z} \dfrac{\partial f}{\partial v_{1z}}$,
  $\langle \mathbf{F}, \nabla_{\mathbf{r}} \rangle f := F_x \dfrac{\partial f}{\partial x} + F_y \dfrac{\partial f}{\partial y} + F_z \dfrac{\partial f}{\partial z}$;

[4] Una formulazione del tutto equivalente si ottiene dicendo che il gas è composto da molecole puntiformi sottoposte all'azione di una forza nulla per distanze reciproche superiori a $2R$, e repulsiva con intensità infinita quando esse raggiungono la distanza reciproca $2R$.

- Usando la conservazione dell'energia e quella della quantità di moto si elimina la dipendenza da $\mathbf{v}_2$ all'interno dell'integrale nel secondo membro di modo che l'incognita è in effetti la distribuzione $f(\mathbf{r},\mathbf{v},t)$ (dove si scrive $\mathbf{v}_1$ al posto di $\mathbf{v}$).

La conseguenza concettuale più importante dell'equazione di Boltzmann è, come si diceva, la seguente:
Teorema H (di Boltzmann)
Sia :
$$H_f(t) = -\int_{\mathbb{R}^3\times\mathbb{R}^3} f(\mathbf{r},\mathbf{v},t)\ln f(\mathbf{r},\mathbf{v},t)\,d\mathbf{r}\,d\mathbf{v} \tag{4}$$
dove:
$$f(\mathbf{r},\mathbf{v},t) \le 0, \qquad \int_{\mathbb{R}^3\times\mathbb{R}^3} f(\mathbf{r},\mathbf{v},t)\,d\mathbf{r}\,d\mathbf{v} = 1$$
Allora se $f(\mathbf{r},\mathbf{v},t)$ è soluzione dell'equazione di Boltzmann $\forall t \ge 0$ $H_f(t)$ esiste, è limitata e non decresce mai, cioè $\dfrac{H_f(t)}{dt} \ge 0$.
Poichè $H(t)$ è monotona e limitata, tenderà ad un limite per $t \to \infty$, e questo limite sarà il massimo assoluto di $H(t)$. La monotonia di H sulle soluzioni dell'equazione di Boltzmann implica la tendenza all'equilibrio:
Corollario. *Sia $f(\mathbf{r},\mathbf{v},t)$ soluzione dell'equazione di Boltzmann. Allora $\lim_{t\to+\infty} f(\mathbf{r},\mathbf{v},t) := \overline{f}(\mathbf{r},\mathbf{v})$ esiste, e $\overline{f}(\mathbf{r},\mathbf{v})$ coincide con la distribuzione di Maxwell.*

3 Insiemi statistici (Boltzmann, 1884)

3.1 Stati microscopico e stato macroscopici

Sia dato il sistema meccanico costituito da N punti materiali di R^3 di ugual massa che interagiscono tramite potenziali regolari (detti anche molecole o particelle). Supponiamo che questi potenziali dipendano unicamente dalle distanze reciproche delle molecole. Supponiamo, inoltre, che le interazioni fra tre o più molecole siano trascurabili, cioè supponiamo che le interazioni rilevanti avvengano solo fra coppie di particelle. Il sistema sia racchiuso in un volume V con pareti perfettamente elastiche. Denotiamo $(x_1, \ldots, x_N)$ le posizioni, $(v_1, \ldots, v_N)$ le velocità, $\Phi = \sum\limits_{i<j} \Phi(x_i, x_j)$ l'energia potenziale, $H = \frac{1}{2}m(v_1^2, \ldots, v_N^2) + \Phi = \frac{1}{2m}(p_1^2, \ldots, p_N^2) + \Phi$ l'energia totale, dove $p_1, \ldots, p_N$ sono gli impulsi hamiltoniani ($p_k = mv_k$). Usiamo la definizione hamiltoniana (x, p). Sia $X = R^{3N} \times V^N$ lo spazio delle fasi (si noti che $v_k \in R^3, x_k \in R^3 \forall k$. Non denotiamo qui per semplicità i vettori con la freccetta o in grassetto).

3.1.1 Definizione

Si definisce **Stato microscopico** del sistema all'istante t una qualsiasi collezione di funzioni

$$(p_1(t), \ldots, p_N(t), x_1(t), \ldots, x_n(t)) \in X$$

Esse rappresentano l'evoluzione al tempo t di un qualunque dato iniziale $(p_1, \ldots, p_N, x_1, \ldots, x_N) \in X$, detto stato iniziale. Al trascorrere del tempo la dinamica farà si che gli stati microscopici esplorino lo spazio delle fasi.

3.1.2 Definizione

Si definisce **Stato macroscopico** del sistema al tempo t una distribuzione di probabilità $f_t(p, x)$ su X. Sia $\Delta \subseteq X$ allora

$$\int\limits_{\Delta} f_t(p, x) dp dx = \text{probabilità che, all'istante t, } (p, x) \in \Delta$$

3.1.3 Definizione

Si definisce **Stato macroscopico di equilibrio** (stato macroscopico stazionario) una distribuzione di probabilità stazionaria (cioè indipendente dal tempo) $f(p, x)$

$$\int_{\Delta} f(p,x)dpdx = \text{probabilità che } \ (p,x) \in \Delta$$

> **Nota**: La distribuzione di probabilità $f_t(p, x)$ ci dice come lo stato macroscopico é "distribuito" su tutti gli stati microscopici possibili, che sono tutti e solo i punti dello spazio delle fasi X. Nel caso particolare della distribuzione stazionaria $f(p, x)$ non si intende dire che le particelle sono ferme ma che, dato un certo $\Delta \subseteq X$, in ogni istante entrano in Δ tante particelle quante ne escono.

3.1.4 Definizione

Una famiglia $\mathcal{E}$ di stati macroscopici stazionari dipendente da un numero finito di parametri di dice **Insieme statistico**.

> **Nota**: Di solito i parametri sono le grandezze macroscopiche associate al sistema, come il volume V e il numero di particelle N.

Dato $\mu \in \mathcal{E}$ (μ stato macroscopico stazionario) possiamo dare le definizioni statistiche delle grandezze macroscopiche tramite il valor medio delle loro controparti microscopiche calcolate sulla distribuzione μ. Sia sempre $X = R^{3N}\text{x}V^N$ e si ricordi che $\int_X \mu(p,x) = 1$.

3.1.5 Definizioni

a) <u>Energia interna</u> $U(\mu) := \int_X H(p,x)d\mu(p,x)$

b) **Energia cinetica** $K(\mu) := \int\limits_X (\frac{1}{2m}\sum_{\imath=1}^{N} p_\imath^2)d\mu(p,x)$

c) **Pressione** $p(\mu) = \int\limits_X \pi(p,x)d\mu(p,x)$

dove $\pi(p,x)$ = variazione di impulso per unità di tempo e superficie sullo stato microscopico (p,x) per effetto delle collisioni con le pareti.

d) **Volume**$= V$ indipendente da μ

e) **Temperatura assoluta** $T = \frac{2}{3}K(\mu)$

Il problema ora è, come sopra, senza integrare le equazioni del moto, trovare gli insiemi statistici per cui valgono i principi della termodinamica. Poichè sappiamo già che U è una funzione di stato (per costruzione) dobbiamo trovare quegli insiemi statistici per i quali $\dfrac{dU + pdV}{T}$ é un differenziale esatto ($2°$ principio) così da poter definire il $1°$ principio della termodinamica

$$\delta Q = dU + pdV$$

Gli insiemi naturali sono tre:

il **microcanonico**, il **canonico** e il **grancanonico**.

3.2 L'insieme microcanonico

Supponiamo che tutti gli stati microscopici abbiano la stessa energia W, consideriamo cioé tutti gli stati microscopici $(p_1,\ldots,p_N,x_1,\ldots,x_N)$ per cui, fissato W, si ha $E(p_1,\ldots,p_N,x_1,\ldots,x_N) = W$. Essi formano una ipersuperficie di codimensione 1 in X. Questo succederà se abbiamo modo di ritenere che il nostro sistema sia meccanicamente e termicamente isolato, allora l'energia meccanica si conserva. Altrimenti dovremo tener conto di moti che si svolgono ad energie differenti. Sia Σ_W la superficie ad energia costante sopra definita:

$$\Sigma_W := \{(p,x) \in X \mid E(p,x) = W\}$$

Supponiamo, senza ridurre la significatività, che Σ_W sia un compatto.
L'insieme microcanonico é allora definito dalla seguente distribuzione :

$$\rho_{W,V} = \rho_W(p,x) = \begin{cases} \dfrac{1}{\mu(\Sigma_W)} & \text{se}\,(p,x) \in \Sigma_W \\ 0 & \text{altrimenti} \end{cases} \tag{5}$$

dove $\mu(\Sigma_W)$ é la misura di Σ_W (area di Σ_W).

3.2.1 Osservazioni

a) Ci sono due parametri W e V. Al loro variare otteniamo i diversi stati macroscopici che constituiscono l'insieme.
b) Ogni stato macroscopico dell'insieme microcanonico è distribuito uniformemente sugli stati microscopici: ciascuno stato microscopico ha la medesima probabilità di qualsiasi altro. Questa ipotesi è del tutto naturale dal punto di vista fisico, perchè a priori niente privilegia uno stato microscopico rispetto ad un altro.
c) Giustificare dinamicamente l'insieme microcanonico significa controllare che le traiettorie verificano l'ipotesi ergodica (condizione di ergodicità) alla quale accenneremo dopo alcune digressioni matematiche.

3.2.2 Prima digressione matematica: la serie di Fourier

Sia $f : \mathbb{R} \to \mathbb{R}$ periodica di periodo 2π: $f(x+2\pi) = f(x)$. Poiché $\mathbb{R}/\text{mod}2\pi = S^1 = T^1$ (S^1 la circonferenza, che coincide con il toro unidimensionale T^1) useremo d'ora in poi la notazione $f : T^1 \to \mathbb{R}$ per denotare una funzione periodica di periodo 2π.
Esempio Le funzioni e^{inx} sono periodiche di periodo 2π. e^{inx} si chiama *armonica di ordine* n per ragioni che vedremo. Per la formula di Eulero parte reale e parte immaginaria dell'armonica di ordine n sono i *polinomi trigonometrici* $\cos nx = \cos^n x + \ldots$,$\sin nx = \sin^n x + \ldots$

Il teorema di Fourier afferma essenzialmente ogni funzione periodica è combinazione lineare (infinita) delle armoniche e^{inx} purché abbia un minimo di regolarità.

Teorema

Sia $f \in C^2(T^1)$. *Si definiscano i* coefficienti di Fourier *nel modo seguente*

$$\hat{f}_n := \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} f(x) e^{-inx} \, dx \quad n \in \mathbb{Z} \tag{6}$$

Allora si ha:

1. $$f(x) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \hat{f}_n e^{inx} \tag{7}$$

   dove la convergenza della serie è uniforme rispetto a $x \in \mathbb{T}^1$.

2. *Nell'ulteriore ipotesi* $f \in C^\infty(T^1)$, $\forall, p \in \mathbb{N}$ *esiste* $C_p > 0$ *tale che*

   $$|\hat{f}_n| \leq \frac{C_p}{1 + |n|^p} \tag{8}$$

Dimostrazione. Ci limitiamo a dimostrare la seconda affermazione. Integriamo per parti la (6), prendendo e^{-inx} come fattor finito. Si ha:

$$\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} f(x) e^{-inx} \, dx = i \left[\frac{e^{-inx}}{2\pi n} \right]_0^{2\pi} - i \frac{1}{2\pi n} \int_0^{2\pi} f(x) e^{-inx} \, dx =$$
$$-i \frac{1}{2\pi n} \int_0^{2\pi} f(x) e^{-inx} \, dx$$

poiché il primo termine si annulla essendo $e^{in2\pi} = 1 = e^{i0}$. Pertanto:

$$|\hat{f}_n| \leq C_1 \frac{1}{|n|}, \quad C_1 := \frac{1}{2\pi}$$

Iteriamo ora il ragionamento. Poiché il fattor finito è sempre nullo agli estremi, si avrà:

$$\hat{f}_n = \frac{(-i)^2}{2\pi} \int_0^{2\pi} f(x) e^{-inx} \, dx = (-i)^2 = \frac{1}{(2\pi n)^2} \int_0^{2\pi} f(x) e^{-inx} \, dx$$

e iterando p volte:

$$\hat{f}_n = \frac{(-i)^p}{(2\pi n)^p} \int_0^{2\pi} f(x) e^{-inx}\, dx$$

da cui:

$$|\hat{f}_n| \leq C_p |n|^{-p}, \quad C_p := \frac{1}{(2\pi)^p}$$

. **Osservazioni**

1. La stima (8) implica che la serie (7) è derivabile termine a termine quante volte si vuole, e si ha:

$$f^{(k)}(x) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} (in)^k \hat{f}_n e^{inx}$$

2. Se f ha valori reali la (6) dà subito $\overline{\hat{f}}_n = \hat{f}_{-n}, n \in \mathbb{Z}$. Questo permette, separando parte reale e parte immaginaria, di scrivere la serie di Fourier in *forma trigonometrica*

3. Nelle ipotesi precedenti si ha:

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \cos nx + \sum_{n=0}^{\infty} b_n \sin nx \tag{9}$$

   dove:

$$a_n := \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} f(x) \cos nx\, dx, \quad b_n := \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} f(x) \sin nx\, dx \tag{10}$$

4. In particolare: $a_0 = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} f(x)\, dx$, $b_0 = 0$. Se f è pari, $b_n = 0\ \forall\, n$, $f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \cos nx$ (serie di soli coseni). Se f è dispari, $a_n = 0\ \forall\, n$, $f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} b_n \sin nx$ (serie di soli seni).

5. Verifichiamo la (**??**). Poichè $\hat{f}_n = a_n + ib_n$, $\forall\, n \in \mathbb{N}$ si ha

$$\hat{f}_n e^{inx} + \hat{f}_{-n} e^{-inx} = 2\mathrm{Re}[\hat{f}_n e^{inx}] = a_n \cos nx + b_n \sin nx$$
$$\Longrightarrow \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \hat{f}_n e^{inx} = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \cos nx + \sum_{n=0}^{\infty} b_n \sin nx$$

6. Sia $T>0$, e sia la funzione f periodica di periodo T: $f(x+T)=f(x)$, $\forall x\in\mathbb{R}$. Sia $\nu:=\dfrac{1}{T}$ (frequenza), e sia $\omega=2\pi\nu$ (pulsazione). Allora le formule (7,??) diventano

$$f(x)=\sum_{n=-\infty}^{+\infty}\hat{f}_n e^{in\omega x}$$

$$\hat{f}_n=\frac{1}{T}\int_0^T f(x)e^{in\omega x}\,dx$$

Basta all'uopo operare il cambiamento di variabile $x\to\dfrac{2\pi}{T}x$.

7. Si ha banalmente:

$$\frac{1}{T}\int_0^T e^{i(n-m)\omega x}\,dx=\delta_{n,m}:=\begin{cases}1 & n=m\\ 0 & n\neq m\end{cases}\tag{11}$$

Dunque la famiglia di funzioni $e_n(x):=\dfrac{1}{\sqrt{T}}e^{in\omega x}$, $n\in\mathbb{Z}$ forma un sistema ortogonale di vettori in $L^2(0,T)$, lo spazio di Hilbert delle funzioni a quadrato sommabile in $(0,T)$ con prodotto scalare e norma definiti rispettivamente nel modo seguente:

$$\langle f,g\rangle:=\frac{1}{T}\int_0^T f(x)\overline{g(x)}\,dx,\quad \|f\|^2:=\langle f,f\rangle=\frac{1}{T}\int_0^T|f(x)|^2\,dx$$

Ora il sistema ortogonale $e_n(x):n\in\mathbb{Z}$ è *completo*; equivalentemente, le funzioni $e_n(x):n\in\mathbb{Z}$ formano una *base ortonormale* in $L^2(0,T)$. Per funzioni C^2 ciò segue dal fatto che la convergenza uniforme della serie di Fourier implica a fortori la sua convergenza in $L^2(0,T)$. Sia infatti $R_N(x):=f(x)-\sum_{|n|\leq N}\hat{f}_n e^{in\omega x}$ il resto N=esimo dello sviluppo di Fourier. Per il teorema di Fourier si ha:

$$Q_N:=\max_{x\in(0,T)}|R_N(x)|=\max_{x\in(0,T)}|\sum_{|n|>N}\hat{f}_n e^{in\omega x}|\to 0,\quad N\to\infty$$

D'altra parte, per la convergenza uniforme della serie di Fourier:

$$\|R_N\|^2_{L^2(0,T)}=\frac{1}{T}\int_0^T|\sum_{|n|>N}\hat{f}_n e^{in\omega x}|^2\,dx=$$

$$\frac{1}{T}\int_0^T \sum_{|n|>N,|m|>N} \hat{f}_n\overline{\hat{f}}_n e^{i(n-m)\omega x}\,dx = \sum_{|n|>N} |\hat{f}_n|^2 \le C_2 N^{-1} \to 0$$

Nel penultimo passaggio abbiamo usato la relazione di ortogonalità (11), e nell'ultimo la stima 8) con $p = 2$, vera perché $f \in C^2(0, T)$. In realtà si può dimostrare che la serie di Fourier converge in L^2 sotto la sola ipotesi $f \in L^(0, T)$ (teorema di Fischer-Riesz).

8. Sia $f(z)$ una funzione della variabile complessa z. Supponiamo $f(z)$ analitica in un aperto limitato Ω che contenga al suo interno un punto singolare isolato, che senza ledere la generalità possiamo supporre coincidente con l'origine. Allora si ha (sviluppo di Laurent)

$$f(z) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} a_n z^n, \quad a_n := \frac{1}{2\pi i}\int_\Gamma \frac{f(t)}{t^{-n+1}} \tag{12}$$

Qui Γ è una qualsiasi circonferenza di centro l'origine e raggio R interamente contenuta in Ω, e la serie converge in tutti i punti interni e sulla frontiera di Γ fatta eccezione per l'origine. Sia ora $z = Re^{ix} \in \Gamma$. Allora per la (12) si ha:

$$f(Re^{i\theta}) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} R^n a_n e^{inx}$$

Ora $f(Re^{2i\pi}) = f(R)$ perchè l'analiticità implica la continuità. Dunque la funzione $x \mapsto f(Re^{ix})$ da S^1 a $\mathbb{C}$ è periodica, e se ne conclude che lo sviluppo di Fourier altro non è che quello di Laurent localizzato sulla circonferenza Γ. Viceversa, sia data la serie di Fourier convergente:

$$f(x) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \hat{f}_n e^{inx}$$

Supponiamo che esista $A > 0$ tale che $|\hat{f}_n| \le e^{-A|n|}$, $n \in \mathbb{Z}$. Poniamo poi $z = Re^{ix}$. Allora si ha

9. Una funzione $F : \mathbb{R}^d \to \mathbb{R}$, $d > 1$ si dice *multiperiodica* di periodo T se $f(x_1 + T, x_2 + T, \ldots, x_d + T) = f(x_1, x_2, \ldots, x_d)\ \forall x \in \mathbb{R}^d$. Se $f : [0,T]^d \to \mathbb{R}$ è regolare (ad esempio, $C^\infty([0,T]^d)$) essa ammette sviluppo in serie di Fourier multipla:

$$f(x_1, \ldots, x_d) = \sum_{n \in \mathbb{Z}^d} \hat{f}_n e^{i\omega <n,x>} \tag{13}$$

$$\hat{f}_n = \frac{1}{T^d} \int_{[0,T]^d} f(x) e^{i\omega \langle n,x \rangle}\, dx_1 \ldots dx_d, n \in \mathbb{Z}^d \tag{14}$$

dove la serie (13) converge uniformemente su $[0,T]^d$ ed è derivabile parzialmente termine a termine quante volte si vuole.

3.2.3 Seconda digressione matematica: la corda vibrante

Il problema meccanico che ha dato origine alla serie di Fourier è il modello fondamentale per l'acustica degli strumenti a corda, cioè le oscillazioni trasversali di un corda vibrante ad estremi fissi.

Si consideri una corda omogenea di lunghezza L che può vibrare nel piano verticale xy. Si assuma che a riposo essa venga a coincidere con l'intervallo $0 \leq x \leq L$, e che durante il moto, che avviene per effetto della gravità, gli estremi $x = 0$ e $x = L$ vengano mantenuti fissi. Si denoti $u(x,t)$ l'ordinata raggiunta al tempo t dal punto della corda che a $t = 0$ giaceva al punto x lungo l'asse delle ascisse. Allora la funzione $u(x,t)$ soddisfa l'equazione delle onde di d'Alembert:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} u(x,t) = \rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} u(x,t) \tag{15}$$

con le *condizioni al contorno* $u(0,t) = u(L,t) = 0\ \forall t \in \mathbb{R}$. Le condizioni al contorno traducono matematicamente il fatto che gli estremi della cordo (cioè il suo contorno) devono rimanere fissi. ρ è un parametro numerico positivo che dipende dalla densità e dalla tensione della corda. Per determinare completamente il moto della corda occorrerà poi, come per tutte le equazioni differenziali del secondo ordine, assegnare anche le *condizioni iniziali.* In questo caso, si devono assegnare la configurazione iniziale della corda, cioè la funzione $u(x, 0)$, e la sua velocità iniziale, cioè la funzione $\left.\frac{\partial}{\partial t}u(x,t)\right|_{t=0}$.

La soluzione dell'equazione della corda vibrante ad estremi fissi con assegnate condizioni iniziali, detto *problema misto* per l'equazione delle onde è la seguente:

Teorema

Sia data l'equazione (15), in cui l'incognita $u(x,t) : [0, L] \times \mathbb{R} \to \mathbb{R}$ deve essere derivabile parzialmente con continuità rispetto ad ambedue le variabili almeno due volte e deve inoltre soddisfare:

1. *Le condizioni al contorno $u(0, t) = u(L, t) = 0 \; \forall\, t \in \mathbb{R}$;*
2. *Le condizioni iniziali $u(x, 0) = 0$, $\left.\frac{\partial}{\partial t}u(x,t)\right|_{t=0} = g(x)$ dove $f : [0, L], g : [0, L] \in \mathbb{R}$ sono assegnate funzioni derivabili.*

Allora si ha

$$u(x,t) = \sum_{n=0}^{\infty} b_n \sin(n\omega x/L) \sin(n\omega t), \quad \omega := \sqrt{\rho} \tag{16}$$

Qui la successione $b_n : n = 1, 2, \ldots$ è la successione dei coefficienti di Fourier seno di $g(x)$

$$b_n := \frac{1}{L}\int_0^{L/\omega} f(x) \sin(n\omega x/L)\, dx.$$

Dimostrazione. Procediamo anzitutto ad integrare l'equazione delle onde tramite il metodo della *separazione delle variabili.* Ciò consiste nel cercare le soluzioni $u(x, t)$ sotto la forma $u(x, t) = f(x)g(t)$, e nell'usare poi la linearità dell'equazione per dimostrare che ogni soluzione è combinazione lineare infinita delle soluzioni così trovate. Le soluzioni che troveremo saranno le armoniche, e la loro combinazione lineare infinita sarà quindi la serie di Fourier.

Sostituendo la forma $u(x, t) = f(x)g(t)$ nell'equazione delle onde, e dividendo per $f(x)g(t)$ (supposta ovviamente non nulla) otteniamo

$$\frac{f"(x)}{f(x)} = \rho\frac{g"(t)}{g(t)} \tag{17}$$

Questa uguaglianza può valere $\forall\,(x,t)\in[0,L]\times\mathbb{R}$ solo se il comun quoziente è una costante indipendente da (x,t). Denotiamo $-\lambda^2$ tale costante, e chiamiamo λ *costante di separazione*. Allora si ha, nell'ulteriore notazione $\omega := \dfrac{\lambda}{\sqrt{\rho}}$:

$$f"(x)+\omega^2 f(x)=0$$

É ben noto che l'integrale generale di questa equazione lineare omogenea del secondo ordine a coefficienti costanti è:

$$f(x)=C_1e^{i\omega x}+C_2e^{-i\omega x}$$

dove C_1 e $C_@$ sono costanti complesse. Imponiamo ora le condizioni al contorno $u(0,t)=u(L,t)=0,\ t\in\mathbb{R}$. Poiché $u(x,t)=f(x)g(t)$ ne segue che dovrà essere $f(0)=f(L)=0$. Ora $0=f(0)=C_1+C_2$ dà $C_1=-C_2:=C$. Pertanto

$$f(x)=C\sin\omega x$$

Poi si ha $f(L)=C_1[e^{i\omega L}-e^{-i\omega L}]=2C_1\sin{(\omega L)}$. Quindi:

$$f(L)=0\Longleftrightarrow\sin{(\omega L)}=0\Longleftrightarrow\omega=\omega_n=\frac{n\pi}{L},n=\pm1,\pm2,\dots$$

Si noti che $n=0$ è escluso perché in tal caso si avrebbe $f(x)\equiv 0$. Inserendo questi valori di ω si trova che l'equazione $f"(x)+\omega^2 f(x)=0$ ammette un insieme numerabile di soluzioni linearmente indipendenti:

$$f_n(x)=C_n\sin\omega_n x=C_n\sin\frac{n\pi}{L}x,\quad n=1,2\dots$$

La costante C_n può essere determinata imponendo che f_n sia normalizzata in $L^2(0,1)$:

$$C_n^2\int_0^1|\sin^2\omega_n x|^2=1\Longrightarrow C_n=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$$

In seguito, riprendendo la 17, otteniamo

$$g"(t)=\frac{\omega_n}{\rho}g(t)=-\frac{n^2\pi^2}{\rho^2L^2}$$

da cui (normalizzando come sopra)

$$g_n=C_n\sin\frac{n\pi}{L}t,\quad n=1,2\dots$$

Poiché l'equazione delle onde è lineare,

3.2.4 Terza digressione matematica: ripartizione uniforme, ergodicità. L'esempio della traslazione irrazionale del toro

Consideriamo

Rotazione del toro: equazioni differenziali

$$\dot{\varphi}_1 = \omega_1, \qquad \dot{\varphi}_2 = \omega_2 \tag{18}$$

3.3 L'insieme canonico

In questo caso l'energia non è fissata; continuiamo comunque ad avere una distribuzione dipendente da due parametri: V (volume) e β . La distribuzione canonica $\mu(V, \beta)$ di ogni stato, al variare di V e β, è

$$\mu(V, \beta) = \frac{e^{-\beta E(p,x)}}{Z(\beta, V)} \tag{19}$$

dove

$$Z(\beta, V) := \int_X e^{-\beta E(p,x)} dp_1 \dots dp_N dx_1 \dots dx_N$$

è detta *funzione di partizione canonica.* Sorgono ora spontanee almeno due domande.

- Perché introdurre due insiemi ?
- Esiste una relazione fra i due? Se esiste, qual'é ?

Le risposte sono le sequenti:

- L'insieme canonico viene introdotto per descrivere stati macroscopici corrispondenti a stati microscopici non termicamente isolati, per cui dunque l'energia puramente meccanica non si conserva. Gli stati macroscopici dovranno pertanto essere distribuiti su tutte le energie meccaniche microscopiche assumibili.

- Facciamo vedere che, ammettendo la validità dell'insieme microcanonico per un sistema termicamente isolato, è possibile dedurre la validità di quello canonico per un sistema meccanicamente ma non termicamente isolato. Per far ciò è opportuno discretizzare i sistemi e lo spazio delle fasi, seguendo la formulazione originale di Boltzmann.

3.4 Lo spazio delle fasi discreto: le cellette

Lo spazio delle fasi è, come al solito, $R^{3N} \times V^N := \Gamma^N$. Omettiamo la dipendenza da questo N, cioè sia N fissato. Discretizziamo X, cioè immaginiamolo composto da cellette' cubiche di volume h^{3N}, costituite dai punti di coordinate $(\vec{p_k}, \vec{x_k})$ cosí definite :

$< \vec{p_k} > -\delta\frac{p}{2} \leq \vec{p_k} \leq < \vec{p_k} > +\delta\frac{p}{2}$
$< \vec{x_k} > -\delta\frac{x}{2} \leq \vec{x_k} \leq < \vec{x_k} > +\delta\frac{x}{2}$ con $k = 1, 2, 3$ e $\delta p \delta x = h$

Abbiamo $3N$ componenti poiché

$$\vec{p_k} = (p_{k_1}, p_{k_2}, p_{k_3}) \text{ e } \vec{x_k} = (x_{k_1}, x_{k_2}, x_{k_3}) \quad \forall k = 1, 2, \ldots, N \ .$$

Le coordinate $(\vec{p_k}, \vec{x_k})$ sono le coordinate del centro della k-esima celletta. Intuitivamente, rispetto alla dinamica, le cellette si comportano più o meno come oggetti rigidi (almeno per tempi molto brevi). Trascorso un intevallo Δt ci sarà una rimescolamento delle cellette attorno alle nuove posizioni dei centri. Questa impostazione richiede anzitutto una ridefinizione naturale dell'insieme microcanonico e di quello canonico. Sia ΔW un'energia "molto piccola" rispetto a W ma ancora macroscopica.

Allora la distribuzione dell'equazione (5) si discretizza nel modo seguente:

> **Nota**: storicamente l'evoluzione é stata quella contraria, prima il discreto e poi il continuo.

l'insieme microcanonico é quell'insieme di misura di probabilità $\rho_{E,V}(\Delta)$, al variare di E e V, individuato dalla distribuzione :

$$\rho_{E,V}(\Delta) = \begin{cases} \dfrac{1}{n(E,V)} & \text{se } E - \Delta E \leq E(\Delta) \leq E \\ 0 & \text{altrimenti} \end{cases} \tag{20}$$

dove $n(E,V)$ é la funzione di partizione microcanonica cosí definita:

$$n(E,V) = \sum_{E-\Delta E \leq E(\Delta) \leq E} 1 = \text{ numero di cellette di energia} E \in [E - \Delta E, E]$$

Dunque la distribuzione microcanonica assegna ugual probabilità (distribu zione uniforme) alle cellette di energia vicina allo stato di energia E e probabilità nulla a tutte le altre. L'insieme canonico è, invece, composto dalle misure di probabilità avente le distribuzioni

$$\mu_{\beta,V}(\Delta) = \frac{e^{-\beta E(\Delta)}}{Z(\beta,V)} \tag{21}$$

dove $Z(\beta,V)$, detta *funzione di partizione canonica*, é così definita :

$$Z(\beta,V) = \sum_{\Delta} e^{\beta E(\Delta)}$$

3.5 Microcanonico $\Rightarrow$ Canonico la distribuzione più probabile

Vogliamo ricostruire la distribuzione canonica ammettendo la validità di quella microcanonica. Sia Ω lo spazio delle fasi (discreto) di volume $3Nh^{3N} = |\Omega|$. Supponiamo che Ω ammetta una decomposizione in M superfici o "strati" Σ_k, con $k = 1, \ldots, M$ tali che $E(\Delta) \in]E_k - dE, E_k[$ se $\Delta \in \Sigma_k$, dove dE é un'energia microscopicamente rilevante ma macroscopicamente insignificante. Supponiamo che $\Sigma_k \cap \Sigma_h = \emptyset$ se $k \neq h$ e che $\Omega = \cup_{k=1}^{M} \Sigma_k$, cioè che $\{\Sigma_k | k = 1, \ldots, M\}$ sia una partizione di Ω. Per le assunzioni fatte il moto delle molecole (cioé delle cellette), le cui condizioni iniziali si trovano su Σ_k, non esce mai dalla superficie in questione. Normalmente le Σ_k saranno superfici di codimensione 1, che qui consideriamo più nella approssimazione discreta. Questo è vero per la conservazione dell'energia. In realtà, a parte questioni non banali di rigore matematico, l'assunzione che facciamo è fisicamente molto ragionevole. Una particolare configurazione macroscopica si otterrà assegnando, ad esempio, N_1 cellette a Σ_1 ,N_2 a Σ_2 e così via, in modo tale che siano soddisfatti gli ovvi vincoli:

$$N_1 + \ldots + N_M = N \tag{22}$$

e

$$N_1 E_1 + \ldots + N_M E_M = U \tag{23}$$

Ora il numero di modi di assegnare N_1 cellette a Σ_1 è

$$\frac{N!}{N_1!(N - N_1)!}$$

il numero di modi di assegnare, tra le rimanenti $N - N_1$, N_2 a Σ_2 sarà

$$\frac{(N - N_1)!}{N_2!(N - N_1 - N_2)!} \quad \text{ecc.}$$

Moltiplicando tra loro questi M termini si ottiene che il numero di modi di realizzare la configurazione suddetta è :

$$\frac{N!}{N_1! \ldots N_M!}$$

D'altra parte la probabilità che una celletta presa a caso appartenga a Σ_k sarà $\omega_k = \dfrac{N_k}{N}$. Pertanto la probabilità di realizzare la configurazione sar'a

$$P = P(N_1, \ldots, N_M) = \frac{N!}{N_1! \ldots N_M!} \omega_1^{N_1} \ldots \omega_M^{N_M} \tag{24}$$

Vogliamo ora dimostrare che per $M \to +\infty$ il massimo della (24) con i vincoli (22) e (23) tende alla distribuzione canonica. In altre parole: la distribuzione canonica é il limite della distribuzione piú probabile calcolata a partire dalla distribuzione uniforme delle cellette su ciascuna superficie ad energia costante. Cerchiamo ora il massimo su $(N_1, \ldots, N_M)$ della (24) sotto i vincoli (22) e (23). Sappiamo che :

$$\sum_{N_1,\ldots,N_M} P(N_1, \ldots, N_M) = (\omega_1 + \ldots + \omega_M)^N = 1$$

Per il fattoriale useremo la formula di Stirling che vogliamo qui dimostrare.
<u>**Formula di Stirling**</u> (andamento all'infinito del fattoriale):

$$n! = n^n e^{-n} \sqrt{2\pi n}\,(1 + o(\frac{1}{n}))$$

<u>*Dimostrazione*</u> Si ha:

$$n! = \Gamma(n+1) \tag{25}$$

dove $\Gamma(z)$ è la "funzione gamma" di Eulero così definita:

$$\Gamma(z) = \int_0^\infty e^{-x}\, x^{z-1}\, dx$$

Facciamo vedere per induzione che la (25) è verificata:

$$\Gamma(1) = \int_0^\infty e^{-x}\, dx = \left[-e^{-x}\right]_0^{+\infty} = 1 = 0!$$

Se $\Gamma(n) = (n-1)\,!$ allora

$$\Gamma(n+1) = \int_0^\infty x^n e^{-x} dx = \left[n x^{n-1} e^{-x}\right]_0^{+\infty} + \int_0^\infty n x^{n-1} e^{-x}\, dx =$$

$$= n \int_0^\infty x^{n-1} e^{-x} dx = n\Gamma(n) = n(n-1)! = n!$$

Scriviamo ora

$$\Gamma(n+1) = \int_0^\infty e^{f(x)} dx \text{ con } f(x) = n\log(x) - x$$

e cerchiamo il massimo di $e^{f(x)}$.
$f'(x) = 0 \iff \dfrac{n}{x} - 1 = 0 \iff x = n$ ed inoltre $f''(n) < 0$

e, dunque, il massimo di f (e di conseguenza quello di $e^{f(x)}$) si trova in corrispondenza di $x = n$. Sviluppando f attorno a n troviamo

$$f(n) \approx n\log(n) - n - \frac{1}{2n}(x-n)^2 + \ldots \Rightarrow \Gamma(n+1) =$$

$$= \int_0^\infty e^{n\log(n)-n-\frac{1}{2n}(x-n)^2}(1+o(\frac{1}{n^2}))dx = n^n e^{-n}\sqrt{2\pi n}(1+o(\frac{1}{n}))$$

$c.v.d.$

Si noti questo procedimento di sviluppo in serie di potenze per $n \to \infty$. Sappiamo che la serie <u>non</u> é convergente ma per il nostro scopo basta cosí. Il simbolo $\approx$ sta proprio ad indicare una "equivalenza asintotica" e non una uguaglianza. Applichiamo ora la formula di Stirling a $P(N_1, \ldots, N_M)$. Troviamo

$$\log(n!) = n\log(n) - n + \frac{1}{2}\log(2\pi n) + \ldots$$

Se definiamo

$$\varphi_k(N_k) \approx N_k \log(\omega_k) - N_k \log(N_k) + N_k - \frac{1}{2}\ln 2\pi N_k$$

otteniamo :

$$\log(P) = \sum_{k=1}^{M} \varphi_k(N_k) + \log(N!) + o(1/N) \tag{26}$$

Possiamo osservare il problema da un nuovo punto di vista, quello della massimizzazione di dell'equazione (26) sempre sotto i vincoli (22) e (23) . Imporre due vincoli significa introdurre due moltiplicatori di Lagrange, che denoteremo β e λ. Dobbiamo dunque massimizzare la seguente espressione:

$$\log(P) + \lambda(\sum_{k=1}^{M} N_k - N) + \beta(\sum_{k=1}^{M} E_k N_k - U)$$

Si ha, per la condizione di stazionarietà, che

$$\frac{\partial \varphi_k}{\partial N_k} + \lambda + \beta E_k = 0 \qquad \forall k = 1, .., M$$

Pertanto $\log\omega_k - \log N_k + \lambda + \beta E_k = 0 \quad \forall k = 1,..,M$ cioé $N_k = \omega_k e^{\lambda+\beta E_k}$. Ricaviamo ora le espressioni (e da queste poi il significato) dei due moltiplicatori di Lagrange α e β. Osserviamo che la funzione di partizione si puó approssimare, nel nostro schema, nel modo seguente

$$Z(\beta, V) = \sum_{\Delta} e^{-\beta E(\Delta)} \approx \sum_{k=1}^{M} N_k e^{-\beta E_k}$$

Queste approssimazioni nel limite $M \to \infty$ diventano esatte (la prima è somma di Riemann, la seconda una somma di Lebesgue; ambedue convergono all'integrale che definisce la funzione di partizione). Dunque otteniamo per M grande

$$Z(\beta, V) = (\sum_{k=1}^{M} \omega_k) e^{\lambda} = e^{\lambda} \Longrightarrow \lambda = \ln Z$$

Assumiamo ora che su ogni strato Σ_k valga l'ipotesi microcanonica, cioè che sia

$$\mu_k(\Delta) = \begin{cases} \frac{1}{N_k} & \text{se } \Delta \in \Sigma_k \\ 0 & \text{altrimenti} \end{cases}$$

otteniamo allora

$$\mu_k = \begin{cases} Z^{-1}\omega_k^{-1} e^{-\beta E_k} & \text{se } \Delta \in \Sigma_k \\ 0 & \text{altrimenti} \end{cases}$$

Se ora vogliamo una distribuzione di probabilità definita su tutto Ω dobbiamo semplicemente normalizzare le μ_k in modo che $\sum_{\Delta\in\Omega} \mu(\Delta) = 1$. Pertanto:

$$\mu_k(\Delta) \to \mu_k(\Delta)\frac{N_k}{N} = \mu_k(\Delta)\omega_k = \frac{e^{-\beta E_k}}{Z}$$

e ricaviamo dunque

$$\sum_{k=1}^{N} \mu_k(\Delta) = \frac{\sum_{k=1}^{N} e^{-\beta E(\Delta)}}{Z(\beta, V)} = 1.$$

4 Giustificazione della termodinamica

Per trovare l'espressione di β e quindi il suo significato fisico di temperatura reciproca dovremo ricavare la termodinamica, come già abbiamo anticipato.

4.1 Derivazione della termodinamica (nel canonico)

Qui stiamo considerando il caso di un fluido semplice. L'unico parametro esterno dell'insieme statistico è pertanto il volume V. Facendo variare V di una quantità infinitesima varierà anche la *foliazione* e di conseguenza i numeri N_k delle cellette occupanti le partizioni che definiscono gli stati macroscopici: ci sarà un riarrangiamento di questi ultimi. Di conseguenza varieranno anche le energie $E_k(\Delta)$. Dunque avremo:

$$dU = \sum_{k=1}^{M} N_k \frac{dE_k}{dV} dV + \sum_{k=1}^{M} E_k dN_k \tag{27}$$

D'altra parte per ipotesi il numero delle molecole non varia e quindi $dN = \sum\limits_{k=1}^{M} dN = 0$. Il primo termine della (27) è il lavoro compiuto dal sistema nel riarrangiamento poichè può essere scritto sotto la forma:

$$dW = -N\hat{p}dV \text{ con } \hat{p} = \frac{1}{N}\sum_{k=1}^{M} N_k \frac{dE_k}{dV} \ .$$

$\hat{p}$ è una pressione specifica come si vede subito con un'analisi dimensionale: $\dfrac{E}{V}$ ha infatti le dimensioni di una forza su una superficie cioè di una pressione. Il secondo termine lo scriviamo come

$$\delta Q := \sum_{k=1}^{M} E_k dN_k$$

e lo interpretiamo come il calore prodotto dal riarrangiamento. Vediamo ora come cambia $\log(P)$. Si ha:

$$\log(P) = \sum_{k=1}^{M} \varphi_k(N_k) + \log(N!) + o(1/N)$$

con $\varphi_k(x) = x(\log(\omega_k) - x)$.

$$d\log(P) = \sum_{k=1}^{M} \frac{\partial \varphi_r}{\partial N_k} dN_k = \sum_{k=1}^{M} (\lambda + \beta E_k) dN_k = \lambda \sum_{k=1}^{M} dN_k + \beta \sum_{k=1}^{M} E_k dN_r =$$

$$= \beta\delta Q \Rightarrow d\log(P) = \beta\delta Q$$

Dunque $\beta\delta Q$ è il differenziale esatto di una funzione ($\log(P)$) che dipende da β e V. In altre parole β è un fattore integrante.

4.1.1 Definizioni

a) <u>temperatura assoluta</u> $T := \dfrac{1}{k\beta}$

b) <u>entropia</u> $S := k\log(P)$
dove k è sempre la costante di Boltzmann.

Allora troviamo subito che $\dfrac{\delta Q}{T} = dS$. Questa relazione, come sappiamo, è il secondo principio della termodinamica. D'altra parte, poiché $\hat{p}$ è la pressione specifica, $p := N\hat{p}$ è la pressione. Pertanto abbiamo ricavato anche il primo principio:

$$dU = -pdV + TdS = -pdV + \delta Q$$

e così

$$\delta Q = pdV + dU$$

Rimane da far vedere che la temperatura T altro non è se non

$$\frac{2}{3}\frac{K}{N} \;\text{ con }\; K = \text{energia} .$$

Per ricavare lquesta relazione è conveniente riprendere la formulazione del continuo.
Sia l'enegia cinetica

$$E_c = \frac{1}{2m}\sum_{k=1}^{N} \vec{p}_k^{\,2} \;\text{ e }\; \mu_{\beta,V}(\vec{p},\vec{x}) = \frac{e^{-\beta E(\vec{p},\vec{x})}}{Z(\beta,V)h^{3N}N!} \; .$$

Possiamo scrivere

$$K = K(\mu) = \frac{\int\limits_0^{+\infty} e^{-\beta E_c - \beta\phi(\vec{x})} E_c d\vec{p}_1 \dots d\vec{p}_N d\vec{x}_1 \dots d\vec{x}_N}{\int\limits_0^{+\infty} e^{-\beta E_c - \beta\phi(\vec{x})} d\vec{p}_1 \dots d\vec{p}_N d\vec{x}_1 \dots d\vec{x}_N}$$

dove, ricordiamolo, $\phi(\vec{x}) = \phi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) = \sum\limits_{i<j} \phi_{ij}(\vec{x}_i - \vec{x}_j)$

Gli integrali su $d\vec{p_i}$ e $d\vec{x}_j$ sono indipendenti quindi si fattorizzano e il fattore $\int\limits_0^{+\infty} e^{-\beta\phi(\vec{x})} d\vec{x}_1 \dots d\vec{x}_N$ si elimina dato che compare sia al numeratore che al denominatore. Pertanto

$$K = \frac{\int\limits_0^{+\infty} E_c e^{-\beta E_c} d\vec{p}_1 \dots d\vec{p}_N}{\int\limits_0^{+\infty} e^{-\beta E_c} d\vec{p}_1 \dots d\vec{p}_N} = \frac{-\frac{d}{d\beta} J}{J}$$

dove $J := \int\limits_0^{+\infty} e^{-\beta E_c} d\vec{p}_1 \dots d\vec{p}_N$, poiché

$$\int\limits_0^{+\infty} E_c e^{-\beta E_c} d\vec{p}_1 \dots d\vec{p}_N = -\frac{d}{d\beta} \int\limits_0^{+\infty} e^{-\beta E_c} d\vec{p}_1 \dots d\vec{p}_N$$

Abbiamo che

$$J = \int\limits_0^{\infty} e^{-\beta E_c} d\vec{p}_1 \dots d\vec{p}_N = \prod_{i=1}^{3N} \int\limits_0^{\infty} e^{-\frac{\beta}{2m}\vec{p}_i^2} d\vec{p}_i =$$

$$= (\sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}})^{3N} = (\frac{2\pi m}{\beta})^{\frac{3N}{2}} = (2\pi m)^{\frac{3N}{2}} \beta^{-\frac{\beta N}{2}}$$

Allora

$$K = -\frac{\frac{d}{d\beta} J}{J} = \frac{3N}{2} \beta^{-\frac{3}{2}N-1} \beta^{\frac{3N}{2}} = \frac{3}{2} N \beta^{-1}$$

quindi, poiché $\beta = kT$, si ha che $kT = \frac{2}{3}\frac{K(\mu)}{N}$.

Riprendiamo la funzione di partizione Z e facciamo vedere che tutte le quantità termodinamiche si esprimono in funzione di questa. Sia

$$\mathcal{U} := \frac{1}{N} \sum_{k=1}^{M} E_k N_k$$

l'energia interna specifica. Si ha, come sopra (ricordando che $N_k = e^{\lambda+\beta E_k}\omega_k$ da cui $N_k e^{-\beta E_k} = e^{\lambda}\omega_k$)

$$Z = \sum_{k=1}^{M} N_k e^{-\beta E_k} = e^{\lambda} \sum_{k=1}^{M} \omega_k = e^{\lambda}$$

Quindi $\lambda = \ln Z$ e

$$\mathcal{U} = -\frac{1}{Z} \sum_{k=1}^{M} N_k e^{-\beta E_k} = -\frac{\partial}{\partial\beta} \log(Z)$$

La definizione di $\mathcal{U}$ é dunque fatta in modo che $\mathcal{U}$ nel limite continuo tende alla media dell'energia nella distribuzione normalizzata:

$$< E >= \frac{\int E e^{-\beta E} dpdq}{\int e^{-\beta E} dpdq} \ .$$

In altre parole $\mathcal{U} =< E >$; pertanto $\mathcal{U} = -\dfrac{\partial}{\partial\beta} \log(Z)$ ed analogamente $S = k(\log(Z) - \beta \frac{\partial}{\partial\beta} \log(Z))$. Infine mettendo tutto insieme possiamo scrivere l'energia libera di Helmohtz $F = U - TS$ nella elegantissima formula

$$F = -\frac{1}{\beta} \log(Z).$$

Dunque, in linea di principio, la meccanica statistica riconduce tutta la termodinamica al calcolo della funzione di partizione Z del sistema meccanico microscopico che modellizza il sistema macroscopico.

4.2 L'insieme microcanonico e la termodinamica

Facciamo ora vedere che anche l'insieme microcanonico giustifica la termodinamica. Sarà però necessario, a differenza di quello canonico, considerare il limite termodinamico. Vedremo poi che a tale limite le due termodinamiche sono equivalenti, nel senso che le variabili termodinamiche dedotto dai due insiemi (energia, pressione, ecc.) corrispondono. Quindi (approssimando ancora il discreto con il continuo) dobbiamo partire dalla somma di partizione microcanonica :

$$\mathcal{N}(U,V) = \frac{1}{h^{3N}N!}\int_{\Sigma_{\Delta_E}} dpdx$$

dove al solito $\Sigma_{\Delta_E} = \{(p,x) \mid U - \Delta E \leq U(p,x) \leq U\}$
Definiamo l'entropia microscopica direttamente cosí (Boltzmann):

$$S = K \log(\mathcal{N}(U,V))$$

e, al solito, $T = \frac{2}{3}K$ con K =energia media specifica. Si ha :

$$dS = K\frac{1}{\mathcal{N}(U,V)}[\frac{\partial\mathcal{N}(U,V)}{\partial U}dU + \frac{\partial\mathcal{N}(U,V)}{\partial V}dV]$$

Come sopra la domanda é se possiamo scrivere il secondo membro della precedente uguaglianza sotto la forma

$$ds = \frac{1}{T}(dU + pdV)$$

dove p é la pressione definita una volta per tutte al punto (**c**) della (3.1.5) di pag. 19. Ebbene si dimostra (qui non lo facciamo) che questo é vero ma solo al limite termodinamico, in cui alle quantità assolute V, S, U vanno le corrispondenti <u>entropia specifica</u> $s = \frac{S}{N}$, <u>energia (interna) specifica</u> $u = \frac{U}{N}$ e <u>volume specifico</u> $v = \frac{V}{N}$. In altre parole se $N \to +\infty$, $V \to +\infty$ in modo tale che $\frac{V}{N} \to v$, $\frac{U}{N} \to u$ si ha :

$$ds = \frac{1}{T}(du + pdv)$$

4.2.1 Osservazione

Nel caso microcanonico la somma di partizione $\mathcal{N}(U,V)$ ha direttamente il significato di entropia:

$$S = K\log(\mathcal{N}(U,V)) \ , \ \ s = \frac{K}{N}\log(\mathcal{N}(U,V))$$

Dunque l'entropia é K volte il logaritmo del numero degli stati microscopici possibili ad ogni data energia. Il secondo principio afferma che questo numero non puó decrescere per una trasformazione reversibile dei parametri (U, V).

5 Entropia e probabilità

Torniamo alla formula di Boltzmann:

$$S = k\log(P) = \sum_k \varphi_k(N_k) + \text{cost.} \tag{28}$$

questa ci dà il significato fisico dell'entropia, altrimenti misteriosa. L'entropia é proporzionale al logaritmo della probabilità con cui lo stato macroscopico si distribuisce fra i vari stati microscopici possibili. Osserviamo ora che $\varphi_k(N_S) = N_k(\log(\omega_k) - \log(N_k))$. Ogni trasformazione reversibile nei parametri β e V porta ad un aumento di $\Sigma\varphi_k(N_k)$, cioé a rendere gli N_k i piú uguali possibile, e gli ω_k anche ($\omega_k \sim \frac{1}{N}$). In altre parole aumenta l'incertezza o il disordine e la quantità S misura questo disordine (proprio per questo viene chiamata anche "informazione"). La relazione fra l'entropia termodinamica e quella che deriva dalla teoria della probabilità risulta ancora piú chiara nel microcanonico. Infatti, come abbiamo ricordato, nel microcanonico si ha

$$S = k\log(\mathcal{N}(U,V))$$

Consideriamo il caso particolare in cui i volumi $\omega_S \quad s = 1, 2, \ldots, N$ siano tutti uguali, $\omega_S = \omega \quad \forall S$. Allora

$$P(N_1, \ldots, N_M) = \omega^M \frac{N!}{N_1! \ldots N_M!} = \mathcal{N}(U,V)$$

Scriviamo $\mathcal{N} = \dfrac{\omega^M (N!)^{M+1}}{\frac{N_1!}{N!} \cdots \frac{N_M!}{N!}}$:

siano $\mathcal{N}_k = \dfrac{N_k}{N}$ i numeri relativi alla regione ω_k. Pertanto

$$S = k[(M+1)\log(N!) + M\log(\omega) - \sum_i \mathcal{N}_i \log(\mathcal{N}_i)] \ .$$

Il solo termine significativo é l'ultimo poiché dipende dal riarrangiamento, cioé dai numeri relativi, mentre gli altri termini dipendono solo dai numeri assoluti N, M e ω. Pertanto il numero che "codifica" l'entropia, e quindi lo stato macroscopico é

$$-\sum_i \mathcal{N}_i \log(\mathcal{N}_i) \quad , \quad 0 \leq n_i \leq 1$$

che é l'entropia degli schemi di Bernoulli.

Esercizio Si consideri la funzione $H(p_1, \ldots, p_N) : [0,1]^N \to \mathbb{R}$ (*entropia* dello schema di Bernoulli con probabilitá $p_1, \ldots, p_N$) definita da

$$H(p_1, \ldots, p_N) = -\sum_{k=1}^{N} p_i \ln p_i$$

si dimostri che il massimo di $H(p_1, \ldots, p_N)$ *vincolato* all'iperpiano $p_1 + \ldots + p_N = 1$ (interpretazione geometrica del fatto che le componenti $p_1, \ldots, p_N$ devono definire una distribuzione di probabilità) è raggiunto nel punto $p_1 = p_2 = \ldots = p_N = \dfrac{1}{N}$. Si dimostri poi che il minimo vincolato è raggiunto ai vertici del cubo $[0,1]^N$.

6 L'insieme gran canonico

Abbiamo visto che l'insieme microcanonico descrive la distribuzione dello stato macroscopico sui sistemi microscopici di assegnata energia, assegnato volume ed assegnato numero di particelle. L'insieme canonico ne descrive invece la distribuzione sugli stati microscopici sempre di assegnato volume e numero di particelle, ma di temperatura β fissata e di energia non fissata. É del tutto evidente il fatto che un gas puó trovarsi in equilibrio anche se il numero delle molecole non si conserva, essendo soggetto a piccole fluttuazioni. Per tenere conto di ció si introduce un terzo insieme statistico, detto insieme gran canonico, i cui parametri saranno sempre volume e temperatura, ma che ammette un numero variabile N di molecole. Vogliamo ora ricavare la distribuzione gran canonica $\rho(p,q,N)$ partendo da quella canonica piú o meno allo stesso modo in cui abbiamo ricavato quest'ultima dalla microcanonica. Sia μ il potenziale chimico del sistema, definito da :

$$\mu = \frac{\partial F}{\partial N} = \frac{\partial}{\partial N}(U - TS) \text{ con } F = U - TS \text{ energia libera.}$$

Sia $z := e^{\beta\mu}$ la fugacità. Allora si definisce insieme gran canonico la famiglia di distribuzioni di probabilità $\rho(p,q,N)$ parametrizzate da z, V, β cosí definite:

$$\rho(p,q,N) = \frac{z^N}{N!h^{3N}} e^{-\beta pV - \beta E(p,q,N)} \tag{29}$$

Le suddette distribuzioni sono definite su $\bigcup_{N=0}^{\infty} \Gamma_N$, dove $\Gamma_N = R^{3N} \mathrm{x} V^N$ é lo spazio delle fasi di N molecole. Prima di ricavare la formula (29) osserviamo che, per costruzione (come vedremo subito) essa é una distribuzione di probabilità, nel senso che

$$\sum_{N=0}^{\infty} \int \rho(p,q,N) dpdq = 1$$

(Si noti che la dipendenza da N é discreta). Allora, integrando entrambi i membri della (29) e sommando su N si ottiene:

$$1 = e^{-\beta pV} \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z(V, \beta, N) \tag{30}$$

dove Z_N é la forma di partizione canonica e p la pressione canonica come definiremo sotto. Definendo funzione di partizione gran canonica

$$Q(z, V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z(V, \beta, N)$$

la (30) dà immediatamente l'equazione per la pressione

$$\frac{pV}{kT} = \log Q(z, V, T)$$

che lega i parametri z, V, T. In analogia all'energia interna media della distribuzione canonica

$$U =< E >= \frac{\int_\Gamma E e^{-\beta E(p,q)} dpdq}{\int_\Gamma e^{-\beta E(p,q)} dpdq} = -\frac{d}{d\beta} \log(Z(\beta))$$

troviamo il numero medio di molecole della distribuzione gran canonica. Abbiamo infatti:

$$< N >= \frac{\sum_{k=0}^{\infty} k z^k Z(V, T, k)}{\sum_{k=0}^{\infty} z^k Z(V, T, k)} = z \frac{\partial}{\partial z} \log(Q(z, V, T)) \tag{31}$$

Eliminando z fra la (30) e la (31) otteniamo l'equazione di stato che lega $P, V, < N >, T$. Calcoliamo ora l'energia interna :

$$U =< E >= \frac{\sum_{N=0}^{\infty} z^N \int E(p, q, N) e^{-\beta E(p,q,N)} dpdq}{\sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_N(V, T)} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log(Q(z, V, T))$$

Eliminando z , tramite la (31), questa esprime U come funzione di $< N >$ $, U, T$. Ricaviamo ora la distribuzione $\rho(p, q, N)$ a partire da quella canonica

$\mu_{N,V}(p,q)$. Per far ció consideriamo, anzitutto, la distribuzione canonica per N molecole in un volume V ed un sottoinsieme di N_1 molecole contenute in un volume $V_1 \subset V$, soggetti alle condizioni:

$$N_2 \ := \ N - N_1 \qquad N_2 \ >> \ N_1$$

$$V_2 \ := \ V - V_1 \qquad V_2 \ >> \ V_1$$

La distribuzione ρ che andiamo cercando, $\rho(p, x_1, N_1)$ sarà proporzionale alla probabilità che nel sottoinsieme V_1 ci siano N_1 molecole con coordinate (p_1, q_1), probabilità calcolata ovviamente tramite la distribuzione canonica che per ipotesi é valida per tutto il sistema. Se ci sono N_1 molecole in V_1, ce ne dovranno essere N_2 in V_2. Dunque (trascurando effetti di superficie) dovrà essere

$$\rho(p_1, q_1, N_1) \propto e^{-\beta E(p_1,q_1,N_1)} \int_{V_2} e^{-\beta E(p_2,q_2,N_2)} dp_2 dq_2 \ .$$

Ci sono $\dfrac{N!}{N_1!N_2!} = \dbinom{N}{N_1}$ modi di confinare N_1 molecole in V_1 (e, di conseguenza, N_2 in V_2); pertanto, tenendo conto della normalizzazione avremo

$$\rho(p_1, q_1, N_1) = \frac{N!}{N_1!N_2!} \frac{e^{-\beta E(p_1,q_1,N_1)} \int_{V_2} e^{-\beta E(p_2,q_2,N_2)} dp_2 dq_2}{\int_{V} e^{-\beta E(p,q,N)} dp dq} \tag{32}$$

che é come dire (dato che $h^{3N} = h^{3N_1+3N_2}$) :

$$\rho(p_1, q_1, N_1) = \frac{Z(N_2, V_2, T)}{Z(N, V, T)} \frac{e^{-\beta E(p_1,q_1,N_1)}}{N_1! h^{3N}} \tag{33}$$

dove al solito

$$Z(N, V, T) = \frac{1}{N! h^{3N}} \int e^{-\beta E(p,q,N)} dp dq$$

é la formula di partizione canonica. D'altra parte, dato che gli effetti di superficie saranno, per ipotesi, trascurabili abbiamo che

$$E(p_1, q_1, N_1) + E(p_2, q_2, N_2) = E(p, q, N) \ \text{ e quindi}$$

$$\sum_{N_1=0}^{N} \binom{N}{N_1} \int\limits_{V_1^{N_1}} dq_1 \int\limits_{V_2^{N_2}} dq_2 = \sum_{N_1=0}^{N} \binom{N}{N_1} V_1^{N_1} V_2^{N-N_1} = (V_1 + V_2)^N = V^N$$

Pertanto dalla (32) otteniamo

$$\sum_{N_1=0}^{N} \int\limits_{V_1} \rho(p_1, q_1, N_1) dp_1 dq_1 = \sum_{N_1=0}^{N} \binom{N}{N_1} \frac{\int\limits_{V_1^{N_1}} \int\limits_{V_2^{N_2}} e^{-\beta E(p,q,N)} dp_1 dq_1 dp_2 dq_2}{\int\limits_{V} e^{-\beta E(p,q,N)} dp dq} =$$

$$= \frac{\int\limits_{V} e^{-\beta E(p,q,N)} dp dq}{\int\limits_{V} e^{-\beta E(p,q,N)} dp dq} = 1$$

Se $F = U - TS$ é l'energia libera di Helmohtz sappiamo che $Z_N = e^{-\beta F_N}$.
Pertanto

$$\frac{Z_{N_2}(\beta, V)}{Z_N(\beta, V)} = e^{-\beta[F(N-N_1, V-V_1, T) - F(N,V,T)]} \tag{34}$$

con $N_1 \ << \ N \ , \ v_1 \ << \ V$.
Quindi sviluppando in serie attorno a $(0, 0)$ ottengo :

$$F(N - N_1, V - V_1, T) - F(N, V, T) = -N_1\mu + V_1 P$$

dove $\mu = \left.\frac{\partial F(N_2, V, T)}{\partial N_2}\right|_{N_2=N}$:=potenziale chimico

e $P = -\left.\frac{\partial F(N, V_2, T)}{\partial V_2}\right|_{V_2=V}$:=pressione

Dunque, per definizione di fugacità $z = e^{\beta V}$, mutando la (34) nella (33) si trova (quando $N_1 = N, p_1 = p, q_1 = q$) :

$$\rho(p, q, N) = \frac{z^N}{N! h^{3N}} e^{-\beta p V - \beta E(p,q)}$$

c.v.d.

7 Fluttuazioni

A differenza di quello microcanonico la distribuzione canonica assegna probabilità non nulla agli stati microscopici di qualunque energia. Tuttavia le fluttuazioni (varianza) dell'energia attorno al suo valore medio sono normali, come ora vedremo. (Valor medio = aspettazione della variabile aleatoria energia ; fluttuazione = varianza). Questo significa, come sappiamo, che al limite $N \to +\infty$ la stragrande maggioranza degli stati microscopici ha energia pari all'aspettazione. Anzitutto osserviamo che vale la seguente relazione differenziale:

$$< E >= A - T(\frac{\partial F}{\partial T})_V \Rightarrow U = F - T(\frac{\partial F}{\partial T})_V \tag{35}$$

Infatti per definizione di $Z(V,T)$ si ha

$$\frac{1}{N!h^{3N}} \int e^{\beta(F(V,T)-E(p,q))} dpdq = 1$$

da cui si ottiene, derivando rispetto a β :

$$\frac{1}{N!h^{3N}} \int e^{\beta(F(V,T)-E(p,q))}[F(V,T) - E(p,q) + \beta(\frac{\partial F}{\partial \beta})]dpdq = 0$$

da cui si ritrova immediatamente la (35). Allo stesso modo possiamo scrivere:

$$U =< E >= \frac{\int E(p,q)e^{\beta E(p,q)}dpdq}{\int e^{-\beta E(p,q)}dpdq} \Rightarrow \tag{36}$$

$$\Rightarrow \int [U - E(p,q)]e^{\beta(F(V,T)-E(p,q))}dpdq = 0$$

e derivando rispetto a β si trova

$$\frac{\partial U}{\partial \beta} + \int [U - E(p,q)]e^{\beta(F(V,T)-E(p,q))}(F - E(p,q) - T\frac{\partial F}{\partial T})dpdq = 0$$

Sappiamo, per la (35), che $F - T\frac{\partial F}{\partial T} = U$ ed allora:

$$\frac{\partial U}{\partial \beta} + < (U - E(p,q))^2 >= 0 = \frac{\partial < H >}{\partial \beta} + < (< H > -E)^2 >= 0$$

Dunque la varianza dell'energia (fluttuazione quadratica media) vale:

$$< H^2 > - < H >^2 = < (U - H)^2 > = -\frac{\partial U}{\partial \beta} = kT^2 \frac{\partial U}{\partial T}$$

$$\Rightarrow \sqrt{\mathrm{Var}E} = \sqrt{kT^2 C_V} \tag{37}$$

Per un sistema macroscopico si ha $U \sim N$, $C_V \sim N$. Dunque la varianza (δ) é normale (cioé $\sim \sqrt{N}$) e quindi per $N \to +\infty$ "quasi tutti" i sistemi microscopici avranno la stessa energia $U = < H >$. Questa é già una prima equivalenza con l'insieme microcanonico. Allo stesso modo si dimostra che la varianza della variabile aleatoria N (numero di molecole) nel gran canonico vale :

$$\mathrm{Var}N = < N^2 > - < N >^2 = \frac{kTN}{v^2(-\frac{\partial P}{\partial v})}$$

essendo v il volume specifico. Poiché $-\dfrac{\partial P}{\partial v} > 0$ anche questa sarà una distribuzione normale ecc.

7.1 Equivalenza fra l'insieme microcanonico e quello canonico

Cominciamo dal gas perfetto. Qui i calcoli si fanno esplicitamente con la massima semplicità per il continuo. Per il microcanonico si ha:

$$\mathcal{N}(U, V) = \frac{1}{N! h^{3N}} \int\limits_{U - \Delta E \leq E(p,x) \leq U} dp dx$$

Ora $\mathcal{N}(U, V) = \frac{V^N}{N! h^{3N}}(\mathrm{vol}\Sigma_U - \mathrm{vol}\Sigma_{U-\Delta E})$ dove $\mathrm{vol}\Sigma_x$ é il volume della sfera di raggio x in R^{3N}. Poiché $E = \Sigma \dfrac{p^2}{2m}$ si trova:

$$\mathcal{N}(U, V) = \frac{V^N}{N! h^{3N}}(\sqrt{2mv}^{3N} - \sqrt{2m(U - \Delta E)}^{3N})\omega_{3N} \tag{38}$$

dove $\omega_{3N} = \Gamma(\frac{3N}{2})^{-1}(\sqrt{\pi})^{3N}$ é la superficie della sfera unitaria a $3N$ dimensioni. Inoltre

$$Z(\beta, V) = \frac{1}{N! h^{3N}} \int\limits_{V^N} \int\limits_{R^{3N}} e^{-\beta E(p,x)} dp dx = \frac{V^N}{N! h^{3N}} \sqrt{\frac{2\pi}{\beta}}^{3N}.$$

Facciamo ora il limite termodinamico dimostrando che a tale limite i due insiemi giustificano l'equazione di stato $pV = RT$. Applicando la formula di Stirling ed osservando che

$$\sqrt{2mU}^{3N} - \sqrt{2m(U - \Delta E}^{3N} = (2mU)^{\frac{3N}{2}}(1 - (1 - \frac{\Delta E}{U})^{\frac{3N}{2}}) \sim (2mU)^{\frac{3}{2}}$$

si ottiene

$$S = k \log \mathcal{N}(U, V) = Nk(\log(\frac{V}{N}) + \frac{3}{2}\log(\frac{U}{N}) + \text{cost.} + 0(\frac{1}{N}))$$

$$F = -\frac{1}{\beta}\log Z(\beta, V) = \frac{N}{\beta}(\log(\frac{N}{V}) + \frac{3}{2}\log(\beta) + \text{cost.} + 0(\frac{1}{N}))\cdot$$

Ora sappiamo che nel microcanonico $P = T(\frac{\partial S}{\partial V})$ mentre nel canonico $P = -(\frac{\partial F}{\partial V})_\beta$ e quindi:

$$\frac{P}{T} = k\frac{N}{V}(1 + o(\frac{1}{N})) \quad \text{nel microcanonico,}$$
$$P = \beta^{-1}v^{-1} = kTv^{-1} \quad \text{nel canonico.}$$

Pertanto le equazioni di stato sono le stesse se k in entrambi i casi viene preso cosí:

$$k = \frac{R}{N} = \frac{\text{costante dei gas}}{N}\cdot$$

Il calore specifico a volume costante C_V é lo stesso in entrambi i casi poiché $dU = \frac{3}{2}RdT$ sia nel canonico che nel microcanonico. Dimostriamo ora che questa equivalenza é vera anche in generale purché k, la costante di proporzionalità tra energia cinetica media e temperatura, sia posta uguale in entrambi i casi. Possiamo

$$\mathcal{N}_\circ(U, V) = \frac{1}{N!h^{3N}} \int\limits_{E \leq U} dpdx \tag{39}$$

ed osserviamo che : $\mathcal{N}(U, V) = \mathcal{N}_\circ(U, V) - \mathcal{N}(U - \Delta E, V)$. Per di piú

$$Z(\beta, V) = \beta \int\limits_{U^\circ}^{\infty} e^{\beta E}\mathcal{N}_\circ(E, V)dE(\mathcal{N}) \tag{40}$$

dove U° é il minimo dell'energia. Per dimostrare la (40) integriamo per parti

$$Z(\beta, V) = -\beta[-\frac{1}{\beta}e^{\beta E}\mathcal{N}_\circ(E,V)]_{U^\circ}^{\infty} + \int_{U^\circ}^{\infty} e^{\beta E}\frac{d\mathcal{N}_\circ(E,V)}{dE}dE =$$

$$= e^{\beta E}\mathcal{N}_\circ(U^\circ, V) + \int_{U^\circ}^{\infty} e^{\beta E}\frac{d\mathcal{N}_\circ(E,V)}{dE}dE\cdot$$

Ora $\mathcal{N}_\circ(U^\circ, V) = 0$ poiché U° é il minimo dell'energia. D'altra parte $\frac{d\mathcal{N}_\circ(U,V)}{dU} =$ da cui la (40). Pertanto

$$F(\beta, V) = -\beta^{-1}\log(\beta) - \beta^{-1}\log(\int_{U^\circ}^{\infty} e^{\beta E}\mathcal{N}_\circ(E,V)dE)\cdot$$

Al limite termodinamico le quantità termodinamiche specifiche sono, nel canonico:

$$f_C = \lim_{N\to+\infty}(\frac{1}{N}F(\beta,V)) \qquad \underline{\text{energia libera}}$$
$$\mu_C = \lim_{N\to+\infty}(\frac{U}{N}) = -\frac{\partial}{\partial\beta}f_C(\beta,V) \qquad \underline{\text{energia interna}}$$
$$T_C = \frac{1}{k\beta} = \frac{2}{3k}\frac{K}{N} \qquad \underline{\text{temperatura assoluta}}$$
$$p_C = \lim_{V\to+\infty} = -\frac{\partial P}{\partial v} \qquad \underline{\text{pressione canonica}}$$
$$S_C = \frac{f_C - u_C}{T_C} \qquad \underline{\text{entropia canonica}}$$

Analogamente nel microcanonico :
$f_m(u_m, v_m) = -T_m S_m + u_m$ con $u_m = \frac{U}{M}$ <u>energia interna microcanonica</u>
$T_m = \frac{2}{3k}\frac{K}{N} = \frac{\partial S_m}{\partial u}(u_m, v_m)$ con p_m <u>pressione microcanonica</u>

$$S_m = \lim_{N\to+\infty}\frac{k}{N}\log(\mathcal{N}_\circ,(U,V) - \mathcal{N}_\circ(U-DE,V))$$

$$= \lim_{N\to+\infty}\frac{k}{N}\log(\mathcal{N}_\circ, U, V) \quad \underline{\text{entropia microcanonica}} \tag{41}$$

L'ultima formula richiede la verifica che ΔE sia ininfluente al limite o, in altre parole, che distribuire gli stati sulla superficie ad energia costante o dentro

tutta la regione dello spazio delle fasi delimitato da questo é ininfluente al limite termodinamico.
Questa é la vera ragione dell'equivalenza e questo punto deve essere dimostrato.
Ricordiamo che nel microscopico ΔE é soggetto alla sola condizione $\Delta E << U$ e ΔE macroscopica, cioé $\frac{\Delta E}{N}$, sia tale che $\frac{\Delta E}{N} \to \Delta$ e > 0 per $N \to +\infty$.
Sia $\bar{S_m}(u,v) := \lim_{N\to+\infty} \frac{K}{N} \log(\mathcal{N}_\circ(U,V))$
$\mathcal{N}_\circ$ é stettamente crescente in U e pertanto $\bar{S_m}(u,v)$ lo sarà in u.
Dunque si avrà quando $N \to +\infty$:

$$\mathcal{N}_\circ(U,V) = e^{\frac{N\bar{S_m}(u-v)}{k}} \tag{42}$$

$$\frac{\mathcal{N}_\circ(U-DE,V)}{\mathcal{N}_\circ(U,V)} = e^{\frac{N(\bar{S_m}(u-\Delta e,v)-\bar{S_m}(u,v))}{k}} = e^N$$

con $\alpha > 0$ per la stretta monotonia di$\bar{S_m}$ in u.
Pertanto i due limiti nella formula (41) coincidono ed $S_m = \bar{S_m}$.
Dunque tutte le realizzazioni del microcanonico sono equivalenti perché $DE = NDe$, $De > 0$.
Consideriamo ora la costante $k = \frac{2}{3}\frac{k(\mu)}{N}$ con $k(\mu)$ uguale in entrambi i casi.
Allora l'equivalenza é formulabile cosí mettendo in corrispondenza lo stato canonico di parametri $\beta = \frac{1}{kT}$ e $v = v_C$ con quello microcanonico di parametri $u = u_m$ e $v = v_m$, tali che $T_C = \frac{1}{k\beta} = T_m$ e $v_c = v_m$, tutte le altre grandezze termodinamiche omonime dovranno coincidere.
Verifichiamo questa affermazione :
Per la (42) si ha:

$$Z = (\beta, v_m) = \beta \int_{U^\circ}^{\infty} e^{-\beta E}\mathcal{N}_\circ(E,V)dE = \tag{43}$$

$$= \beta N \int_{U^\circ}^{\infty} e^{-\beta N u} e^{\frac{NS_m(u,v_m)}{k}} du \cong N^N \max\left(-\beta u + \frac{1}{k}S_m(u,v_m)\right) .$$

Se il massimo é raggiunto in un punto solo, sotto $u_\circ$; dovrà essere

$$\beta = \frac{1}{k}\frac{\partial S_m}{\partial u}(u, v_m)\bigg|_{u=u_\circ} \tag{44}$$

Inoltre, se solo i punti u "molto vicini" ad $u_\circ$ contribuiscono all'integrale, possiamo scrivere

$$u_C = \frac{U}{N} = \frac{\int\limits_{U^\circ}^{\infty} e^{-\beta E}\mathcal{N}_\circ(E,V)\frac{E}{N}dE}{\int\limits_{U^\circ}^{\infty} e^{-\beta E}\mathcal{N}_\circ(E,V)dE} =$$

$$= \frac{\int\limits_{U^\circ}^{\infty} ue^{(-\beta u + \frac{S_m(u,v_m)}{k})N}du}{\int\limits_{U^\circ}^{\infty} e^{(-\beta u + \frac{S_m(u,v_m)}{k})N}du} \longrightarrow_{N\to+\infty} u_\circ$$

il che permette di ritrovare il significato di $u_\circ$ come energia interna.
Inoltre, per la (44), dato che $u_c = u_\circ$ si ha che

$$\beta = \frac{1}{k}\frac{\partial S_m}{\partial u}(u_c, v_m) = \frac{1}{k}T_m(u_c, v_m)$$

Prendendo $v_c = v_m$ e scegliendo u_c in modo tale che $T_c = T_m(u_m, v_m)$ avremo, per la formula dell'entropia canonica $s_c = \frac{f_c - u_c}{T_c}$ con $u_c = u_m = u_\circ$
Verifichiamo ora che $f_m(u_m, v_m) = f_c(\beta, v_c)$.
Questo segue dalla (43).
Infatti, per $N \to \infty$, essa dice che

$$f_c(\beta, v_m) = -\beta^{-1}\max(-\beta u + S_m(u, v_m)\frac{1}{k}) =$$

$$= -\beta^{-1}(-\beta u_c + \frac{1}{k}S_m(u_c, v_m)) = u_c - T_c S_m(u_c, v_m) =$$
$$= u_m - T_m S_m(u_m, v_m) = f_m(u_m, v_m)$$

dato che $T_c = T_m$ e $u_c = u_m$

8 Transizioni di fase

8.1 Descrizione termodinamica delle transizioni di fase

Consideriamo per semplicità solo il caso della transizione liquido-gas (esempio acqua-vapore acqueo). Possiamo osservare che un liquido sotto l'effetto di un riscaldamento diminuisce di pressione ed aumenta di volume finché non si raggiunge una temperatura, detta temperatura critica, tale che la pressione rimane costante anche se il volume continua ad aumentare. Poiché pressione e temperatura rimangono costanti, aumentando il volume dovrà diminuire la densità. Pertanto il liquido dovrà trasformarsi in gas (vaporizzazione). Le isoterme si presentano, dunque, cosí: Quando tutto il liquido é, poi, diventato gas la pressione ricomincia a scendere all'aumentare del volume. Vale il viceversa per il passaggio gas-liquido (condensazione). Le isoterme si presentano dunque cosí : Questa é una singola isoterma in condizione di coesistenza di fase. La pressione p nel tratto orizzontale, $p = p(T)$ dove T é la temperatura che definisce l'isoterma, si dice "pressione di vapore". Presentiamo ora, invece, il quadro globale della isoterma al variare di T. Per riprodurre isoterme del genere esiste una teoria macroscopica di tipo piú o meno fenomenologico ottenuta unendo l'equazione di Van der Waals con la costruzione di Maxwell.

8.2 L'equazione di Van der Waals

Guardiamo come é fatto il potenziale intermolecolare. Per ipotesi quato agisce solo su coppie di molecole. A distanze molto piccole questo potenziale sarà fortemente repulsivo, a media distanza sarà debolmente attrattivo, a grandi distanze nullo. Queste forme di potenziale intermolecolare (in ultima analisi empiriche) sono le piú adatte a un comportamento gassoso non lontano da quello perfetto; la parte infinitamente repulsiva significa che le molecole possono urtarsi in modo perfettamente elastico; in questo caso r sarà dell'ordine di grandezza del diamentro molecolare. Pertanto il volume effettivo disponibile per una singola molecola sarà piú piccolo di V di una quantità che dipende dal raggio molecolare r e dal numero totale di molecole N. Il volume effettivo disponibile al moto sarà $V - \frac{4}{3}\pi r^3 N$, assumendo per semplicità che le molecole siano di forma sferica. D'altra parte $\frac{N}{V} = \rho << 1 \to N = \rho V$ ed allora avremo

$$V_{\text{eff}} := V - \frac{4}{3}\pi r^3 N = V - \frac{4}{3}\pi p r^3 V = V - \beta$$

dove $\beta := \frac{4}{3}\pi \rho r^3 V$.
Quanto alla pressione, la parte attrattiva del potenziale puó generare "stati legati" con raggruppamenti di M molecole che compiono moti di tipo planetario che non richiedono alcun contenitore e di conseguenza non esercitano pressione sulle pareti. La parte attrattiva farà dunque diminuire la pressione. Di quanto? Del numero di coppie di molecole che si trovano in uno strato di spessore uguale alla portata attrattiva accanto al muro. Quante saranno mai queste coppie? Approssimativamente $\frac{N^2}{V^2}$ (piú precisamente $\frac{N(N-1)}{2V^2}$). Ora N e la portata di φsono costanti. Dunque esiste $\alpha > 0$ tale che $p = p_{\text{cin}} - \frac{\alpha}{V^2}$ dove p_{cin} := pressione cinetica é definita implicitamente dal ragionamento precedente. L'ipotesi di Van der Waals é che sostituendo V_{eff} e p_{cin} a V e p continuerà a valere l'equazione di stato dei gas perfetti. Allora

$$p_{\text{cin}} V_{\text{eff}} = RT$$

che puó essere riscritta nella forma

$$(p + \frac{\alpha}{V^2})(V - \beta) = RT \tag{45}$$

questa é l'equazione di stato di Van der Waals.

8.3 Isoterme di Van der Waals e temperature critiche

Studiamo le isoterme $p = p_T(V)$ definite dall'equazione (45). Si ha

$$p(V-\beta) = RT - \frac{\alpha}{V^2}(V-\beta) \Rightarrow p = \frac{RT}{V-\beta} - \frac{\alpha}{V^2} = p(V) \text{ con } V > b$$

Anzitutto osserviamo che (tralasciamo la dipendenza parametrica da T):

$$\lim_{V\to b^+} p(V) = +\infty \quad e \quad \lim_{V\to+\infty} p(V) = 0$$

Abbiamo poi :

$$p'(V) = -\frac{RT}{(V-\beta)^2} + \frac{2\alpha}{V^3} \quad e \quad p''(V) = \frac{2RT}{(V-\beta)^3} + \frac{6\alpha}{V^4}$$

Poniamo ora $p'(V) = \dfrac{g(V)}{(V-\beta)^2 V^3}$ con $g(V) = -RTV^3 + 2\alpha(V-\beta)^2$
Si ha che $g(0) = 2a\beta^2 > 0 \quad e \quad g(\beta) = -RT\beta^3 < 0 \Rightarrow$
$\Rightarrow \quad g(V)$ ha una radice fra 0 e β .
Ne seque che $g(V)$ puó avere al piú due radici in $]\beta, +\infty[$ e quindi $p(V)$ al piú due punti critici sullo stesso intervallo. Inoltre $g(\beta) < 0 \Rightarrow p(V)$ decrescente in un intorno destro di β. Controlliamo se $p(V)$ ha punti di inflessione in $]\beta, +\infty[$. Le condizioni sono $p'(V) = p''(V) = 0$ e quindi

$$RTV^3 + 2\alpha(V-\beta)^2 = 0 \quad e \quad 2RTV^4 + 6\alpha(V-\beta)^3 = 0 \Rightarrow \tag{46}$$

$$\Rightarrow 4\alpha(V-\beta)^2 = 6\alpha(V-\beta)^3 \Rightarrow 4V = 6(V-\beta) \Rightarrow V = 3\beta$$

Abbiamo quindi un solo flesso nel punto $V \equiv V_c = 3\beta$ (dove il pedice c sta ad indicare il termine "critico"). Pertanto

$$RT_c = \frac{2\alpha(V_c-\beta)^2}{V_c^3} = \frac{8\alpha}{27\beta}$$

$$p_c = \frac{RT_c}{V_c-\beta} - \frac{\alpha}{V_c^2} = \frac{\alpha}{27\beta^2}$$

Risolviamo o ra la prima equazionie della (46) in un intorno di V_c, cioé cerchiamo i punti critici in un tale intorno. Poniamo $V = 3\beta + \varepsilon$ e $RT = \frac{8\alpha}{27\beta} + \eta$ e sostituiamo ottenendo (dopo alcuni passaggi):

$$p = \frac{\alpha}{27b^2} - (1 + \frac{8\alpha}{27b})\frac{\eta\varepsilon}{4b^2} + \frac{2\alpha}{(3b)^3}\varepsilon + o(\varepsilon^2)$$

$$p' = -\frac{\eta}{(2b)^2}(1 - \frac{\varepsilon}{b}) + o(\varepsilon^2)$$

Dunque $p'(V) > 0$ se $\eta < 0$, se $\varepsilon < 0$ o anche $0 \leq \varepsilon < b$ allora le isoterme cambiano pendenza per $T < T_c$ purché ε sia piccolo o quando $\varepsilon < 0$ (cioé diminuendo il volume) quando si diminuisce la temperatura sotto T_c. Invece $p'(V) > 0$ se $a > b$ e $\eta < 0$. Pertanto il grafico delle isoterme avrà il seguente andamento:

Dunque per $T < T_c$ le isoterme avranno un minimo ed un massimo.
Se $T >> T_c$, $V >> V_c$, $p >> p_c$ le isoterme di Van der Waals riproducono bene i gas reali.
Usiamo ora p_c , T_c e V_c come unità di misura di p , RT e V, rispettivamente.
Poniamo cioé $\bar{p} = \frac{p}{p_c}$, $\bar{T} = \frac{T}{T_c}$ e $\bar{V} = \frac{V}{V_c}$. Allora l'equazione di Van der Waals diviene

$$(\bar{p} + \frac{3}{\bar{V}^2})(\bar{V} - \frac{1}{3}) = \frac{8}{3}\bar{T}R \tag{47}$$

che non contiene costanti caratteristiche di un particolare sistema (α e β) e dovrebbe, quindi, valere per tutti. In altre parole l'equazione (47) é un'equazione universalmente valida per tutte le sostanze se é vera l'ipotesi di Van der Waals.
Questa affermazione prende il nome di legge degli stati corrispondenti. É vera questa legge ? Se $T >> T_c$, $V >> V_c$, $p >> p_c$ si , cioé, sotto queste condizioni, le isoterme di Van der Waals approssimano molto bene quelle di un qualunque gas. In realtà si cerca di estendere la validità anche

vicino a T_c. Poiché $\left.\frac{dp}{dV}\right|_{V=V_c} = 0$ viene spontaneo supporre che T_c sia la temperatura critica per una transizione di fase gas-liquido. Tuttavia le isoterme sotto a quella critica non mostrano un tratto orizzontale, ma un tratto con un minimo ed un massimo. In particolare fra il minimo ed il massimo $\frac{\partial p}{\partial V} > 0$ in ovvio contrasto con l'esperienza (la pressione non puó aumentare aumentando il volume se N e T sono costanti). Volendo utilizzare Van der Waals sotto T_c occorre un accorgimento.

8.4 La costruzione di Maxwell

L'equazione di Van der Waals é del 1873. Già l'anno successivo Maxwell capí che esisteva un modo per utilizzarla anche sotto la temperatura critica. É la sua famosa costruzione delle aeree uguali; utile anche in molte altre circostanze. Consideriamo una isoterma con $T < T_c$. Essa avrà la forma:

Tracciamo i tratti orizzontali a pressione costante fra V_G e V_L (volume specifico del gas e del liquido rispettivamente). La curva con tale tratto orizzontale sarà, come sappiamo, la vera equazione di stato. Sappiamo inoltre che la densità subisce un salto al decrescere del volume da V_G a V_L. Come tracciare il tratto orizzontale fra i molti modi possibili? Ricordiamoci il caso delle isoterme empiriche e scegliamone una.

Il lavoro compiuto dal sistema nel tratto orizzontale vale, ovviamente, $\bar{p}(V_G - V_L)$ (nel caso liquido-gas, il segno sarà opposto nel caso gas-liquido). Vogliamo determinare $\bar{p}$ (e di conseguenza V_G e V_L) in modo tale che tagliando l'isoterma di Van der Waals a $\bar{p}$ si ottenga il medesimo lavoro: qui V_G e V_L saranno le ascisse dei punti in cui la retta orizzontale $p = \bar{p}$ taglia l'isoterma subcritica. Basta scegliere $\bar{p}$ in modo che le due aeree A e B in figura siano uguali.

Con questa scelta abbiamo

$$\int_{V_L}^{V_G} p dV = \int_{V_L}^{V_G} \bar{p} dV = \bar{p}(V_G - V_L)$$

In altre parole il lavoro compiuto dal sistema nell'espansione isoterma da V_G *e* V_L é pari a quello che si avrebbe con espansioni isoterme ed isobare a pressione $\bar{p}$.

É questa la costruzione di Maxwell.

Un'altra interpretazione di questa costruzione é la seguente: la trasformazione reversibile ciclica che parte da $(V_L, \bar{p})$, arriva a $(V_G, \bar{p})$ lungo il tratto rettilineo e ritorna a $(V_L, \bar{p})$ lungo l'isoterma é un ciclo di Carnot a temperatura costante. Pertanto

il lavoro compiuto in questa trasformazione deve essere nullo. Cioé

$$W = Q_2 - Q_1 = 0 \Rightarrow W = \bar{p}(V_G - V_L) - \int_{V_G}^{V_L} p dV = 0$$

$\Rightarrow$ l'area A deve essere uguale all'area B.

9 Lo sviluppo del viriale

Vogliamo ora ricavare l'equazione di Van der Waals tramite la meccanica statistica. A differenza del gas perfetto, nel gas reale c'é interazione fra molecola e molecola, come sappiamo. Consideriamo il caso piú semplice in cui l'iterazione fra le molecole é a due a due e uguale per tutte le coppie. Detta r la distanza fra una coppia qualsiasi assumeremo l'interazione intermolecolare come la forza derivante dal seguente potenziale (di Lennard-Jones) di origine empirica.

$$\varphi(r) = 4\varepsilon[(\frac{r_\circ}{r})^{12} - (\frac{r_\circ}{r})^6]$$

ε ha il significato di "intensità" della forza di interazione $\vec{F} = - \bigtriangledown \varphi(r)$ e $r_\circ$ quello di "dimensione molecolare". Infatti per $r << r_\circ$ il potenziale é grandissimo, la forza sarà dunque una repulsione molto violenta che simula l'urto elastico fra due sfere dure di diametro $r_\circ$. Il termine positivo fa si che φ abbia una parte negativa e quindi debolmente attrattiva.

Vogliamo, come nel caso del gas perfetto, calcolare la funzione di partizione canonica e da questa dedurre l'equazione di stato. Poniamo

$$K(\vec{p}) = \sum_{\imath=1}^{N} \frac{\vec{p_\imath}^2}{2m} \quad , \quad \vec{p_\imath} = m\vec{v_\imath} \quad ;$$

$$\phi(\vec{x}) = \sum_{\imath<j} \varphi(|\vec{x_\imath} - \vec{x_j}|) \quad , \quad \vec{x} = (\vec{x_1}, \ldots, \vec{x_N}) \quad .$$

Denotiamo poi

$$v = \frac{V}{N} \quad , \quad \beta = \frac{1}{kT} \quad , \quad \lambda = (\frac{2\pi mkT}{h^2})^{\frac{3}{2}}$$

dove h é una costante di normalizzazione avente la dimensione di una azione (energia per tempo). Allora:

$$Z(\beta, V) = \frac{1}{h^{3N}N!} \int\limits_{R^{3N}\times V^N} e^{-\beta k(\vec{p})-\beta\phi(\vec{x})} d\vec{p}d\vec{x} =$$

$$= \frac{1}{N!}(\frac{2\pi mkT}{h^2})^{\frac{3N}{2}} \int\limits_{V^N} e^{-\beta\phi(\vec{x})} d\vec{x} = \frac{\lambda^N}{N!} \int\limits_{V^N} \prod_{\imath<j} e^{-\beta\varphi(|\vec{x}_\imath - \vec{x}_j|)} d\vec{x}$$

perché, come sappiamo

$$\int\limits_{R^{3N}} e^{-\beta k(\vec{p})} d\vec{p} = \prod_{l=1}^{N} \int\limits_{R^3} e^{-\beta\frac{\vec{p}_l^2}{2m}} d\vec{p}_l - \prod_{l=1}^{N} (\frac{2\pi m}{\beta})^{\frac{3}{2}}$$

Dunque tutto si riduce al calcolo dell'<u>integrale configurazionale</u> $:= Q(N, \beta, V)$

$$Q := \int\limits_{V^N} \prod_{i<j} e^{-\beta\varphi(|\vec{x}_\imath - \vec{x}_j|)} d\vec{x}_1 \dots d\vec{x}_N$$

Per "calcolare" Q si utilizza uno sviluppo in serie noto come **sviluppo del viriale** o "serie del viriale". Poniamo

$$f_{\imath j} = f(r_{\imath j}) := e^{-\beta\varphi(|\vec{x}_\imath - \vec{x}_j|)} - 1$$

Scriviamo, aggiungendo e togliendo 1 ad ogni termine:

$$\prod_{\imath<j} e^{-\beta\varphi(|\vec{x}_\imath - \vec{x}_j|)} = \prod_{\imath<j} (f_{\imath j} + 1)$$

Sviluppando il prodotto nelle potenze di $f_{\imath j}$

$$\prod_{\imath<j} (f_{\imath j} + 1) = 1 + \sum_{\imath<j} f_{\imath j} + \sum_{\imath_1<j_1} \sum_{\imath_2<j_2 (\imath_1, j_1) \neq (\imath_2, j_2)} f_{\imath_1 j_1} f_{\imath_2 j_2} + \dots \qquad (48)$$

e sostituiamo nell'integrale ottenendo

$$Q = \int\limits_{V^N} (1 + \sum_{\imath<j} f_{\imath j} + \dots) d\vec{x}_1 \dots d\vec{x}_N$$

Definiamo

$$I = \frac{1}{2} \int\limits_{V} (e^{-\beta\varphi(\vec{r})} - 1) d\vec{r} = \frac{4\pi}{2} \int\limits_{0}^{\infty} (e^{-\beta\varphi(R)} - 1) R^2 dR$$

e riconduciamo tutti gli integrali di Q a potenze di I. Osserviamo, anzitutto, che il prodotto al primo membro della (48) consiste di $\dfrac{N(N-1)}{2}$ fattori. La prima somma del secondo membro, denotata P_1, ha dunque $\frac{N(N-1)}{2} = \binom{N}{2}$ addendi. La seconda somma ha invece un numero di addendi pari alla somma di tutti i numeri fra $\frac{N(N-1)}{2}$ e 1, é cioé

$$\frac{1}{2}[\frac{N(N-1)}{2} - 1]\frac{N(N-1)}{2} = \frac{N(N-1)}{4}[\frac{N(N-1)}{2} - 1]$$

Infatti, cominciando da f_{12}, si fanno $\frac{N(N-1)}{2} - 1$ prodotti a due a due; esauriti i prodotti con f_{12} si comincia con f_{13} e cosí via fino a $f_{N-2,N}$ che ammette un solo termine. In altre parole nella seconda somma (detta P_2) ci sono $\binom{M}{2}$ termini con $M = \binom{N}{2}$. Allo stesso modo ce ne sono $\binom{M}{3}$ nella terza (M oggetti a 3 a 3) etc,etc. In generale nella j-esima somma, detta P_j, ci sono $\binom{M}{j}$ termini. Pertanto

$$Z(\beta, V) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\lambda^N}{N!} \int\limits_{V^N} (1 + P_1 + P_2 + \ldots + P_{\frac{N(N-1)}{2}})d\vec{x}$$

Facciamo ora vedere che ogni termine P_k vale esattamente $I^k V^{N-k}$ una volta integrato su $d\vec{x} = d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \ldots d\vec{x}_N$. Cominciamo da $k = 1$.

$$J_1 := \int\limits_{V^N} f_{ij} d\vec{x} = \int\limits_{V^N} (e^{-\beta\varphi(|d\vec{x}_i - d\vec{x}_j|)} - 1)d\vec{x}_1 \ldots d\vec{x}_N \tag{49}$$

Poniamo $\vec{x}_i - \vec{x}_j = \sqrt{2}\vec{u}_1 - \vec{x}_i + \vec{x}_j = \sqrt{2}\vec{u}_2$ e lasciamo inalterate le altre J_k. Allora lo Jacobiano della trasformazione vale 1 e quindi otteniamo sostituendo nella (49)

$$J_1 = \int\limits_V (e^{-\beta\varphi(|\sqrt{2}\vec{u}_1|)} - 1)d\vec{u}_1 \int\limits_V d\vec{u}_2 \int\limits_{V^{3N-6}} d\vec{x}_1 \ldots d\vec{x}_{N-2} =$$

$$= V^{N-1} 4\pi \int\limits_0^{\infty} (e^{-\beta\varphi(r)} - 1)\frac{r^2}{2} dr = IV^{N-1}$$

Per $k=2$ abbiamo $\binom{M}{2}$ termini del tipo

$$J_2 = \int\limits_V^N f_{i_1 j_1} f_{i_2 j_2} d\vec{x}_1 \dots d\vec{x}_N$$

Anche qui, dato che $(i_1, j_1) \neq (i_2, j_2)$, basta porre

$$\vec{x}_{i_1} - \vec{x}_{j_1} = \sqrt{2}\vec{u}_1 \ \ , \ \ \vec{x}_{i_2} - \vec{x}_{j_2} = \sqrt{2}\vec{u}_2$$

$$\vec{x}_{i_1} + \vec{x}_{j_1} = \sqrt{2}\vec{v}_1 \ \ , \ \ \vec{x}_{i_1} - \vec{x}_{j_2} = \sqrt{2}\vec{v}_2$$

per trovare

$$J_2 = \int\limits_V (e^{-\beta\varphi(|\sqrt{2}\vec{u}_1|)} - 1) d\vec{u}_1 \int\limits_V (e^{-\beta\varphi(|\sqrt{2}\vec{u}_2|)} - 1) d\vec{u}_2 \int\limits_V d\vec{v}_1 \cdot$$

$$\cdot \int\limits_V d\vec{v}_2 \int\limits_{V^{3N-I_2}} d\vec{x}_1 \dots d\vec{x}_{N-4} = I^2 V^{N-2}$$

Lo stesso discorso, iterato per $k = 3, 4, 5, \dots, N$ ci da il risultato desiderato cioé :$J_k = I^k V^{N-k}$ (a meno di un fattore 2^k). Quindi il contributo totale della somma k-esima sarà

$$\binom{M}{k} I^k V^{N-k} = \frac{M!}{k!(M-k)!} I^k V^{N-k}$$

Pertanto

$$Z(\beta, V) = \frac{\lambda^N}{N!} \int\limits_{V^N} \sum_{k=0}^{M} P_k d\vec{q}_1 \dots d\vec{q}_N =$$

$$= \frac{\lambda^N}{N!} \sum_{k=0}^{M} \frac{M!}{k!(M-k)!} I^k V^{N-k} = \frac{\lambda^N}{N!} V^N \sum_{k=0}^{M} I^k \frac{M!}{k!(M-k)!} V^{-k} =$$

$$= \frac{\lambda^N}{N!} V^N \sum_{k=0}^{\frac{N(N-1)}{2}} V^{-k} \frac{(\frac{N(N-1)}{2}) \dots (\frac{N(N-1)}{2} - k + 1)}{k!}$$

Ora

$$(\frac{N(N-1)}{2}) \dots (\frac{N(N-1)}{2} - k + 1) V^{-k} =$$

$$= N^{2k}V^{-k}(1+o(N_{-1})) = \frac{1}{v^k}N^k = (\frac{V}{v^2})^k$$

poiché $N = \frac{V}{v}$. Concludiamo :

$$Z(\beta, V) = \frac{\lambda^N}{N!}V^N \sum_{k=0}^{\frac{N(N-1)}{2}} [1 + (\frac{IV}{v^2}) + \frac{1}{2!}(\frac{IV}{v^2})^2 + \ldots + (\frac{IV}{v^2})^{\frac{N(N-1)}{2}} + o(v^2)]$$

Prendiamo il logaritmo ed usiamo la formula di Stirling per calcolare il limite termodinamico quando $N \to +\infty$; cosí facendo otteniamo l'energia libera canonica

$$-\beta f_c(\beta, V) = \lim_{V\to+\infty} \frac{1}{N} \log[\frac{\lambda^N V^N}{N!} e^{V(Iv^{-2}+o(v^{-3}))}] =$$

$$= \log(v) + \log(\lambda e) + Iv^{-1} + o(v^{-2}) \tag{50}$$

poiché $Vv^{-2} = Nv^{-1}$. Calcoliamoci ora I nella approssimazione delle "sfere dure", cioé assumendo $\varphi(r)$ della forma

$$\varphi(r) = \begin{cases} +\infty & \text{se } r < r_0 \\ f(r) = -\beta\varphi(r) & \text{se } r > r_0 \end{cases}$$

cioé

$$f(r) = \begin{cases} -1 & \text{se } r < r_0 \\ -\beta\varphi(r) & \text{se } r > r_0 \end{cases}$$

Allora

$$I = \frac{1}{2}\int_0^{r_0} (-4\pi r^2)dr - \frac{\beta}{2}\int_{r_0}^{\infty} \varphi(r)4\pi r^2 dr = -4v_0 + \frac{32}{3}\beta\varepsilon v_0 := (b - \beta a)$$

con $b := 4v_0$, $a = \frac{32}{3}\varepsilon v_0$, $v_0 := (\frac{4\pi}{3})(\frac{r_0}{r})^3$.
Dunque dalla (50) troviamo

$$\beta p = -\beta \frac{\partial f_c}{\partial v}(\beta, v) = v^{-1} + (b + \beta a)v^{-2} + o(v^{-3})$$

Per $\beta << 1$ e a meno di termini di ordine v^{-3} l'equazione di stato é :

$$\beta p = v^{-1} + (b - \beta)v^{-2} \tag{51}$$

Confrontiamola con l'equazione di Van der Waals

$$\beta(p + \frac{a}{v^2})(v - b) = 1 \tag{52}$$

Si ha che

$$\beta(p + \frac{a}{v^2}) = \frac{1}{v-b} \Longrightarrow \beta p = -\frac{\beta a}{v^2} + \frac{1}{v-b} =$$

$$= \frac{1}{v} + \frac{b}{v^2} - \frac{\beta a}{v^2} + o(v^{-3}) = \frac{1}{v} + \frac{(b - \beta a)}{v^2} + o(v^{-3})$$

Dunque la (51) e l'equazione di Van der Waals coincidono a meno di termini di ordine v^{-3} che comunque erano già stati trascurati. Per di piú si vede che b é proporzionale alla parte repulsiva mentre a lo é a quella attrattiva, come avevamo già supposto euristicamente. Tenendo conto di tutte le correzioni si ottiene la "serie del viriale completa":

$$\beta p = v^{-1} + \sum_{k=2}^{\infty} C_k(\beta) v^{-k} \quad \text{con } \; C_2 = b - \beta a$$

Arrestandoci al primo termine si ha il gas perfetto, al secondo Van der Waals, etc. Sommando tutti i termini si ottiene l'equazione di stato esatta.

10 Transizioni magnetiche

10.1 Il modello microscopico dei materiali magnetici

Un altro grande merito della meccanica statistica é stato il fornire una spiegazione del magnetismo e dei vari fenomeni di transizione magnetica osservabili in certi tipi di materiali macroscopici (ferromagnetismo, magnetizzazione spontanea, magnetizzazione residua). Tutti possiamo osservare che i materiali ferrosi posti in una spira che porta corrente diventano calamite (elettrocalamite) e si smagnetizzano togliendo la corrente. Osserviamo poi che in natura esistono calamite, cioé magneti permanenti. La teoria macroscopica del magnetismo fu elaborata da Pierre Curie e Pierre Weiss all'inizio del secolo. Nel 1930 si cominció a ritrovarla con la meccanica statistica. Anche qui, come nei gas, l'evidenza sperimentale rivela una struttura microscopica nei materiali ferrosi. Qui, a differenza che nei gas, i costituenti elementari non possono muoversi liberamente; anzi, la struttura solida porta a ritenere che in prima approssimazione la materia sia un reticolo cristallino i cui punti siano occupati da particelle (atomi o molecole) che possiedono un momento magnetico e che si comportano come dipoli magnetici in una distribuzione di campo uniforme. Il fenomeno del paramagnetismo é questo: sottoponendo il materiale ad un campo magnetico si genererà una forza il cui effetto sarà quello di allineare i momenti magnetici del campo, mentre in assenza di campo essi saranno orientati casualmente. L'agitazione termica degli atomi (o molecole) ostacola il fenomeno. Dunque in assenza di campo il momento magnetico totale sarà nullo o quasi perché i momenti, essendo distribuiti piú o meno a caso, tenderanno ad avere somma zero. Quindi il materiale non avrà proprietà magnetiche. In presenza di campo invece il momento magnetico totale sarà proporzionale all'intensità del campo esterno (con costante di proporzionalità χ) e quindi il materiale sarà un magnete. La costante χ é detta suscettibilità paramagnetica e decresce al crescere della temperatura perché piú forte é l'agitazione termica piú difficilmente il campo esterno riesce ad allineare i dipoli. Il ferromagnetismo, con i suoi fenomeni di magnetizzazione permanente, spontanea, residua, avviene quando esiste una temperatura (detta critica) sotto la quale il materiale rimane magnetizzato anche quando il campo esterno viene tolto (magnetizzazione residua). In natura esistono magneti permanenti poiché questa magnetizzazione é avvenuta milioni di anni fa (magnetizzazione permanente o spontanea). Graficamente le curve di magnetizzazione in funzione dell'intensità H del campo esterno $\vec{H}$ sono le seguenti

Si noti che a campo nullo ($H = 0$) la curva di magnetizzazione non tende a zero ma a $\pm J$ (magnetizzazione residua). Questo peró avviene solo sotto una certa temperatura: anche qui l'agitazione termica si oppone alla magnetizzazione. Se questo fenomeno é avvenuto nel passato si ha la magnetizzazione spontanea permanente osservabile nelle calamite naturali.

10.2 Il modello di Ising

Il modello fondamentale per rendere conto di questa proprietà é noto come modello di Ising (1925) che fu peró inventato dal suo relatore di tesi W.Lenz. Si immagina di avere un reticolo Λ (per semplicità cubico) di dimensione d con $|\Lambda|$ =numero di punti di ogni "riga" del reticolo. Ogni punto del reticolo corrisponde ad assegnare d coordinate unitarie $\vec{i} = (i_1, \ldots, i_d)$. Su ogni punto del reticolo agisce una variabile aleatoria $\sigma_i = \pm 1$ (oppure semplicemente + o -) detta **spin**. Fisicamente stiamo parlando di due possibili orientazioni. Se le orientazioni degli spin sono tra loro indipendenti il sistema é quello di Bernoulli che già conosciamo: si trattra di $|\Lambda| = N^d$ tiri di dadi. Il punto é che le configurazioni di spin non sono tra loro indipendenti. Si influenzano con un' interazione reciproca e sotto l'azione di un campo magnetico esterno. Il campo esterno $\vec{H}$ lo si prende costante e quindi diretto lungo un asse con intensità H. Esso contribuisce all'interazione nel solito modo:

$$h\sum_{i\in\Lambda}\sigma_i \qquad \text{dove} \quad h=\frac{H}{N}.$$

Fra gli spin si assume invece un'interazione del tipo:

$$-\sum_{i,j\in\Lambda} J_{ij}\sigma_i\sigma_j = E_\Lambda(\sigma)$$

che é assolutamente la forma piú generale di interazione a due corpi fra spin a due a due. L'energia totale della configurazione sarà dunque

$$E_\Lambda(\sigma,h) := E_\Lambda(\sigma) - h\sum_{i\in\Lambda}\sigma_i\ .$$

In analogia con la distribuzione canonica si postula che la probabilità di una configurazione σ di spin sia:

$$\mu(\sigma)=\frac{e^{-\beta E_\Delta(\sigma,h)}}{Z(\beta,\Lambda,h)}$$

dove $Z(\beta,\Lambda,h)=\sum_{\{\sigma\}} e^{-\beta E_\Delta(\sigma,h)}$. Dunque $\mu(\sigma)$ é una distribuzione di probabilità discreta analoga a quella vista per gli schemi di Bernoulli che si riottengono per $E=0$ (ogni configurazione equiprobabile).

10.3 Le configurazioni piú probabili Ferromagnetismo e ordine a lunga portata

Se le configurazioni non sono tutte ugualmente probabili quali saranno quelle favorite? Osserviamo anzitutto che se $h\neq 0$ sono favorite quelle configurazioni per cui tutti gli spin sono paralleli alla direzione del campo. Infatti, in tal caso, il termine $\beta h\sum\sigma_i$ é massimo a parità del termine $\beta\sum J_{ij}\sigma_i\sigma_j$. Quindi quando c'é il campo gli spin tendono ad allinearsi alla sua direzione (paramagnetismo). Cosa succede quando si toglie il campo? Distinguiamo due casi:

$$\begin{array}{lll} \mathbf{a})J_{ij}>0 & \forall i,j\in\Lambda & : \ \text{caso ferromagnetico} \\ \mathbf{b})J_{ij}<0 & \forall i,j\in\Lambda & : \ \text{caso antiferromagnetico.} \end{array}$$

Nel caso ferromagnetico lo stato fondamentale, cioé quella configurazione σ che minimizza $E_\Lambda(\sigma)$, é quella in cui gli spin sono tutti paralleli. A temperatura nulla questa configurazione é "infinitamente" favorita rispetto a tutte le altre. In altre parole il sistema si trova in quella configurazione. Si ha quindi una magnetizzazione permanente (in direzione del campo od opposta): stato ordinato. All'aumentare della temperatura la probabilità delle altre configurazioni aumenta; puó succedere che l'ordine si mantenga fino ad una temperatura $\beta = \beta_c$ (temperatura critica) e quindi che si abbia una magnetizzazione permanente (o spontanea o residua o ordine a lunga portata); oppure che per $\beta > 0$ l'ordine si distrugga subito. Nel caso b) vi é un altro tipo di ordine: lo stato di minima energia é chiaramente quello in cui gli spin prossimi vicini sono antiparalleli e poi si procede come sopra. Rendiamo ora quantitative le intuizioni precedenti.

10.4 Magnetizzazione ed equazione di stato

Definiamo magnetizzazione del punto $x \in \Lambda$ il valore medio dello spin in x:

$$m_x(h,\beta) =< \sigma_x) = \frac{\sum\limits_{\{\sigma\}} e^{-\beta E(\sigma_x=1,h)} - \sum\limits_{\{\sigma\}} e^{-\beta E(\sigma_x=-1,h)}}{\sum\limits_{\{\sigma\}} e^{-\beta E(\sigma,h)}} \ .$$

Definiamo poi la magnetizzazione totale:

$$M(h,\beta) := \sum_{x\in\Lambda} m_x(h,\beta)$$

e la magnetizzazione specifica

$$m(h,\beta) := \frac{1}{|\Lambda|} M(h,\beta) \ .$$

Diciamo che l'interazione J_{ij} é invariante per traslazione se $J_{ij} = Ji - j$.

10.4.1 Lemma

Se J_{ij} é invariante per translazioni allora $m_x(h,\beta)$ non dipende da x e pertanto $m_x(h,\beta) = m(h,\beta)$.

Dimostrazione

Per definizione

$$m_x(h,\beta) = \frac{1}{Z}\sum_{\{\sigma\}}(e^{\beta[\sum\limits_{y\in\Lambda} J_{x-y}\sigma+h+h\sum\limits_{y\neq x}\sigma_y]} - e^{\beta[\sum\limits_{y\in\Lambda} J_{x-y}\sigma+h+h\sum\limits_{y\neq x}\sigma_y]}) =$$

$$= \frac{1}{Z}\sum_{\{\sigma\}} e^{h\sum\limits_{x\neq y}\sigma_y}[e^{\beta(\sum\limits_{t\in\Lambda} J_t\sigma_{x-t}+h)} - e^{\beta(\sum\limits_{t\in\Lambda} J_t\sigma_{x-t}-h)}]$$

che non dipende da x perché al variare di x si tratta di un riarrangiamento della somma $\sum\limits_{\{\sigma\}}$ su tutte le configurazioni $\{\sigma\}$.

c.v.d.

Restringiamoci d'ora in poi al caso ferromagnetico ed invariante per traslazioni. Data la funzione di partizione della misura di Gibbs

$$Z = \sum_{\{\sigma\}} e^{-\beta E_\Lambda(\sigma,h)} = \sum_{\{\sigma\}} e^{-\beta\sum J_{ij}\sigma_j\sigma_j - h\sum\sigma_i}$$

possiamo definire, come in termodinamica, la funzione di partizione

$$F = -\frac{1}{\beta}\log(z)$$

e la funzione di partizione specifica $f = \dfrac{F}{|\Lambda|}$. Il limite termodinamico corrisponde al limite in cui $\Lambda \to +\infty$ (reticolo infinito). Ci si aspetta che f abbia limite. In tal caso si ha:

$$m(\beta,h) =< \sigma >= \frac{d}{dh}\log(\mathcal{Z})$$

da cui

$$m(\beta,h) = \beta\frac{d}{dh}f(\beta,h) \quad . \tag{53}$$

Questa equazione altro non é se non l'equazione di stato del sistema. Se $\lim\limits_{h\to 0} f(\beta,h) = 0 \quad \forall\beta > 0$ allora $m(\beta,h) = 0$ ed il sistema ammette solo la fase paramagnetica. Se invece $\exists\beta_c$ tale che per $\beta > \beta_c$ la (53) ha soluzione $m = (\beta) \neq 0$ si ha una transizione di fase, esiste magnetizzazione residua ed il sistema si comporta come uno ferromagnetico. β_c si dice temperatura critica, per $\beta > \beta_c$ ferromagnetismo, per $\beta < \beta_c$ paramagnetismo.

10.5 L'approssimazione di Bragg-Williams. Soluzione del modello di Ising unidimensionale nell'approssimazione di campo medio.

Risolviamo ora il modello sotto un' ipotesi semplificatrice molto potente detta comunemente approssimazione di Bragg-Williams o teoria di campo medio. Essa permette di ritrovare le teorie di Curie e Weiss. Risolvere esattamente il sistema significa scrivere esplicitamente l'equazione di stato (53). Per fare ció si possono calcolare esplicitamente le f ma é piú semplice procedere in un altro modo. L'approssimazione di Bragg-Williams afferma che ogni spin sente l'azione di tutti gli altri allo stesso modo. Quantitativamente si pone $J_{ij} = J_{i-j} = -\dfrac{J}{N}$ dove per semplicità abbiamo preso $d = 1, |\Lambda| = N$. Dunque

$$E_\Lambda(\sigma) = -\frac{J}{N}\sum_{i<j=1}^{N} \sigma_i\sigma_j - h\sum_{i=1}^{N}\sigma_i \ .$$

Calcoliamo

$$m = < \sigma_i > \quad \forall x \in \Lambda \ .$$

10.5.1 Lemma

$$m =< \sigma_x >=< \tanh\left[\beta\Big(h + \frac{J}{N}\sum_{i=1}^{N}\sigma_i\Big)\right] > \ .$$

<u>*dimostrazione*</u>
Come nella dimostrazione del lemma precedente

$$< \sigma_x >= \frac{1}{Z}\sum_{\{\sigma\}}\sigma_x e^{-\beta(\sum J_{xy}\sigma_x\sigma_y + h\sum_i \sigma_i)}$$

ma $J_{xy} = -\frac{J}{N}$ e allora prendendo, ad esempio, $\sigma_x = 1$ si ha

$$< \sigma_x >= \frac{\sum_{\{\sigma\}} e^{\frac{\beta J}{N}\sum_y \sigma_y + \beta h + \beta\sum_{i\neq x}\sigma_i} - \sum_{\{\sigma\}} e^{-\frac{\beta J}{N}\sum_y \sigma_y - \beta h + \beta\sum_{i\neq x}\sigma_i}}{\sum_{\{\sigma\}} e^{\frac{\beta J}{N}\sum_y \sigma_y + \beta h + \beta\sum_{i\neq x}\sigma_i} + \sum_{\{\sigma\}} e^{-\frac{\beta J}{N}\sum_y \sigma_y - \beta h + \beta\sum_{i\neq x}\sigma_i}} =$$

$$= \sum_{\{\sigma\}} \frac{e^{\frac{\beta J}{N}\sum_y \sigma_y + \beta h} - e^{-(\frac{\beta J}{N}\sum_y \sigma_y + \beta h)}}{e^{\frac{\beta J}{N}\sum_y \sigma_y + \beta h} + e^{-(\frac{\beta J}{N}\sum_y \sigma_y + \beta h)}} =< \tanh\left[\frac{\beta J}{N}\sum_{y=1}^{N}\sigma_y + \beta h\right] >$$

poiché i termini $e^{h\sum_{i=1}^{N}\sigma_i}$ si cancellano.

c.v.d.

10.5.2 Lemma

$$< \tanh\left[\beta\left(h + \frac{J}{N}\sum_{i=1}^{N}\sigma_i\right)\right] >= \tanh\left(< \beta h + \frac{\beta J}{N}\sum_{i=1}^{N}\sigma_i > \right)$$

<u>*dimostrazione*</u>
Sviluppando $\tanh(x)$ ci accorgiamo che lo sviluppo in questione ha solo termini dispari.

$$\tanh(x) = x - \frac{x^3}{3} + \frac{x^5}{5} - \dots$$

Ora basta osservare che $\sigma_x^2 = 1 \;\; \forall x \in \Lambda$ e che quindi $< \sigma_x^2 >=< \sigma_x >^2$. Da cui l'enunciato.

c.v.d.

Poiché $\frac{J}{N} < \Sigma_{\sigma_i} >= \frac{J}{N}Nm = m$ possiamo concludere che

$$m = \tanh(\beta h + \beta J m)$$

é l'equazione di stato da noi cercata.

10.6 Soluzione dell'equazione di stato: magnetizzazione spontanea e residua

Riprendiamo l'equazione di stato appena trovata. Essa é del tipo

$$x = \tanh(A + Bx) \quad \text{dove } \beta > 0.$$

Ricordiamo che il grafico della tangente iperbolica é:

Pertanto quello di $\tanh(A+Bx)$ con $A, B > 0$ sarà

oppure il grafico simmetrico per $A < 0$. Pertanto se $h > 0$ oppure $h < 0$ l'equazione $m = \tanh(\beta h + \beta J m)$ ha sempre una soluzione $m = m(h)$ con $m(h) > 0$ se $h > 0$ o con $m(h) < 0$ se $h < 0$. Questa é la fase paramagnetica: gli spin sono, in media, ugualmente orientati nella direzione del campo purché l'intensità del campo non sia nulla anche se é arbitrariamente piccola. Se l'intensità é nulla $(h = 0)$ si vede subito che la funzione $y = \tanh(J\beta m)$ puó intercettare la bisettrice $y = m$ se e solo se $J\beta > 1$. La condizione $\beta J = \dfrac{J}{kT} = 1$ definisce dunque una temperatura critica $T_c = \dfrac{J}{k}$. Per $T > T_c$ e $\beta J < 1$ l'equazione $m = \tanh(\beta J_m)$ possiede solo la soluzione banale $m = 0$ che corrisponde ancora alla fase paramagnetica: niente magnetizzazione in assenza di campo. Se invece $T < T_c$ l'equazione ha anche due soluzioni non banali: una positiva e l'altra, simmetricamente, negativa. Siano queste soluzioni $\pm m(T)$. Esse corrispondono ai due stati possibili di magnetizzazione residua (spontanea). Poiché

$$\lim_{T \to 0^{\pm}} \tanh(\beta m) = \pm 1$$

il grafico di $m(T)$ (disegnamo solamente la parte positiva) é il seguente: Come già sappiamo per $T = 0$ risulta $< m > = < \sigma_x > = 1$ cioé tutti gli spin valgono 1 (ordine totale). Ricaviamo ora la magnetizzazione spontanea vicino a T_c. Poiché $m \ll 1$ per $T \to T_c$, sviluppando la tanh l'equazione di stato diventa:

$$m = \beta J m - \frac{(\beta J m)^3}{3} \Longrightarrow 1 = \beta J - \frac{(\beta J)^3}{3} m^2 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow m^2 = 3 \frac{(\beta J - 1)}{(\beta J)^3}$$

poiché $\beta J > 1$ si ha

$$m(T) = \frac{\pm\sqrt{3}\sqrt{\frac{J}{kT} - 1}}{(\frac{J}{kT})^{\frac{3}{2}}} = \dots$$

dunque la transizione di fase é del secondo ordine (esponente critico $= \frac{1}{2}$).

Indice