

SISTEMI CHIUSI: L'INSIEME CANONICO

III.1. Sistemi in contatto con un termostato

Spesso i sistemi fisici che si considerano in termodinamica non sono isolati ma sono in contatto termico con un altro sistema a temperatura fissata. In questo caso l'energia del sistema A che si considera non è fissata, ma è fissata la sua temperatura T , eguale a quella dell'altro sistema B , che funge dunque da termostato. Inoltre, poichè il recipiente del sottosistema A non è in comunicazione col termostato, il sottosistema A non può scambiare materia, cioè atomi, con il termostato: diremo pertanto che A costituisce un *sistema chiuso*. Affinchè la temperatura T del termostato non varii apprezzabilmente quando esso scambia energia – sotto forma di calore – con il sistema A considerato, occorre che la capacità termica del termostato sia molto più grande della capacità termica del sistema A . Per soddisfare a questa condizione, basterà supporre che il termostato sia composto di un certo numero N_B di sottosistemi identici e far tendere N_B all'infinito. Si può dimostrare che il risultato finale è indipendente dalle caratteristiche dei sottosistemi che compongono il termostato. La dimostrazione si basa sul teorema del limite centrale di Laplace [Pierre Simon de Laplace (Beaumont-en-Auge 28.3.1749 – Parigi 5.3.1827) *Teoria analitica della probabilità* (1812)] e viene riportata nelle Appendici A e B. Potremo comunque per semplicità, ma senza perdere generalità, supporre dapprima che il termostato sia costituito da un gas ideale composto di N_B molecole.

Per calcolare il valor medio di una grandezza $f(\mathbf{z}_A)$ relativa al sottosistema A , basterà

sostituire nelle formule (6.4) e (6.5) del Cap.II l'espressione

$$\omega_B(E, N_B, V_B) = \frac{(\sqrt{2\pi m})^{3N_B}}{\Gamma(3/2N_B)} V_B^{N_B} E^{-1+3N_B/2} \quad , \quad (1.1)$$

che deriva dalla formula (5.5) che abbiamo ricavato nel capitolo precedente per un gas ideale. Semplificando fattori costanti che compaiono sia a numeratore che a denominatore, si ottiene dunque

$$\begin{aligned} \langle f \rangle &= \frac{\int d\mathbf{z}_A f(\mathbf{z}_A) [E - H_A(\mathbf{z}_A)]^{-1+3N_B/2}}{\int d\mathbf{z}'_A [E - H_A(\mathbf{z}'_A)]^{-1+3N_B/2}} \\ &= \frac{\int d\mathbf{z}_A f(\mathbf{z}_A) [1 - H_A(\mathbf{z}_A)/E]^{-1+3N_B/2}}{\int d\mathbf{z}'_A [1 - H_A(\mathbf{z}'_A)/E]^{-1+3N_B/2}} \quad . \end{aligned} \quad (1.2)$$

Occorrerà ora far tendere all'infinito sia N_B che l'energia totale E in modo che

$$\frac{E}{N_B} = \frac{3}{2}kT + O\left(\frac{N_A}{N_B}\right) \quad . \quad (1.3)$$

Nel limite che stiamo considerando si può infatti trascurare l'energia del sistema A in confronto all'energia del termostato che è data dalla formula (1.3). Si ha dunque

$$\lim_{N_B \rightarrow \infty} \left[1 - \frac{2H_A(\mathbf{z}_A)}{3N_B kT} \right]^{-1+3N_B/2} = \exp\{-\beta H_A(\mathbf{z}_A)\} \quad (1.4)$$

dove, seguendo la consuetudine, si è posto

$$\beta \equiv \frac{1}{kT} \quad . \quad (1.5)$$

Sostituendo nella (1.2) si ha (eliminando l'indice A)

$$\langle f \rangle = \frac{\int d\mathbf{z} f(\mathbf{z}) \exp\{-\beta H(\mathbf{z})\}}{\int d\mathbf{z}' \exp\{-\beta H(\mathbf{z}')\}} \quad . \quad (1.6)$$

Questa formula permette di calcolare direttamente il valor medio di una grandezza f riguardante un sistema in equilibrio termico con un termostato a temperatura T .

L'espressione (1.6) si può considerare come una media eseguita rispetto ad un particolare insieme statistico, tale che i punti rappresentativi sono distribuiti su tutto lo spazio delle fasi con densità proporzionale a $\exp\{-\beta H\}$. Un insieme statistico di questo tipo è chiamato *canonico* e l'espressione (1.6) è detta *media canonica*.

Vogliamo ora controllare per esercizio che la media canonica (1.6) sia in accordo con il teorema di equipartizione della energia cinetica che abbiamo dimostrato nel Cap.II. Applicato al sistema isolato che comprende anche il termostato, questo teorema ci dice che il valor medio del contributo all'energia cinetica di un grado di libertà del sistema è eguale al valor medio del contributo di un grado di libertà del termostato e cioè a $(1/2)kT$. Dobbiamo dunque calcolare l'espressione

$$\left\langle p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} \right\rangle = \frac{\int d\mathbf{z} p_i (\partial H / \partial p_i) e^{-\beta H}}{\int d\mathbf{z} e^{-\beta H}} \quad . \quad (1.7)$$

Osserviamo che integrando per parti si ha

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} dp_i p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} e^{-\beta H} &= -kT \int_{-\infty}^{+\infty} dp_i p_i \frac{\partial}{\partial p_i} e^{-\beta H} = \\ &= -kT e^{-\beta H} p_i \Big|_{-\infty}^{+\infty} + kT \int_{-\infty}^{+\infty} dp_i e^{-\beta H} = \\ &= kT \int_{-\infty}^{+\infty} dp_i e^{-\beta H} \quad . \end{aligned} \quad (1.8)$$

Integrando rispetto alle altre variabili e sostituendo nella (1.7) si ha il risultato atteso:

$$\left\langle p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} \right\rangle = kT \quad , \quad (1.9)$$

in accordo con il teorema di equipartizione.

III.2. Pressione ed energia media nell'insieme canonico.

Nella situazione descritta nel paragrafo precedente l'energia non ha un valore fissato.

Dovremo dunque calcolare il suo valor medio per mezzo della formula (1.6):

$$\begin{aligned} U \equiv \langle H \rangle &= \frac{\int d\mathbf{z} H e^{-\beta H}}{\int d\mathbf{z} e^{-\beta H}} \\ &= -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \quad , \end{aligned} \quad (2.1)$$

dove si è posto

$$\begin{aligned} Z &= Z(\beta, N; \alpha) \equiv \\ &c_N \int_V d^3 r_1 \dots \int_V d^3 r_N \int d^3 p_1 \dots \int d^3 p_N \exp\{-\beta H(\mathbf{r}, \mathbf{p}; \alpha)\} \quad . \end{aligned} \quad (2.2)$$

Questa espressione è chiamata *funzione di partizione canonica* ed è molto utile nei calcoli.

Il coefficiente c_N che dipende solo da N , si può fissare in modo arbitrario e sparisce nella espressione (2.1). Per fare in modo che la funzione di partizione risulti adimensionale, è necessario che c_N abbia le dimensioni di $(\text{erg s})^{-3N}$.

Possiamo anche calcolare il valor medio di H^2

$$\langle H^2 \rangle = \frac{1}{Z} \int d\mathbf{z} H^2 e^{-\beta H} = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} \quad (2.3)$$

e dunque calcolare il quadrato della fluttuazione quadratica media, o scarto quadratico medio, dell'energia del sistema chiuso

$$\begin{aligned} \langle (H - \langle H \rangle)^2 \rangle &= \langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2 = \\ &\frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} - \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2 = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} = kT^2 \frac{\partial U}{\partial T} \quad . \end{aligned} \quad (2.4)$$

Il valor medio della forza esterna generalizzata connessa ad un parametro α_j , è data da

$$\left\langle -\frac{\partial H}{\partial \alpha_j} \right\rangle = -\frac{1}{Z} \int d\mathbf{z} \frac{\partial H}{\partial \alpha_j} e^{-\beta H} = kT \frac{\partial}{\partial \alpha_j} \ln Z \quad . \quad (2.5)$$

Inoltre, se il parametro esterno è il volume V si avrà la seguente espressione per la pressione

$$p = \frac{\partial}{\partial V} [kT \ln Z] \quad . \quad (2.6)$$

Si vede che il calcolo di molte medie canoniche si può ricondurre al calcolo della funzione di partizione Z . Se la hamiltoniana ha la forma (2.1) del Cap.I, le integrazioni sui momenti nella formula (2.2) si possono eseguire immediatamente. Infatti si ha

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dp_j \exp \left\{ -\beta \frac{p_j^2}{2m} \right\} = \sqrt{2\pi mkT}$$

e dunque, eseguendo in questo modo le integrazioni su tutti i $3N$ momenti canonici, abbiamo

$$Z(\beta, N, V; \alpha) = c_N \left(\sqrt{2\pi mkT} \right)^{3N} \int_V d\mathbf{r}_1 \dots \int_V d\mathbf{r}_N \exp \{ -\beta \Phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) - \beta \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N; \alpha) \} . \quad (2.7)$$

Nell'eseguire l'integrale sulle coordinate \mathbf{r}_i basterà fare variare queste ultime all'interno del recipiente, perchè non appena una particella si avvicina alle pareti, il potenziale Ψ tende all'infinito e l'esponenziale che compare sotto il segno di integrale si annulla.

Nel caso di un gas ideale il potenziale all'interno del recipiente è trascurabile e dunque si avrà

$$Z = c_N V^N (2\pi mkT)^{3N/2} \quad . \quad (2.8)$$

Sostituendo nella (2.1) e nella (2.4) si ottiene

$$U = \langle H \rangle = \frac{3}{2} NkT \quad , \quad (2.9)$$

$$\Delta U = \sqrt{\langle (H - \langle H \rangle)^2 \rangle} = kT \sqrt{\frac{3}{2} N} \quad . \quad (2.10)$$

Si vede che se N è grande la fluttuazione quadratica media dell'energia risulta molto più piccola del suo valor medio, cioè l'energia è una variabile normale. Sostituendo la (2.8) nella (2.6) si ottiene, come ci si aspetta,

$$p = \frac{N}{V} kT \quad . \quad (2.11)$$

Il calcolo della funzione di partizione nel caso di un gas reale verrà trattato brevemente più avanti.

III.3. Richiami di termodinamica classica.

Riassumiamo brevemente i principali concetti della termodinamica classica.

- a) *Stato di un sistema termodinamico.* Lo stato di un sistema termodinamico è definito dal valore di alcune grandezze determinabili con misure macroscopiche, quali il volume, la massa, la pressione etc.
- b) *Equilibrio termodinamico.* I sistemi macroscopici tendono all'equilibrio termodinamico in cui le variabili macroscopiche restano costanti nel tempo, a parte fluttuazioni molto piccole o, se apprezzabili, molto rare.
- c) *Primo principio.* Partiamo dal concetto di trasformazione adiabatica, che supponiamo noto. Il primo principio si può esprimere dicendo che nelle trasformazioni adiabatiche il lavoro eseguito dal sistema dipende solo dallo stato iniziale e dallo stato finale. Ne segue che possiamo definire una funzione di stato U detta energia interna tale che, chiamato $\delta\mathcal{L}$ il lavoro eseguito in una trasformazione infinitesima, si abbia

$$dU = -\delta\mathcal{L} \quad . \quad (3.1)$$

Nei casi più semplici si ha

$$\delta\mathcal{L} = pdV \quad . \quad (3.2)$$

In generale occorrerà introdurre più parametri $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_r$ e si avrà

$$\delta\mathcal{L} = \sum_{j=1}^r \mathcal{F}_j d\alpha_j \quad . \quad (3.3)$$

dove $\mathcal{F}_1, \dots, \mathcal{F}_r$ sono forze esterne generalizzate. Se si tratta di trasformazioni reversibili, tali cioè che il sistema resti sempre molto vicino all'equilibrio termodinamico, nella (3.2) e nella (3.3) le grandezze p ed \mathcal{F}_i saranno quelle relative ad uno stato di

equilibrio. Se la trasformazione non è adiabatica, potremo **definire** la quantità di calore δQ assorbita dal sistema per mezzo della formula

$$\delta Q \equiv \delta \mathcal{L} + dU \quad . \quad (3.4)$$

d) *Il concetto di temperatura.* Quando si portano a contatto due sistemi, ognuno dei quali è in equilibrio termodinamico, si stabilisce un equilibrio termodinamico del sistema complessivo ed in questo processo si ha un passaggio di calore da un sistema all'altro. Si può associare ad ogni sistema in equilibrio termodinamico un numero reale τ che chiameremo temperatura empirica in modo che, quando due sistemi vengono portati a contatto, il calore passi sempre dal sistema a temperatura maggiore a quello a temperatura minore.

e) *Il secondo principio per le trasformazioni reversibili.* Si può trovare una funzione crescente $T(\tau)$ della temperatura empirica τ in modo tale che, per trasformazioni reversibili, l'integrale

$$\int_A^B \frac{\delta Q}{T} \quad (3.5)$$

dipenda solo dallo stato iniziale A e dallo stato finale B . La grandezza T è la temperatura assoluta. Segue che si può definire una funzione di stato S , l'entropia, con la proprietà

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad . \quad (3.6)$$

Come l'energia interna, l'entropia è definita a meno di una costante additiva.

f) *Secondo principio per le trasformazioni irreversibili.* Per trasformazioni irreversibili, si ha

$$S(B) - S(A) > \int_A^B \frac{\delta Q}{T} \quad . \quad (3.7)$$

Dalle formule precedenti si ottiene

$$dU = -pdV + TdS \quad , \quad (3.8)$$

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T}dV \quad (3.9)$$

e dunque

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V \quad , \quad (3.10)$$

$$p = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U = \frac{(\partial S / \partial V)_U}{(\partial S / \partial U)_V} \quad . \quad (3.11)$$

È utile definire la nuova funzione

$$F \equiv U - TS \quad (3.12)$$

detta energia libera (di Helmholtz). Differenziando si ottiene

$$dF = -pdV - SdT \quad (3.13)$$

e dunque

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \quad , \quad (3.14)$$

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \quad , \quad (3.15)$$

$$U = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \quad . \quad (3.16)$$

L' estensione al caso in cui siano presenti forze generalizzate è immediata.

III.4. La base statistica dei principi della termodinamica.

Abbiamo già discusso nei capitoli precedenti la tendenza all'equilibrio termodinamico ed il concetto di temperatura. Il primo principio esprime la conservazione dell'energia e, pertanto, si può identificare l'energia interna U con il valor medio dell'energia $\langle H \rangle$. Per ricavare il secondo principio, consideriamo un sistema in equilibrio termico con un termostato e facciamo variare sia la temperatura del termostato sia i parametri $\alpha = (\alpha_1, \dots, \alpha_r)$. Supponiamo che questa variazione sia molto lenta in modo che possa continuamente ristabilirsi l'equilibrio termodinamico, il che corrisponde a considerare una trasformazione reversibile.

Dalle equazioni (3.3) e (2.5) si vede che il lavoro è dato da

$$\delta\mathcal{L} = kT \sum_{j=1}^r \frac{\partial \ln Z}{\partial \alpha_j} d\alpha_j \quad , \quad (4.1)$$

mentre dalla (2.1) si vede che l'energia interna è

$$U = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \quad , \quad (4.2)$$

da cui segue

$$dU = -\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} d\beta - \sum_{i=1}^r \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta \partial \alpha_i} d\alpha_i \quad . \quad (4.2)$$

Potremo pertanto scrivere

$$\begin{aligned} \frac{dU + \delta\mathcal{L}}{T} = & k \sum_{i=1}^r \frac{\partial \ln Z}{\partial \alpha_i} d\alpha_i - k\beta \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} d\beta - k\beta \sum_{i=1}^r \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta \partial \alpha_i} d\alpha_i = \\ & k \sum_{i=1}^r \frac{\partial}{\partial \alpha_i} \left(\ln Z - \beta \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right) d\alpha_i + \\ & k \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\ln Z - \beta \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right) d\beta \quad . \end{aligned} \quad (4.3)$$

Si ottiene dunque la formula (3.6), che esprime il secondo principio, a patto di porre

$$S_c(\beta, N; \alpha) = k \left(\ln Z - \beta \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right) + \text{costante} \quad . \quad (4.4)$$

Questa formula permette di calcolare l'entropia. Si vede che modificando la costante c_N che compare nella definizione (2.2) di Z non si fa altro che modificare la costante dell'entropia.

Dalle formule precedenti si ottiene la seguente semplice formula per l'energia libera

$$F \equiv -kT \ln Z \quad . \quad (4.5)$$

Nota l'energia libera in funzione di α_j e di T , le formule (3.14) e (3.15) permettono di trovare tutte le altre grandezze termodinamiche.

Vale la pena di osservare che, se poniamo $W \equiv -\ln Z = \beta F$, risulta

$$\dot{W} \equiv \frac{\partial W}{\partial \beta} = U \quad , \quad \beta \dot{W} - W = k^{-1} S_c \quad ,$$

vale a dire, l'entropia canonica é la *trasformata di Legendre* del potenziale W .

Nel caso di un gas ideale, dalla (2.8) si ha

$$F = -kT \left[\ln c_N + \frac{3}{2} N \ln(2\pi m k T) + N \ln V \right] \quad . \quad (4.6)$$

Da questa formula si ricava la solita espressione per la pressione e la seguente espressione per l'entropia:

$$\begin{aligned} S(N, T, V) &= k \ln c_N + \frac{3}{2} N k + \frac{3}{2} N k \ln(2\pi m k T) + N k \ln V \\ &= N k \ln \left[V (k T)^{3/2} \right] + k \ln c_N + N s_0 \quad . \end{aligned} \quad (4.7)$$

dove

$$s_0 \equiv \frac{3}{2} k \{1 + \ln[2\pi m]\} \quad . \quad (4.8)$$

Vale la pena osservare, a questo proposito, che la dipendenza da N della costante c_N non può essere del tutto arbitraria al fine di evitare inconsistenze. Consideriamo infatti due quantità A e B di gas ideale, costituite da N_A ed N_B atomi rispettivamente, che si trovano racchiusi in due recipienti separati di volumi V_A e V_B alla stessa temperatura di equilibrio

T . Calcoliamo la differenza di entropia nel passare ad un sistema complessivo $A + B$, in cui mettiamo in comunicazione i recipienti in modo che $V = V_A + V_B$ ed $N = N_A + N_B$.

Poichè la temperatura di equilibrio T è sempre la stessa, dalla (4.7) si ricava

$$\begin{aligned} \Delta S &\equiv S_{A+B} - S_A - S_B \\ &= kN_A \ln \frac{V}{V_A} + N_B \ln \frac{V}{V_B} + k \ln \frac{c_N}{c_{N_A} c_{N_B}} \geq 0 \quad , \end{aligned} \quad (4.9)$$

supponendo, per semplicità, che la massa m di tutti gli atomi sia la stessa. Quando le pressioni dei gas p_A e p_B sono diverse, il risultato (4.9) per la miscela sarebbe accettabile (cioè $\Delta S > 0$) se $c_N \geq c_{N_A} c_{N_B}$. Ma se $p_A = p_B$ arriveremmo ad un paradosso in quanto $S_{A+B} > S_A + S_B$, mentre la differenza di entropia dovuta alla miscela dovrebbe essere in questo caso ovviamente nulla: è questo il celebre *paradosso di Gibbs*. Per risolverlo, Josiah Willard Gibbs [New Haven, Connecticut (U.S.A.) 11.02.1839 - ivi 28.04.1903] osservò che se si pone

$$c_N = \frac{1}{N! h^{3N}} \quad , \quad (4.10)$$

dove h è una quantità indipendente da N ed avente le dimensioni di una azione, la formula per l'entropia, per N molto grande, diviene

$$S(N, T, V) \approx Nk \ln[v(\sqrt{kT})^3] + N\hat{s}_0 \quad , \quad (4.11)$$

in cui

$$v = \frac{V}{N} \quad , \quad \hat{s}_0 \equiv \frac{3}{2}k \left\{ \frac{5}{3} + \ln \frac{2\pi m}{h} \right\} \quad . \quad (4.12)$$

In questo modo, la variazione di entropia dovuta alla miscela è data correttamente dalla (4.9) e in particolare, nel caso in cui $p_A = p_B$, si avrà coerentemente $\Delta S = 0$ in quanto

$$v = \frac{V_A}{N_A} = \frac{V_B}{N_B} = \frac{V_A + V_B}{N_A + N_B} \quad , \quad (4.13)$$

che garantisce l'additività dell'entropia. Si vedrà poi come la formula (4.11) apparirà in modo naturale come limite classico dalla corrispondente formula della meccanica statistica quantistica, in cui h coincide con il quanto d'azione, cioè la costante di Planck.

III.5. L'entropia nell'insieme canonico.

Abbiamo visto dalla uguaglianza (4.4) come definire la funzione di stato entropia nell'ambito dell'insieme canonico. Risulta istruttivo mostrare come l'entropia canonica così definita coincida, per sistemi macroscopici costituiti da un enorme numero di atomi, con la funzione di stato ottenuta nella (7.23) del Cap.II a partire dalla distribuzione microcanonica. In questo senso apparirà evidente come le funzioni di stato termodinamiche, per un sistema macroscopico all'equilibrio termico, siano univocamente determinate qualunque sia l'insieme rappresentativo impiegato per calcolarle (purchè compatibile), a partire dalla dinamica microscopica del sistema meccanico in oggetto.

Nell'ambito dell'insieme canonico, la funzione di stato più direttamente calcolabile risulta essere l'energia libera di Helmholtz in quanto

$$Z_N(\beta; \alpha) \equiv \exp\{-\beta F_N(\beta; \alpha)\} \quad . \quad (5.1)$$

Tenuto conto delle formule (1.11) e (2.6) del Cap.I e della definizione (7.17) del Cap.II, otteniamo

$$\begin{aligned} Z_N(\beta; \alpha) &= c_N \int d\mathbf{z} \exp\{-\beta H_N(\mathbf{z}; \alpha)\} = \\ &= c_N \int_0^\infty dE e^{-\beta E} \int_{S_E} \frac{dS}{|\nabla H_N|} = \\ &= c_N \int_0^\infty dE \omega(E, N; \alpha) e^{-\beta E} = \\ &= \int_0^\infty \frac{dE}{\Delta E} \exp\{-\beta E + k^{-1} \sigma(E, N; \alpha)\} \quad , \end{aligned} \quad (5.2)$$

avendo posto il minimo della funzione di Hamilton H_N uguale a zero e scegliendo, come naturale, $c_N = \mathcal{C}_N$. Poichè il sistema macroscopico che consideriamo sta in equilibrio termico con un termostato di capacità termica molto più grande, il valore medio all'equilibrio termico di H_N , che è una variabile normale, sarà praticamente costante; posto dunque

$\langle H_N \rangle = U$, dal teorema di Taylor avremo con $0 < \eta < 1$

$$\begin{aligned} \sigma(E, N; \alpha) = \\ \sigma(U, N; \alpha) + (E - U) \left(\frac{\partial \sigma}{\partial E} \right) (E = U) + \frac{(E - U)^2}{2} \left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial E^2} \right) (E = \eta U). \end{aligned} \quad (5.3)$$

All'equilibrio termico, dalle equazioni (7.18) e (7.22) del Cap.II si deduce

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial E} \right) (E = U) \equiv \frac{1}{\theta} = \frac{1}{T} \quad . \quad (5.4)$$

Pertanto potremo scrivere

$$\begin{aligned} \exp \{-\beta F_N(\beta; \alpha)\} = \exp \{\beta(T\sigma - U)\} \\ \times \int_0^\infty \frac{dE}{\Delta E} \exp \left\{ \frac{(E - U)^2}{2k} \left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial E^2} \right) (E = \eta U) \right\}. \end{aligned} \quad (5.5)$$

D'altro canto, all'equilibrio termodinamico valgono le relazioni

$$\begin{aligned} - \frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial E} \right) (E = \eta U) &= - \frac{\partial}{\partial E} \theta^{-1} (E = \eta U) \\ &= \theta^{-2} \frac{\partial \theta}{\partial E} (E = \eta U) \approx \frac{1}{C_V T^2}, \end{aligned} \quad (5.6)$$

dove C_V è la capacità termica a volume costante, le due ultime relazioni essendo vere per sistemi macroscopici.

Tenendo conto che C_V è una variabile normale, e dunque sarà praticamente costante all'equilibrio termodinamico, potremo scrivere in definitiva

$$\begin{aligned} Z_N(\beta; \alpha) &\equiv \exp \{-\beta F_N(\beta; \alpha)\} \\ &\approx \exp \{\beta(T\sigma - U)\} \times \int_{-\infty}^{+\infty} dx \exp \left\{ - \frac{x^2 (\Delta E)^2}{2k C_V T^2} \right\} \\ &= \left(\sqrt{2\pi k C_V T^2} / \Delta E \right) \exp \{\beta(T\sigma - U)\} \quad . \end{aligned} \quad (5.7)$$

Prendendo il logaritmo naturale della (5.7) abbiamo

$$\begin{aligned} -\beta F_N(\beta; \alpha) &\equiv \beta(U - T S_c) \\ &\approx \beta(U - T\sigma) + \frac{1}{2} \ln \frac{2\pi k C_V T^2}{(\Delta E)^2} \quad . \end{aligned} \quad (5.8)$$

Di conseguenza i valori numerici di S_c e σ , che sono grandezze estensive, coincidono $O(\ln N)$ nel limite di N molto grande. Poichè T è fissato, bisognerà intendere S_c e σ come funzioni di U, α per poterle confrontare.

Dopo avere trattato gli aspetti di carattere generale, applicheremo nel seguito le formule fin qui ricavate a sistemi fisici concreti: così facendo avremo modo di apprezzare come l'utilizzo dell'insieme canonico sia di fatto estremamente conveniente per calcolare le funzioni di stato termodinamiche e determinare le proprietà dei sistemi macroscopici all'equilibrio termico.

Bibliografia

1. A.I. Khinchin (1949): *Mathematical Foundations of Statistical Mechanics*, Dover, New York.
2. G.E. Uhlenbeck, G.W. Ford (1963): *Lectures in Statistical Mechanics*, American Mathematical Society, Providence.
3. P. Caldirola, R. Cirelli, G.M. Prosperi (1982): *Introduzione alla Fisica Teorica*, UTET, Torino.
4. K. Huang (1987): *Statistical Mechanics*, Wiley, New York.
5. G. Gallavotti (1995): *Meccanica Statistica*, Quaderni CNR, Firenze.

PROBLEMI

Problema III.1. Un recipiente sferico di raggio R contiene un gas perfetto composto da N molecole puntiformi di massa m e peso mg . Trovare il calore specifico e l'entropia a volume costante del sistema in funzione della temperatura.

Soluzione

La Hamiltoniana del sistema ha la forma

$$H = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} - mgz_i \right). \quad (1)$$

Data la simmetria del problema, è opportuno usare coordinate polari

$$\begin{aligned} x &= r \sin \vartheta \cos \varphi, \\ y &= r \sin \vartheta \sin \varphi, \\ z &= r \cos \vartheta, \end{aligned} \quad (2)$$

pertanto, la funzione di partizione Z_N si scriverà

$$\begin{aligned} Z &= C_N \int d^{3N}p \, d^{3N}q \, \exp(-\beta H) = C_N (2m\pi kT)^{3N/2} \\ &\times \left[\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^R dr \, r^2 \int_0^\pi d\vartheta \, \sin \vartheta \, \exp(\beta mgr \cos \vartheta) \right]^N \\ &= C_N (2m\pi kT)^{3N/2} \left[3V \frac{\sinh x}{x^2} \left(1 - \frac{\tanh x}{x} \right) \right]^N; \end{aligned} \quad (3)$$

dove $x \equiv mgR/kT$. Osserviamo che, nel limite $g \rightarrow 0$, l'equazione (3) si riduce alla funzione di partizione per un gas ideale

$$Z = C_N \left[\left(\sqrt{2\pi mkT} \right)^3 V \right]^N. \quad (4)$$

Nota la funzione di partizione Z_N , equazione (3), possiamo determinare l'energia media

$$\begin{aligned} U \equiv \langle H \rangle &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_N \\ &= NkT \left(\frac{3}{2} - \frac{x^2 \sinh x}{x \cosh x - \sinh x} \right) \end{aligned} \quad (5)$$

che, nel limite $g \rightarrow 0$, si riduce a $U = (3/2)NkT$. Derivando l'equazione (5) rispetto alla temperatura T otteniamo l'espressione del calore specifico a volume costante

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{N,V} = k\beta^2 \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z_N \quad (6)$$

$$= Nk \left[\frac{3}{2} + x^2 \frac{x \cosh x + \sinh x}{x \cosh x - \sinh x} - x^4 \frac{\sinh^2 x}{(x \cosh x - \sinh x)^2} \right]$$

che, di nuovo, nel limite $g \rightarrow 0$, dá l'espressione del calore specifico a volume costante per un gas perfetto $C_V = (3/2)Nk$.

L'entropia del sistema a volume costante è

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = k \left(\ln Z_N - \frac{U}{kT} \right) \quad (7)$$

dove $F = -kT \ln Z_N$ è l'energia libera.

Problema III.2. Un recipiente cilindrico di raggio R ed altezza h contiene un cilindro conduttore di raggio r , altezza h , carica elettrica Q ed asse coincidente con quello del recipiente. Il recipiente contiene un gas di N particelle puntiformi di massa m e carica elettrica q . Si supponga $h \gg R$, in modo da poter trascurare la componente del campo elettrico vicino alle basi del cilindro e, trascurando la repulsione elettrostatica tra le particelle stesse, si calcoli l'energia media del sistema se esso è in equilibrio termico con un termostato a temperatura T .

Soluzione

Risolviamo il problema nel caso di una sola particella in quanto, per il sistema considerato, non vi è interazione mutua fra le molecole. L'energia media dei $3N$ gradi di libertà si ottiene moltiplicando per N il valore medio dell'energia media associata ad ogni singolo grado di libertà. Essendo $h \gg R$ possiamo assumere che il campo elettrico \mathbf{E} sia

perpendicolare alle pareti del recipiente; pertanto, facendo uso del *teorema di Gauss*, in coordinate cilindriche $\mathbf{x} = (\rho, \varphi, z)$, il suo valore è

$$|\mathbf{E}(\rho)| = \frac{2Q}{h\rho} \quad (\rho \geq r) \quad (1)$$

da cui otteniamo l'espressione del potenziale elettrostatico

$$V(\rho) = \int_r^\rho E(y)dy = \frac{2Q}{h} \ln \frac{\rho}{r} . \quad (2)$$

La Hamiltoniana, per una sola particella, avrà la forma

$$H_i = \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + q \frac{2Q}{h} \ln \frac{\rho_i}{r} \quad (i = 1, \dots, N) \quad (3)$$

e quindi la funzione di partizione, per singola particella, sarà

$$\begin{aligned} Z_i &= \int d^3p_i d^3x_i \exp \left[-\beta \left(\frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + q \frac{2Q}{h} \ln \frac{\rho_i}{r} \right) \right] \\ &= \left(\frac{2m\pi}{\beta} \right)^{3/2} \int_r^R 2\pi h \rho_i d\rho_i \exp \left(\frac{2\beta Q q}{h} \ln \frac{r}{\rho_i} \right) \\ &= \left(\frac{2m\pi}{\beta} \right)^{3/2} \frac{\pi h^2 r^2}{h - \beta q Q} \left[\left(\frac{R}{r} \right)^{2(h - \beta q Q)/h} - 1 \right] . \end{aligned} \quad (4)$$

Dall'equazione (4) otteniamo che l'energia media per la i -esima particella è

$$\begin{aligned} \langle H_i \rangle &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_i \equiv u \\ &= \frac{3}{2\beta} - \frac{qQ}{h - \beta q Q} - \frac{2qQ}{h} \frac{(R/r)^{2(h - \beta q Q)/h} \ln(R/r)}{(R/r)^{2(h - \beta q Q)/h} - 1} \end{aligned} \quad (5)$$

mentre quella delle N particelle, come già detto, sarà $U = Nu$.

Problema III.3. Un sistema è composto da N punti P_1, \dots, P_N tutti di massa m vincolati a muoversi senza attrito su di un segmento di lunghezza L . Ogni punto interagisce con il successivo per mezzo una forza elastica di costante K ed anche i punti P_1 e P_N

interagiscono tra di loro nello stesso modo. Pertanto, se indichiamo con x_1, x_2, \dots, x_N gli spostamenti dei punti dalle loro posizioni di equilibrio, l'energia potenziale è data da

$$V = \frac{K}{2} [(x_2 - x_1)^2 + (x_3 - x_2)^2 + \dots + (x_N - x_{N-1})^2 + (x_1 - x_N)^2] = K \mathbf{x}^T \cdot \mathbf{A} \mathbf{x} ,$$

dove \mathbf{x} è il vettore colonna le cui componenti sono le coordinate x_1, x_2, \dots, x_N mentre $K\mathbf{A}$ è la matrice del potenziale. Si richiede di:

- (i) scrivere esplicitamente la matrice \mathbf{A} e trovare i suoi autovalori e autovettori (*suggerimento*: provare se esistono autovettori del tipo $\mathbf{X}_n = e^{i\alpha n}$ con α scelto opportunamente);
- (ii) determinare le frequenze principali e i modi normali del sistema;
- (iii) determinare l'energia media del sistema in equilibrio termico con un termostato a temperatura T .

Soluzione

- (i) Dato il potenziale

$$V = \frac{K}{2} [(x_2 - x_1)^2 + (x_3 - x_2)^2 + \dots + (x_N - x_{N-1})^2 + (x_1 - x_N)^2] = K \mathbf{x}^T \cdot \mathbf{A} \mathbf{x} , \quad (1)$$

è immediato ottenere la forma della matrice \mathbf{A}

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} 1 & -1/2 & 0 & 0 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & -1/2 \\ -1/2 & 1 & -1/2 & 0 & 0 & \cdot & \cdot & \cdot & 0 \\ 0 & -1/2 & 1 & -1/2 & 0 & \cdot & \cdot & \cdot & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & -1/2 \\ -1/2 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & -1/2 & 1 \end{pmatrix} \quad (2)$$

e per risolvere l'equazione agli autovalori $\mathbf{A}\mathbf{X} = \lambda\mathbf{X}$ cerchiamo autovettori del tipo

$$\mathbf{X} = \begin{pmatrix} e^{i\alpha} \\ e^{2i\alpha} \\ \cdot \\ \cdot \\ e^{Ni\alpha} \end{pmatrix} \quad (3)$$

Otteniamo le seguenti relazioni

$$\begin{aligned} e^{i\alpha} + e^{-i\alpha} &= 2(1 - \lambda) \\ e^{i\alpha} + e^{i\alpha(N-1)} &= 2(1 - \lambda) \\ e^{-i\alpha} + e^{-i\alpha(N-1)} &= 2(1 - \lambda) \end{aligned} \quad (4)$$

cioè

$$\begin{aligned} e^{iN\alpha} = e^{-iN\alpha} &= 1, \\ \cos \alpha &= 1 - \lambda. \end{aligned} \quad (5)$$

Dalle equazioni (5) otteniamo

$$\begin{aligned} \alpha_n &= \frac{2n\pi}{N}, \quad n = 0, 1, \dots, N-1 \\ \lambda_n &= 1 - \cos\left(\frac{2n\pi}{N}\right). \end{aligned} \quad (6)$$

Gli autovettori \mathbf{X}_n corrispondenti agli autovalori λ_n sono

$$\mathbf{X}_n = \frac{1}{\sqrt{N}} \begin{pmatrix} \exp\{2\pi in/N\} \\ \exp\{4\pi in/N\} \\ \cdot \\ \cdot \\ \exp\{2\pi in\} \end{pmatrix} \quad n = 0, 1, \dots, N-1. \quad (7)$$

Si noti che $n = 0$ corrisponde all'autovalore nullo.

(ii) n può anche essere scelto nell'insieme $\{0, \pm 1, \dots, \pm(N-1)/2\}$ se N è dispari e nell'insieme $\{0, \pm 1, \dots, \pm(N-2)/2, N/2\}$ se N è pari. Nel primo caso gli autovettori,

reali, sono

$$\mathbf{v}_0 = \frac{1}{\sqrt{N}} \begin{pmatrix} 1 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ 1 \end{pmatrix} \dots \mathbf{v}_n = \sqrt{\frac{2}{N}} \begin{pmatrix} \cos \alpha_n \\ \cos 2\alpha_n \\ \cdot \\ \cdot \\ \cos N\alpha_n \end{pmatrix}, \quad (8)$$

$$\mathbf{v}_{-n} = \sqrt{\frac{2}{N}} \begin{pmatrix} \sin \alpha_n \\ \sin 2\alpha_n \\ \cdot \\ \cdot \\ \sin N\alpha_n \end{pmatrix};$$

mentre nel secondo

$$\mathbf{v}_0 = \frac{1}{\sqrt{N}} \begin{pmatrix} 1 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ 1 \end{pmatrix} \dots \mathbf{v}_n = \sqrt{\frac{2}{N}} \begin{pmatrix} \cos \alpha_n \\ \cos 2\alpha_n \\ \cdot \\ \cdot \\ \cos N\alpha_n \end{pmatrix}, \quad (9)$$

$$\mathbf{v}_{-n} = \sqrt{\frac{2}{N}} \begin{pmatrix} \sin \alpha_n \\ \sin 2\alpha_n \\ \cdot \\ \cdot \\ \sin N\alpha_n \end{pmatrix}, \quad \mathbf{v}_{N/2} = \frac{1}{\sqrt{N}} \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ -1 \\ \cdot \\ 1 \end{pmatrix}.$$

Servendoci dei vettori \mathbf{v} possiamo costruire la matrice ortogonale $\mathbf{\Omega}$ che diagonalizza il potenziale

$$\mathbf{\Upsilon} = \mathbf{\Omega} \mathbf{A} \mathbf{\Omega}^T \quad \text{con} \quad \mathbf{\Omega} \mathbf{\Omega}^T = \mathbf{1}. \quad (10)$$

Se ora definiamo $\mathbf{Y} = \mathbf{\Omega} \mathbf{x}$ avremo

$$\mathbf{x}^T \mathbf{A} \mathbf{x} = \mathbf{Y}^T \mathbf{\Omega} \mathbf{A} \mathbf{\Omega}^T \mathbf{Y} = \mathbf{Y}^T \mathbf{\Upsilon} \mathbf{Y} \quad (11)$$

e la forma quadratica diverrà diagonale

$$V = K \sum_n \lambda_n Y_n^2. \quad (12)$$

Osserviamo che il termine $n = 0$ non dà, ovviamente, alcun contributo mentre gli altri autovalori hanno degenerazione 2 tranne l'autovalore $\lambda_{N/2}$ nel caso di N pari.

La Hamiltoniana del sistema è

$$\begin{aligned}
 H &= \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + V(x_1, \dots, x_N) \\
 &= \frac{P_0^2}{2mN} + \sum_{i=1}^{N-1} \left(\frac{P_i^2}{2m} + K\lambda_i Y_i^2 \right)
 \end{aligned}
 \tag{13}$$

dove, il primo termine descrive il moto libero del baricentro ed il secondo $N - 1$ oscillatori armonici disaccoppiati di frequenze

$$\nu_i = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{2K\lambda_i}{m}} .
 \tag{14}$$

iii) La funzione di partizione classica è data da

$$\begin{aligned}
 Z &= \frac{1}{h^N} \int \prod_{i=1}^N dp_i dx_i \exp(-\beta H) \\
 &= \frac{1}{h^N} \int dP_0 dY_0 \exp\left(-\frac{\beta P_0^2}{2mN}\right) \\
 &\quad \times \int \prod_{i=1}^{N-1} dP_i dY_i \exp\left[-\beta \left(\frac{P_i^2}{2m} + K\lambda_i Y_i^2\right)\right] \\
 &= \frac{L\sqrt{N}}{h^N} \left(\sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}}\right)^N \prod_{i=1}^{N-1} \sqrt{\frac{\pi}{K\beta\lambda_i}}
 \end{aligned}
 \tag{15}$$

dove L è la lunghezza (*grande*) dello spazio a disposizione del sistema. Nota la funzione di partizione, equazione (15), possiamo determinare l'energia media del sistema

$$U \equiv \langle H \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = \frac{1}{2} kT(2N - 1) .
 \tag{16}$$

Problema III.4. Un sistema unidimensionale è composto da N punti di massa m vincolati all'asse x e soggetti al potenziale

$$V(x_1, \dots, x_N) = v(x_1) + v(x_2 - x_1) + \dots + v(x_N - x_{N-1}) - f x_N$$

dove il termine $f x_N$ rappresenta una forza costante f applicata all'ultimo punto. Il sistema è in equilibrio termico con un termostato a temperatura T . Si calcoli:

- i) la sua capacità termica;
- ii) la lunghezza media $\langle x_N \rangle$;
- iii) il coefficiente di dilatazione termica $\langle x_N \rangle^{-1} (\partial \langle x_N \rangle / \partial T)$;
- iv) il modulo di elasticità $(1 / \langle x_N \rangle) (\partial \langle x_N \rangle / \partial f)$;

supponendo che la funzione $v(x)$ sia data da

$$\begin{aligned} v(x) &= +\infty && \text{per } x < a \quad (\text{vincolo unilaterale}) \\ v(x) &= b(x - a) && \text{per } x > a . \end{aligned}$$

Soluzione

- i) Il potenziale $V(x_1, \dots, x_N)$ può essere riscritto nella forma

$$V(\xi) = \sum_{i=1}^N [v(\xi_i) - f\xi_i] \quad (1)$$

dove $\xi_i \equiv x_i - x_{i-1}$, $x_0 \equiv 0$. Pertanto, la Hamiltoniana del sistema è

$$H = \sum_{i=1}^N \left[\frac{p_i^2}{2m} + v(\xi_i) - f\xi_i \right] \quad (2)$$

da cui la funzione di partizione per $b > f$, sarà

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{N!h^N} \prod_{i=1}^N \int dp_i d\xi_i \exp \left[-\beta \left(\frac{p_i^2}{2m} + v(\xi_i) - f\xi_i \right) \right] \\ &= \frac{1}{N!h^N} \left(\frac{2m\pi}{\beta} \right)^{N/2} \prod_{i=1}^N \int_a^\infty d\xi_i \exp \{ -\beta [b(\xi_i - a) - f\xi_i] \} \\ &= \frac{1}{N!h^N} \left[\sqrt{\frac{2m\pi}{\beta}} \frac{e^{\beta af}}{\beta(b-f)} \right]^N \end{aligned} \quad (3)$$

e quindi l'energia media U avrà l'espressione

$$U \equiv \langle H \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = N \left(\frac{3}{2} kT - af \right) . \quad (4)$$

Dall'equazione (4) otteniamo che la capacità termica \mathcal{C} del sistema è

$$\mathcal{C} \equiv mC_V = m \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{3}{2} m N k . \quad (5)$$

ii) Facendo uso dell'equazione (3) possiamo determinare la lunghezza media

$$\begin{aligned} \langle x_N \rangle &= \frac{\int dp_1 d\xi_1 \dots \int dp_N d\xi_N \sum_{i=1}^N \xi_i \exp \{-\beta \Psi_N(p, \xi)\}}{\int dp_1 d\xi_1 \dots \int dp_N d\xi_N \exp \{-\beta \Psi_N(p, \xi)\}} \\ &= kT \frac{\partial}{\partial f} \ln Z = N \left(a + \frac{kT}{b-f} \right) , \end{aligned} \quad (6)$$

dove abbiamo posto

$$\Psi_N(p, \xi) \equiv \sum_{i=1}^N [(p_i^2/2m) + v(\xi_i) - f\xi_i] .$$

iii)-iv) Dall'equazione (7) è immediato ricavare il *coefficiente di dilatazione termica* ed il *modulo di elasticità* che risultano rispettivamente essere:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\langle x_N \rangle} \frac{\partial \langle x_N \rangle}{\partial T} &= \frac{k}{a(b-f) + kT} \\ \frac{1}{\langle x_N \rangle} \frac{\partial \langle x_N \rangle}{\partial f} &= \frac{kT}{(b-f)[a(b-f) + kT]} . \end{aligned} \quad (7)$$

Problema III.5. In un cilindro verticale la cui base ha area σ scorre senza attrito un pistone di massa M e di peso Mg . All'esterno del cilindro c'è il vuoto, mentre all'interno è contenuto un gas ideale composto da N molecole di massa m . Il sistema è posto in contatto termico con un termostato a temperatura T . Si chiede di :

i) calcolare, con i metodi della termodinamica classica, l'altezza z del pistone all'equilibrio (definita in modo che il volume racchiuso dal cilindro sia σz);

ii) calcolare il valor medio $\langle z \rangle$;

iii) calcolare la dispersione di z attorno al valore medio, cioè $\sqrt{\langle (z - \langle z \rangle)^2 \rangle} = \sqrt{\langle z^2 \rangle - \langle z \rangle^2}$.

Soluzione

i) Consideriamo l'altezza z del pistone all'equilibrio termico come un parametro esterno: se lo facciamo variare in maniera molto lenta ed uniforme, dal primo principio della termodinamica per una trasformazione isoterma reversibile, otteniamo la condizione di equilibrio

$$pdV = p\sigma dz = Mg dz = -d\mathcal{L} . \quad (1)$$

Dobbiamo pertanto ricavare l'equazione di stato per un gas ideale tenendo conto del peso delle molecole mg . La funzione di partizione sarà data da

$$\begin{aligned} Z_N(T, \sigma, z) &= \frac{\sigma^N}{N!h^{3N}} (2\pi mkT)^{3N/2} \prod_{j=1}^N \int_0^z dz_j \exp\left\{-\frac{mg}{kT} z_j\right\} \\ &= \frac{\sigma^N}{N!h^{3N}} (2\pi mkT)^{3N/2} \left(\frac{2kT}{mg}\right)^N \\ &\quad \times \exp\left\{-Nz\frac{mg}{2kT}\right\} \sinh^N\left(z\frac{mg}{2kT}\right) . \end{aligned} \quad (2)$$

Dalla espressione della funzione di partizione canonica segue immediatamente l'equazione di stato: abbiamo infatti

$$\begin{aligned} p &= N \frac{kT}{\sigma} \frac{\partial}{\partial z} \ln(1 - \exp\{-\beta mgz\}) \\ &= \frac{NkT}{\sigma} \frac{\beta mg}{\exp\{\beta mgz\} - 1} = \frac{N}{\sigma} \frac{mg}{\exp\{\beta mgz\} - 1} . \end{aligned} \quad (3)$$

Dalla condizione di equilibrio (1) si ricava allora

$$Mg = p\sigma = \frac{Nmg}{\exp\{-\beta mgz\} - 1} ,$$

da cui si ha la quota media del pistone

$$z = \frac{kT}{mg} \ln\left(1 + N\frac{m}{M}\right) . \quad (4)$$

ii) Se includiamo il pistone nel sistema in esame, la Hamiltoniana diviene

$$H = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + mgz_i \right) + \frac{P_z^2}{2M} + Mg z ; \quad (5)$$

le coordinate z_i delle molecole varieranno tra 0 e z , mentre supporremo che la quota del pistone possa variare fra 0 e ∞ . Di conseguenza la funzione di partizione del sistema complessivo diviene, ponendo $\alpha \equiv Mg$,

$$\begin{aligned}
Z_N(T, \sigma, \alpha) &= \\
&\frac{\sigma^N}{N!h^{3N+1}} (2\pi mkT)^{3N/2} \sqrt{2\pi MkT} \\
&\times \int_0^\infty dz \exp\{-\beta\alpha z\} \prod_{j=1}^N \int_0^z dz_j \exp\left\{-\frac{mg}{kT} z_j\right\} = \\
&\frac{\sigma^N}{N!h^{3N+1}} (2\pi mkT)^{3N/2} \sqrt{2\pi MkT} \left(\frac{2kT}{mg}\right)^N \\
&\times \int_0^\infty dz \exp\{-\beta z(\alpha + mgN/2)\} \sinh^N\left(\frac{mgz}{2kT}\right).
\end{aligned} \tag{6}$$

Dalla formula

$$\begin{aligned}
\int_0^\infty dz \exp\{-\mu z\} \sinh^\nu bz &= \frac{1}{2^{\nu+1} b} B\left(\frac{\mu}{2b} - \frac{\nu}{2}, \nu + 1\right), \\
\text{Re } b > 0, \text{ Re } \nu > -1, \text{ Re } \mu > \text{Re } b\nu, \\
B(x, y) &\equiv \frac{\Gamma(x)\Gamma(y)}{\Gamma(x+y)},
\end{aligned} \tag{7}$$

si ricava

$$\begin{aligned}
Z_N(T, \sigma, \alpha) &= \frac{\sigma^N}{h^{3N+1}} (2\pi mkT)^{3N/2} \sqrt{2\pi MkT} \left(\frac{kT}{mg}\right)^{N+1} \\
&\times \frac{\Gamma(\alpha/mg)}{\Gamma[(\alpha/mg) + N + 1]}.
\end{aligned} \tag{8}$$

Possiamo quindi scrivere

$$\begin{aligned}
\langle z \rangle &= -kT \frac{\partial}{\partial \alpha} \ln Z_N(T, \sigma, \alpha) = -\frac{kT}{mg} \frac{\partial}{\partial x} \ln \left(\frac{\Gamma(x)}{\Gamma(x + N + 1)} \right) \\
&= \frac{kT}{mg} (\psi(x + N + 1) - \psi(x)),
\end{aligned} \tag{9}$$

in cui abbiamo posto $x \equiv (\alpha/mg)$, mentre

$$\psi(x) \equiv \frac{d \ln \Gamma(x)}{dx}.$$

Dalla relazione funzionale

$$\psi(x + N + 1) = \psi(x) + \sum_{j=0}^N \frac{1}{x + j},$$

si ottiene subito la quota media del pistone

$$\langle z \rangle = \frac{kT}{mg} \sum_{j=0}^N \frac{1}{(M/m) + j}. \quad (10)$$

iii) La dispersione della quota del cilindro all'equilibrio termico può essere rapidamente ottenuta attraverso le relazioni

$$\begin{aligned} (\Delta z)^2 &\equiv \langle z^2 \rangle - \langle z \rangle^2 = -kT \frac{\partial \langle z \rangle}{\partial \alpha} \\ &= - \left(\frac{kT}{mg} \right)^2 \frac{d}{dx} \sum_{j=0}^N \frac{1}{x + j} = \left(\frac{kT}{mg} \right)^2 \sum_{j=0}^N \left(\frac{1}{x + j} \right)^2. \end{aligned} \quad (11)$$

Di conseguenza le fluttuazioni risultano

$$\frac{\Delta z}{\langle z \rangle} = \frac{\sqrt{\sum_{i=0}^N (x + i)^{-2}}}{\sum_{j=0}^N (x + j)^{-1}}; \quad (12)$$

poichè $x = (M/m)$ è un numero molto grande, avremo in buona sostanza

$$\frac{\Delta z}{\langle z \rangle} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}, \quad (13)$$

che dimostra come la quota del pistone rappresenti una variabile normale.

ESERCIZI

Esercizio III.1. Un gas perfetto composto di N particelle di massa m è contenuto in due recipienti comunicanti di volume rispettivamente V' e V'' . Le particelle sono sottoposte ad una forza esterna il cui potenziale assume il valore costante \mathcal{V}' nel primo recipiente e \mathcal{V}'' nel secondo recipiente. Il sistema è in equilibrio termico con un termostato a temperatura T . Si calcoli il valor medio della pressione sulle pareti dei due recipienti.

Esercizio III.2. Un cilindro verticale ha base di area σ ed altezza h . In esso è contenuto un gas ideale composto da N molecole monoatomiche di massa m in equilibrio termico con un termostato a temperatura (assoluta) T e soggetto ad un campo gravitazionale uniforme di intensità g . Calcolare la funzione di partizione, l'energia (totale) media, la capacità termica e l'energia libera. Determinare, infine, il lavoro che si deve compiere per comprimere il gas a temperatura costante muovendo la base superiore del cilindro di un tratto d verso il basso (il moto avviene tanto lentamente da poter considerare la trasformazione perfettamente reversibile).

Esercizio III.3. Un punto materiale di massa m è vincolato a muoversi su di una retta ed è sottoposto ad una forza elastica. Pertanto, esso costituisce un oscillatore armonico unidimensionale di periodo $\tau = 2\pi/\omega$. Se l'oscillatore è in equilibrio termico con un termostato a temperatura T , si calcolino i valori medi delle grandezze $|q|$, q^2 , $|p|$, p^2 dove con q si è indicata la distanza del punto dalla posizione di equilibrio mentre $p = m\dot{q}$.

Esercizio III.4. Un pendolo di torsione è formato da un' asta orizzontale omogenea di lunghezza $2a$ e di massa m libera di ruotare attorno ad un asse verticale passante per il suo centro. L' asta è sospesa ad un filo di massa trascurabile che esercita su di essa

delle forze elastiche di richiamo di momento proporzionale all'angolo di rotazione ϕ . Il periodo delle oscillazioni che compie l'asta ruotando attorno all'asse verticale è $\tau = 2\pi/\omega$. Se il pendolo di torsione si trova in un ambiente a temperatura T , si calcoli l'ampiezza quadratica media delle oscillazioni da esso compiute a causa dell'agitazione termica (si calcoli cioè il valor medio di $\dot{\phi}^2$).

Esercizio III.5. Un recipiente di volume V contiene un gas ideale monoatomico composto di N molecole di massa m . Il sistema è posto in contatto termico con un termostato a temperatura T . La temperatura T è tale che l'energia media delle molecole sia molto più grande della loro energia di riposo $E_{\text{riposo}} = mc^2$, così da poter applicare l'approssimazione

$$H = E = \sqrt{m^2c^4 + p^2c^2} \approx |\mathbf{p}|c .$$

Si chiede di determinare l'energia libera del gas, l'equazione di stato ed il calore specifico a volume costante.

Esercizio III.6. Un recipiente cilindrico verticale ha base di area σ ed altezza infinita. In esso è contenuto un gas ideale composto da N molecole di massa m e di peso mg . Si consideri nulla l'energia potenziale di una molecola che giace sulla base inferiore del recipiente. Il sistema è in equilibrio termico con un termostato a temperatura T . Si calcolino:

- i) la funzione di partizione;
- ii) l'energia media;
- iii) l'energia libera;
- iv) l'entropia;
- v) la capacità termica del sistema.

Esercizio III.7. Un punto materiale di massa m e di peso mg è vincolato a muoversi senza attrito su di una superficie sferica di raggio a . Si chiede di scrivere, in coordinate polari sferiche (r, φ, ϑ) , la funzione di Lagrange, la funzione di Hamilton e le equazioni del moto eliminando la coordinata ciclica. Assumendo che il sistema sia in contatto termico con un termostato a temperatura T , calcolare il valor medio di p_φ^2 , di p_ϑ^2 e dell'energia potenziale.

Esercizio III.8. In un recipiente molto grande sono contenute due particelle puntiformi di massa m soggette al vincolo formato dalle pareti del recipiente ed inoltre al vincolo $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| \leq a$ (come se fossero legate tra loro da un filo inestensibile di lunghezza a). La prima particella è sottoposta ad una forza \mathbf{F} e la seconda particella ad una forza $-\mathbf{F}$ (ad esempio particelle di carica opposta in un campo elettrico costante). Il sistema è in equilibrio termico con un termostato a temperatura T . Trovare il calore specifico del sistema a volume costante.

Esercizio III.9. Un gas ideale è composto da N molecole di massa m soggette alla forza peso mg . Esso è contenuto in un cilindro di base σ ed altezza h ed è in equilibrio termico con un termostato a temperatura T . Si calcoli la pressione esercitata su ognuna delle due basi del cilindro.

Esercizio III.10. Un sistema è composto da due punti materiali di massa m liberi di muoversi sull'asse x e soggetti ad un potenziale della forma

$$V(x_1, x_2) = \frac{1}{2} [ax_1^2 + ax_2^2 + b(x_1 - x_2)^2] .$$

Si calcoli il valor medio dell'energia quando il sistema è in equilibrio termico con un termostato a temperatura T .

Appendice A. Probabilità e formule asintotiche.

Vogliamo qui esporre sinteticamente le definizioni e i teoremi della teoria della probabilità che stanno alla base delle formule asintotiche rilevanti per la Meccanica Statistica dei sistemi macroscopici all'equilibrio termodinamico. L'esposizione seguirà la falsariga che si trova nella monografia dovuta a A. I. Khinchin (1949) *Mathematical Foundations of Statistical Mechanics* (Dover, New York) in cui il lettore interessato potrà anche trovare tutte le dimostrazioni dei teoremi sotto enunciati.

Consideriamo un sistema macroscopico isolato G con n gradi di libertà, energia totale $E \geq 0$ e in presenza di parametri esterni $\alpha \equiv (\alpha_1, \dots, \alpha_r)$. Nello spazio delle fasi Γ_{2n} il punto rappresentativo, o immagine, del sistema G ha coordinate canoniche $\mathbf{z} = (z_1, \dots, z_{2n}) \equiv (q_1, \dots, q_n; p_1, \dots, p_n)$ e costituisce una variabile aleatoria multidimensionale, o vettore di probabilità \mathbf{z} .

Indicheremo con $p(\mathcal{S})$ la probabilità che l'immagine del sistema macroscopico isolato G cada all'interno di un certo sottoinsieme $\mathcal{S} \subseteq S_E$ sulla superficie ad energia costante. Assumiamo per ipotesi che essa sia data da

$$p(\mathcal{S}) = \frac{1}{\omega(E, n; \alpha)} \int_{\mathcal{S}} \frac{d\Sigma}{|\nabla H_n(\mathbf{z}; \alpha)|}, \quad (\text{A1})$$

dove

$$\omega(E, n; \alpha) = \int_{S_E} \frac{d\Sigma}{|\nabla H_n(\mathbf{z}; \alpha)|} = \frac{\partial}{\partial E} \int_{\Gamma_{2n}} d\mathbf{z} \vartheta [E - H_n(\mathbf{z}; \alpha)] \quad (\text{A2})$$

si chiama la *funzione di struttura* del sistema macroscopico isolato G con energia E e corrisponde alla misura invariante della superficie ad energia costante S_E .

Supponiamo che il sistema macroscopico isolato G sia costituito da s sottosistemi macroscopici chiusi debolmente interagenti G_a , $a = 1, 2, \dots, s$, con funzioni di struttura

$\omega_a(E_a, n_a; \alpha_a)$ dove n_a ed α_a sono rispettivamente i gradi di libertà e i parametri esterni dell' a -esimo sotto-sistema chiuso, in modo tale che

$$\sum_{a=1}^s n_a = n . \quad (A3)$$

Vale allora la seguente legge di composizione delle funzioni di struttura

$$\omega(E, n; \alpha) = \prod_{a=1}^s \int_0^E dE_a \omega_a(E_a, n_a; \alpha_a) \delta \left(E - \sum_{b=1}^s E_b \right) . \quad (A4)$$

Osserviamo che l'unica ipotesi che si fa sulla natura dei sottosistemi chiusi é che siano in debole contatto termico, cioè che l'energia di interazione fra i sottosistemi sia trascurabile rispetto alle energie dei sottosistemi medesimi. Non si fa invece alcuna ipotesi né sulla distribuzione degli n gradi di libertà fra i sottosistemi, né sulla dipendenza dei sottosistemi dai parametri esterni.

Per ogni $\beta \geq 0$, definiamo *funzione generatrice* del sistema macroscopico isolato G

$$Z(\beta, n; \alpha) \equiv \int_0^\infty dE e^{-\beta E} \omega(E, n; \alpha) , \quad (A5)$$

come la *trasformata di Laplace* della funzione di struttura del sistema macroscopico isolato G . La funzione generatrice gode delle seguenti proprietà fondamentali.

- (i) $Z(\beta, n; \alpha)$ é una funzione positiva e monotona decrescente di β ;
- (ii) $Z(\beta, n; \alpha) \rightarrow \infty$ per $\beta \rightarrow 0$;
- (iii) per ogni $\beta \geq 0$, la funzione generatrice $Z(\beta, n; \alpha)$ possiede derivate di qualunque ordine e per $k \in \mathbf{N}$ risulta

$$\frac{\partial^k}{\partial \beta^k} Z(\beta, n; \alpha) = (-1)^k \int_0^\infty dE E^k e^{-\beta E} \omega(E, n; \alpha) ; \quad (A6)$$

- (iv) la derivata logaritmica seconda della funzione generatrice $Z(\beta, n; \alpha)$ é sempre positiva per ogni $\beta \geq 0$;

(v) l'equazione

$$-\frac{\partial}{\partial\beta} \ln Z(\beta, n; \alpha) = U \quad (A7)$$

possiede una e una sola soluzione positiva $\bar{\beta}$ per qualunque $\beta \geq 0$;

(vi) la funzione generatrice di un sistema macroscopico G , costituito da s sottosistemi macroscopici G_a , $a = 1, 2, \dots, s$ in debole contatto termico tra loro, risulta data dal prodotto delle funzioni generatrici dei sottosistemi

$$Z(\beta, n; \alpha) = \prod_{a=1}^s Z_a(\beta, n_a; \alpha_a) .$$

Definiamo la *famiglia di funzioni densità di probabilità*, dipendente da un parametro $\beta \geq 0$ arbitrario, associata al sistema macroscopico isolato G :

$$\varphi_\beta(E; n, \alpha) \equiv \vartheta(E) \frac{e^{-\beta E} \omega(E, n; \alpha)}{Z(\beta, n; \alpha)} , \quad \beta \geq 0 . \quad (A8)$$

Invertendo otteniamo

$$\omega(E, n; \alpha) = Z(\beta, n; \alpha) e^{\beta E} \varphi_\beta(E; n, \alpha) . \quad (A9)$$

Vale allora il seguente *Teorema*: per ogni $U \geq 0$, si può sempre trovare nella famiglia di funzioni densità di probabilità associata al sistema macroscopico isolato G una ed una sola funzione della famiglia tale che il corrispondente valore medio della Hamiltoniana sia uguale a U .

Anche per la famiglia di funzioni densità di probabilità associata al sistema macroscopico isolato G , per ogni $\beta \geq 0$ vale la legge di composizione

$$\varphi_\beta(E, n; \alpha) = \prod_{a=1}^s \int_0^E dE_a \varphi_\beta^{(a)}(E_a, n_a; \alpha_a) \delta \left(E - \sum_{b=1}^s E_b \right) , \quad (A10)$$

dove sono state introdotte le famiglie di funzioni densità di probabilità associate ai sottosistemi chiusi macroscopici G_1, G_2, \dots, G_s in debole contatto termico, vale a dire

$$\varphi_{\beta}^{(a)}(E_a; n_a, \alpha_a) \equiv \frac{\omega^{(a)}(E_a, n_a; \alpha_a)}{Z_a(\beta, n_a; \alpha_a)} \vartheta(E_a) e^{-\beta E_a} , \quad (A11)$$

$$a = 1, 2, \dots, s , \quad \beta \geq 0 .$$

Veniamo ora all'enunciato del risultato fondamentale della teoria della probabilità.

Teorema del limite centrale di Laplace: supponiamo che $n \gg 1$ e sia $\bar{\beta}$ la radice semplice dell'equazione

$$-\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z(\beta, n; \alpha) = U . \quad (A12)$$

Allora, ponendo

$$U_a(\bar{\beta}, n_a; \alpha_a) \equiv - \left[\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_a(\beta, n_a; \alpha_a) \right]_{\beta=\bar{\beta}} \quad (A13)$$

$$\Delta U_a(\bar{\beta}, n_a; \alpha_a) \equiv \left[\frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z_a(\beta, n_a; \alpha_a) \right]_{\beta=\bar{\beta}}$$

in modo tale che

$$U = \sum_{a=1}^s U_a(\bar{\beta}, n_a; \alpha_a) , \quad (A14)$$

$$\Delta U = \sum_{a=1}^s \Delta U_a(\bar{\beta}, n_a; \alpha_a)$$

vale la seguente formula asintotica

$$\varphi(E, n; \alpha) \stackrel{n \rightarrow \infty}{\sim} (2\pi\Delta U)^{-1/2} \exp \left\{ -\frac{(E-U)^2}{2\Delta U} \right\} + \begin{cases} O [n^{-3/2}(1+|E-U|)] & \text{per } |E-U| \leq 2 \ln^2 n; \\ O(n^{-1}) & \text{altrove ,} \end{cases} \quad (A15)$$

e quindi

$$\omega(E, n; \alpha) \stackrel{n \rightarrow \infty}{\sim} Z(\bar{\beta}, n; \alpha) e^{\bar{\beta}U} \left[(2\pi\Delta U)^{-1/2} \exp \left\{ -\frac{(E-U)^2}{2\Delta U} \right\} + \begin{cases} O [n^{-3/2}(1+|E-U|)] & \text{per } |E-U| \leq 2 \ln^2 n; \\ O(n^{-1}) & \text{altrove .} \end{cases} \right] \quad (A16)$$

In particolare, quando $E = U$, ricaviamo la fondamentale stima asintotica per la misura invariante della superficie ad energia costante U

$$\begin{aligned}\omega(U, n; \alpha) &\stackrel{n \rightarrow \infty}{\sim} Z(\bar{\beta}, n; \alpha) e^{\bar{\beta}U} \left[(2\pi\Delta U)^{-1/2} + O\left(n^{-3/2}\right) \right] \\ &= Z(\bar{\beta}, n; \alpha) e^{\bar{\beta}U} (2\pi\Delta U)^{-1/2} \{ 1 + O(n^{-1}) \} .\end{aligned}\tag{A17}$$

Appendice B. Insieme canonico.

Consideriamo il caso di due sottosistemi chiusi macroscopici, in debole contatto termico, con n_1 ed n_2 gradi di libertà e siano $H_a(\mathbf{z}_a; \alpha_a)$, $a = 1, 2$ le rispettive funzioni di Hamilton. Se $f_1(\mathbf{z}_1; \alpha_1)$ é una funzione di fase relativa al sotto-sistema 1, il suo valore medio risulta

$$\langle f_1 \rangle = \int_{\Gamma_1} d\mathbf{z}_1 f_1(\mathbf{z}_1; \alpha_1) \frac{\omega_2 [U - H_1(\mathbf{z}_1; \alpha_1), n_2; \alpha_2]}{\omega(U, n; \alpha)}, \quad (B1)$$

dove U rappresenta l'energia totale del sistema complessivo che si suppone isolato. Assumiamo che $n_1 \ll n_2$: dalle formule asintotiche sopra ricavate, potremo ottenere un'espressione approssimata per questo integrale e stimare il corrispondente errore. A questo scopo, indicando come al solito con $\bar{\beta}$ la radice semplice unica dell'equazione

$$-\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z(\beta, n; \alpha) = U \quad (B2)$$

e ponendo come di regola

$$U_1 \equiv - \left[\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1(\beta, n_1; \alpha_1) \right]_{\beta=\bar{\beta}}, \quad (B3)$$

conviene dividere lo spazio delle fasi Γ_1 in due parti complementari: Γ'_1 sará l'insieme dei punti dello spazio Γ_1 in cui $|H_1(\mathbf{z}_1; \alpha_1) - U_1| \leq 2 \ln^2 n$, mentre Γ''_1 sará l'insieme di tutti gli altri punti di Γ_1 . Poniamo poi

$$f'_1 \equiv \int_{\Gamma'_1} d\mathbf{z}_1 f_1(\mathbf{z}_1; \alpha_1) \frac{\omega_2 [U - H_1(\mathbf{z}_1; \alpha_1), n_2; \alpha_2]}{\omega(U, n; \alpha)}. \quad (B4)$$

$$f''_1 \equiv \int_{\Gamma''_1} d\mathbf{z}_1 f_1(\mathbf{z}_1; \alpha_1) \frac{\omega_2 [U - H_1(\mathbf{z}_1; \alpha_1), n_2; \alpha_2]}{\omega(U, n; \alpha)}. \quad (B5)$$

cosicché

$$\langle f_1 \rangle = f'_1 + f''_1. \quad (B6)$$

Al fine di garantire la convergenza degli integrali in oggetto, dovremo assumere che, per grandi valori della funzione Hamiltoniana $H_1(\mathbf{z}_1; \alpha_1)$, il valore assoluto della funzione di fase $f_1(\mathbf{z}_1; \alpha_1)$ cresca non piú rapidamente di un'opportuna potenza reale positiva λ della Hamiltoniana, cioé:

$$|f_1(\mathbf{z}_1; \alpha_1)| = O \left\{ [H_1(\mathbf{z}_1; \alpha_1)]^\lambda \right\} \quad [H_1(\mathbf{z}_1; \alpha_1) \rightarrow \infty] . \quad (B7)$$

Cominciamo dalla valutazione della quantitá f_1'' ,

abbiamo che nel sottospazio Γ_1'' vale la formula asintotica

$$\begin{aligned} \omega_2(U - H_1, n_2; \alpha_2) &\stackrel{n_2 \rightarrow \infty}{\sim} \\ &Z_2(\bar{\beta}, n_2; \alpha_2) \exp \left\{ \bar{\beta} [U - H_1(\mathbf{z}_1; \alpha_1)] \right\} \\ &\times \left[(2\pi \Delta U_2)^{-1/2} \exp \left\{ -\frac{[U_1 - H_1(\mathbf{z}_1; \alpha_1)]^2}{2\Delta U_2} \right\} + O \left(\frac{1}{n_2} \right) \right] \\ &\leq 2Z_2(\bar{\beta}, n_2; \alpha_2) \exp \left\{ \bar{\beta} [U - H_1(\mathbf{z}_1; \alpha_1)] \right\} (2\pi \Delta U_2)^{-1/2} . \end{aligned} \quad (B8)$$

D'altra parte, la formula asintotica per la misura invariante della superficie ad energia costante U recita

$$\begin{aligned} \omega(U, n; \alpha) &\stackrel{n_2 \rightarrow \infty}{\sim} Z_1(\bar{\beta}, n_1; \alpha_1) Z_2(\bar{\beta}, n_2; \alpha_2) e^{\bar{\beta}U} (2\pi)^{-1/2} \\ &\times (\Delta U_1 + \Delta U_2)^{-1/2} [1 + O(n^{-1})] \\ &\geq \frac{1}{2} Z(\bar{\beta}, n; \alpha) e^{\bar{\beta}U} (2\pi)^{-1/2} (\Delta U_1 + \Delta U_2)^{-1/2} , \end{aligned} \quad (B9)$$

da cui si ricava subito che

$$\begin{aligned} |f_1''| &\stackrel{n_2 \rightarrow \infty}{\sim} \\ &\int_{\Gamma_1''} d\mathbf{z}_1 |f_1(\mathbf{z}_1; \alpha_1)| \frac{\exp \left\{ -\bar{\beta} H_1(\mathbf{z}_1; \alpha_1) \right\}}{Z_1(\bar{\beta}, n_1; \alpha_1)} + O \left(\frac{\Delta U_1}{n_2} \right) \leq \\ &\frac{C}{Z_1(\bar{\beta}, n_1; \alpha_1)} \int_{2 \ln^2 n}^{\infty} dE_1 E_1^\lambda \omega_1(E_1, n_1; \alpha_1) e^{-\bar{\beta} E_1} , \end{aligned} \quad (B10)$$

dove C é un'opportuna costante positiva. D'altronde, poiché l'ultimo integrale tende a zero per $n \rightarrow \infty$, otteniamo finalmente per n molto grande

$$|f_1''| \leq \exp \left\{ -\bar{\beta} \ln^2 n \right\} \stackrel{n \rightarrow \infty}{\leq} O \left(\frac{1}{n} \right) . \quad (B11)$$

Valutiamo ora la quantità f'_1 . Grazie alla formula asintotica fondamentale, noi avremo, per $H_1(\mathbf{z}_1; \alpha_1) \leq U_1 + 2 \ln^2 n$ e omettendo per brevità gli argomenti di tutte le funzioni:

$$\begin{aligned} & \omega_2 \stackrel{n_2 \rightarrow \infty}{\sim} Z_2 \exp \{ \bar{\beta} (U - H_1) \} \times \\ & \left[(2\pi\Delta U_2)^{-1/2} \exp \left\{ -\frac{(U_1 - H_1)^2}{2\Delta U_2} \right\} + O \left(\frac{1 + |U_1 - H_1|}{n_2 \sqrt{n_2}} \right) \right] \leq \\ & Z_2 \frac{\exp \{ \bar{\beta} (U - H_1) \}}{\sqrt{2\pi\Delta U_2}} \left[1 + O \left(\frac{1 + |U_1 - H_1|}{n_2} \right) \right]. \end{aligned} \quad (B12)$$

D'altra parte, sempre omettendo per brevità gli argomenti delle funzioni, la stima della funzione di struttura del sistema isolato recita

$$\omega \stackrel{n_2 \rightarrow \infty}{\sim} Z_1 Z_2 e^{\bar{\beta} U} (2\pi)^{-1/2} (\Delta U_1 + \Delta U_2)^{-1/2} \left[1 + O \left(\frac{1}{n} \right) \right], \quad (B13)$$

da cui si ricava agevolmente

$$\begin{aligned} f'_1 \stackrel{n_2 \rightarrow \infty}{\sim} & \int_{\Gamma'_1} d\mathbf{z}_1 f_1(\mathbf{z}_1; \alpha_1) \frac{\exp \{ -\bar{\beta} H_1(\mathbf{z}_1; \alpha_1) \}}{Z_1(\bar{\beta}, n_1; \alpha_1)} \\ & \times \left\{ 1 + O \left[\frac{1 + |U_1 - H_1(\mathbf{z}_1; \alpha_1)|}{n_2} \right] + O \left(\frac{1}{n} \right) \right\}. \end{aligned} \quad (B14)$$

In conclusione, nel limite $n \rightarrow \infty$ valgono le *medie canoniche*

$$f_1 \stackrel{n \rightarrow \infty}{\sim} \int_{\Gamma_1} d\mathbf{z}_1 f_1(\mathbf{z}_1; \alpha_1) \frac{\exp \{ -\bar{\beta} H_1(\mathbf{z}_1; \alpha_1) \}}{Z_1(\bar{\beta}, n_1; \alpha_1)} + O \left(\frac{1}{n} \right), \quad (B15)$$

in cui il peso statistico é dato dalla *distribuzione di probabilità canonica*

$$\rho_c(\mathbf{z}_1; \bar{\beta}, n_1, \alpha_1) \equiv \frac{\exp \{ -\bar{\beta} H_1(\mathbf{z}_1; \alpha_1) \}}{Z_1(\bar{\beta}, n_1; \alpha_1)} + O \left(\frac{1}{n} \right). \quad (B16)$$

Appendice C. Indipendenza statistica.

Consideriamo un sistema macroscopico isolato G con n gradi di libertà e sia U la sua energia totale. Supponiamo che G sia costituito di un gran numero s di sottosistemi chiusi in debole contatto termico tra di loro. Scegliamo due sottosistemi chiusi macroscopici G_1 e G_2 , in debole contatto termico tra loro, con n_1 ed n_2 gradi di libertà e siano $H_a(\mathbf{z}_a; \alpha_a)$, $a = 1, 2$ le rispettive funzioni di Hamilton, dove α_a indicano i parametri di controllo relativi ai due sottosistemi selezionati – vale a dire, i parametri geometrici che descrivono le pareti dei contenitori dei due sottosistemi non che gli eventuali campi di forze esterni presenti in ciascuno dei due sottosistemi. Indicheremo poi con G_C il sottosistema chiuso complementare ai due sottosistemi sopra descritti. Denotiamo con n_C ed α_C , rispettivamente, il numero dei gradi di libertà e i parametri di controllo di G_C in modo che $n_C = n - n_1 + n_2$.

Se $f_1(\mathbf{z}_1; \alpha_1)$ ed $f_2(\mathbf{z}_2; \alpha_2)$ sono funzioni di fase relative ai sottosistemi 1 e 2 rispettivamente, il valore medio del loro prodotto risulta

$$\langle f_1 f_2 \rangle = \int_{\Gamma_1} d\mathbf{z}_1 \int_{\Gamma_2} d\mathbf{z}_2 f_1(\mathbf{z}_1; \alpha_1) f_2(\mathbf{z}_2; \alpha_2) \rho_{12}(\mathbf{z}_1, \mathbf{z}_2; U, n, \alpha), \quad (C1)$$

dove

$$\rho_{12}(\mathbf{z}_1, \mathbf{z}_2; U, n, \alpha) \equiv \frac{\omega_C [U - H_1(\mathbf{z}_1; \alpha_1) - H_2(\mathbf{z}_2; \alpha_2), n_C; \alpha_C]}{\omega(U, n; \alpha)} \quad (C2)$$

rappresenta la cosiddetta *funzione di correlazione statistica* dei due sottosistemi chiusi macroscopici in debole contatto termico. Assumiamo che $n_1 + n_2 \ll n$: dalle formule asintotiche sopra ricavate, potremo ottenere un'espressione approssimata per l'integrale che esprime la correlazione statistica tra i due sottosistemi e stimare il corrispondente errore.

Al fine di garantire la convergenza degli integrali in oggetto, dovremo assumere che, per grandi valori delle funzioni di Hamilton $H_a(\mathbf{z}_a; \alpha_a)$, $a = 1, 2$, i valori assoluti delle

funzioni di fase $f_a(\mathbf{z}_a; \alpha_a)$ crescano non piú rapidamente di opportune potenze reali positive λ_a delle funzioni di Hamilton, cioé:

$$|f_a(\mathbf{z}_a; \alpha_a)| = O \left\{ [H_a(\mathbf{z}_a; \alpha_a)]^{\lambda_a} \right\} \quad [H_a(\mathbf{z}_a; \alpha_a) \rightarrow \infty] \quad a = 1, 2. \quad (C3)$$

Indicando come al solito con $\bar{\beta}$ la radice semplice unica dell'equazione

$$-\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z(\beta, n; \alpha) = U \quad (C4)$$

e ponendo come in precedenza

$$U_1 \equiv - \left[\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1(\beta, n_1; \alpha_1) \right]_{\beta=\bar{\beta}}, \quad (C5)$$

$$U_2 \equiv - \left[\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_2(\beta, n_2; \alpha_2) \right]_{\beta=\bar{\beta}}, \quad (C6)$$

dal teorema del limite centrale – vedi formula (A16) – ripetendo passo a passo, *mutatis mutandis*, le argomentazioni e le stime illustrate in Appendice B, potremo agevolmente arrivare alla formula asintotica per la funzione di correlazione: vale a dire

$$\rho_{12}(\mathbf{z}_1, \mathbf{z}_2; U, n, \alpha) \stackrel{n \rightarrow \infty}{\sim} \frac{\exp \{ -\bar{\beta} H_1(\mathbf{z}_1; \alpha_1) - \bar{\beta} H_2(\mathbf{z}_2; \alpha_2) \}}{Z_1(\bar{\beta}, n_1; \alpha_1) Z_2(\bar{\beta}, n_2; \alpha_2)} \times \left\{ 1 + O \left[\frac{1 + |U_1 - H_1(\mathbf{z}_1; \alpha_1) + U_2 - H_2(\mathbf{z}_2; \alpha_2)|}{n - n_1 - n_2} \right] + O \left(\frac{1}{n} \right) \right\}. \quad (C7)$$

Questo significa che, nel limite in cui $n \rightarrow \infty$ in modo tale che $n_1 + n_2 \ll n$, la funzione di correlazione statistica dei due sottosistemi macroscopici chiusi in debole contatto termico fattorizza nel prodotto delle distribuzioni di probabilità canoniche dei sottosistemi considerati. Di conseguenza, per le medie delle funzioni di fase otterremo

$$\langle f_1 f_2 \rangle \stackrel{n \rightarrow \infty}{\sim} \langle f_1 \rangle \cdot \langle f_2 \rangle \quad (C8)$$

[si confronti, per esempio, con L. D. Landau & E. M. Lifchitz (1967): *Physique Statistique* (MIR, Moscou) pag. 16, eq. (2.2)]. La conseguenza piú importante di questo risultato é

che la dispersione relativa delle osservabili fisiche relative a un corpo macroscopico isolato G decresce molto rapidamente quando il numero dei suoi costituenti elementari, le sue molecole, cioè il numero n dei suoi gradi di libertà aumenta.

Cominciamo con l'osservare che la stragrande maggioranza delle osservabili fisiche interessanti é di tipo *additivo* o *estensivo*. Questa caratteristica discende proprio dal fatto che il sistema G si può sempre suddividere in un numero enorme s di sottosistemi macroscopici chiusi in debole contatto termico. Come sopra ripetutamente rimarcato, l'energia di interazione tra i sottosistemi macroscopici chiusi, che é non nulla affinché i sottosistemi si possano scambiare energia sotto forma di scambio di calore, risulta comunque sempre trascurabile rispetto alle energie proprie dei sottosistemi medesimi. In effetti, dato che, per esempio, le energie interne dei sottosistemi sono maggiori, per parecchi ordini di grandezza, delle energie di interazione tra sottosistemi, l'energia totale del corpo macroscopico isolato G può, con una precisione comunque sufficiente in pratica, essere identificata con la somma dell'energie interne dei sottosistemi, cioè $U \simeq \sum_{a=1}^s U_a$.

A titolo di esempio, consideriamo due recipienti cubici identici, di volume pari a un dm^3 , contenenti ciascuno una mole di gas perfetto monoatomico a temperatura ambiente $T = 300 \text{ }^\circ\text{K}$ in modo che $kT \simeq 4.14 \times 10^{-21} \text{ J}$. Supponiamo che i due cubi abbiano una faccia in comune, attraverso la quale avvenga il contatto termico tra le due moli di gas perfetto. Le molecole coinvolte nello scambio di calore sono quelle che si trovano nella estrema prossimità della faccia in comune. Tenuto conto del fatto che la portata del potenziale d'interazione molecolare r_0 é dell'ordine di 10^{-10} m , mentre l'intensità ε dell'interazione tra le molecole del gas e quella della faccia in comune tra i contenitori é tipicamente dell'ordine di 10^{-20} J , l'energia tipica d'interazione tra le due moli di gas

perfetto risulta al piú dell'ordine di

$$U_{\text{int}} \simeq N_A \varepsilon r_0 V_{\text{mol}}^{-1/3}, \quad (C9)$$

dove, ovviamente, N_A denota il numero di Avogadro [Amedeo Avogadro, Torino 9.8.1776 – ivi 9.7.1856]. D'altra parte, l'energia interna del gas contenuto in ciascuno dei due cubi é pari a $U_1 = U_2 = (3/2)N_A kT$. Ne segue che

$$\frac{U_{\text{int}}}{U_1} \simeq \frac{\varepsilon}{kT} r_0 V_{\text{mol}}^{-1/3}. \quad (C10)$$

A temperatura ambiente, questo rapporto risulta dell'ordine di 2.5×10^{-9} , ciò che rende pienamente ragione delle considerazioni sopra esposte.

Sia dunque f una grandezza fisica additiva relativa al sistema macroscopico isolato G . Immaginiamo di avere suddiviso il sistema G in un grandissimo numero s di sottosistemi chiusi pressappoco identici e in debole contatto termico fra loro. Per quanto sopra esposto avremo $f = \sum_{a=1}^s f_a$, le osservabili f_a essendo ovviamente riferite ai diversi sottosistemi. Per i valori medi otteniamo evidentemente $\langle f \rangle = \sum_{a=1}^s \langle f_a \rangle$. Risulta peraltro altrettanto evidente che un incremento del numero dei sottosistemi chiusi induce un incremento del valore medio $\langle f \rangle$ pressappoco proporzionale.

La dispersione, o fluttuazione quadratica media, é definita da

$$\Delta f = \left\langle \left[\sum_{a=1}^s (f_a - \langle f_a \rangle) \right]^2 \right\rangle = \sum_{a=1}^s \sum_{b=1}^s [\langle f_a f_b \rangle - \langle f_a \rangle \cdot \langle f_b \rangle] \quad (C11)$$

e come conseguenza dell'indipendenza statistica espressa dall'eq. (C8) risulta

$$\langle f_a f_b \rangle - \langle f_a \rangle \cdot \langle f_b \rangle \stackrel{n \rightarrow \infty}{\sim} 0, \quad a \neq b. \quad (C12)$$

In conclusione si ricava

$$\Delta f \stackrel{n \rightarrow \infty}{\sim} \sum_{a=1}^s (\langle f_a^2 \rangle - \langle f_a \rangle^2) \quad (C13)$$

e pertanto un incremento del numero dei sottosistemi chiusi induce anche per la dispersione Δf un incremento pressappoco proporzionale. Quanto alla dispersione relativa otteniamo

$$\frac{\sqrt{\Delta f}}{\langle f \rangle} \underset{n \rightarrow \infty}{\sim} \frac{1}{\sqrt{s}}. \quad (C14)$$

Quest'ultimo andamento asintotico sta evidentemente alla base della possibilità di sostituire le medie temporali con le medie in fase per le osservabili fisiche additive relative ad un sistema macroscopico isolato G di energia totale U , indipendentemente dalla possibilità di dimostrare l'indecomponibilità metrica della superficie ad energia costante S_U – si veda Cap.I.6.