

Fisica statistica

Tommaso Miliani

21-10-25

1 Il caso continuo

Si può estendere la funzione a tutto lo spazio delle fasi e dunque calcolare il caso continuo:

$$H(\rho) = \int \rho(x_1, \dots, x_{3N}, v_1, \dots, v_{3N}) \ln(\rho()) \frac{dx_1 \dots dx_{3N} dv_1 \dots dv_{3N}}{(\Delta x \Delta v)^{3N}} \quad (1)$$

Quando si introduce la densità di probabilità è introdotta in modo che sia adimensionale: si deve dunque normalizzare e dunque dividere per il volumetto elementare mi garantisce che le due espressioni con l'integrale e con la sommatoria siano la stessa cosa in quanto la divisione per il volumetto mi dà che ρ sia adimensionale. Come si evolve questa distribuzione di probabilità nel tempo? Si giustifica dunque il fatto sperimentale che i sistemi termodinamici evolvano all'equilibrio? Boltzmann ha ricavato, tramite delle ipotesi aggiuntive, che l'evoluzione temporale della probabilità abbia la seguente forma: ossia la **master equation**:

$$\frac{d}{dt} p_a(t) = - \sum_b T_{ab} p_a(t) + \sum_b T_{ba} p_b(t)$$

Sono N equazioni dove la prima somma è una somma su tutti i possibili processi che possono risultare nel fatto che all'istante T si ha lo stato microscopico a e all'istante $T + dt$ si sia allo stato microscopico b dove una particella qualsiasi avrà cambiato sia la posizione che la velocità. La transizione da uno stato all'altro è determinato da a, b attraverso le matrici di transizione che mi permettono di dire come avvengono le trasformazioni a livello stocastico:

$$[T_{ab}] = \frac{1}{[t]} \quad T_{ab} \geq 0$$

I numeri dentro la matrice di transizione non dipendono dal tempo e dal trascorso del sistema (non hanno memoria di ciò che è successo prima al sistema): questa è un'ipotesi fortissima e prende il nome di **ipotesi di Markov**, i cui processi che obbediscono a questa ipotesi prendono il nome di processi Markoviani. Questa ipotesi è una generalizzazione dell'ipotesi di Boltzmann sul gas perfetto. Si verifica la coerenza di questa equazione con le nostre ipotesi: se questa è una distribuzione, allora deve essere normalizzata: allora la derivata della somma deve necessariamente fare zero:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \sum_a p_a &= - \sum_a \sum_b T_{ab} p_a + \sum_a \sum_b T_{ba} p_b = \\ &= - \sum_a \sum_b T_{ab} p_a + \sum_a \sum_b T_{ab} p_a \end{aligned}$$

Si è dimostrato ora che è normalizzata. Manca dunque una sola ipotesi per far sì che i sistemi tendano sempre all'equilibrio. Si impone l'ipotesi della **micro-reversibilità**: secondo la quale la matrice T è simmetrica. In questo modo la probabilità di $a \rightarrow b$ è la stessa di $b \rightarrow a$: così facendo, dato che i processi termodinamici chiusi sono reversibili, con questa ipotesi (che è necessaria e naturale) e grazie all'ipotesi di Markov (che è più forte), si può dimostrare che i sistemi termodinamici tendono sempre all'equilibrio. La master equation si scrive in una forma più semplice:

$$\frac{d}{dt} p_a(t) = \sum_b T_{ab} (p_b(t) - p_a(t))$$

Si può dunque procedere dimostrando che vale per un sistema che ha solo due stati possibili:

$$\frac{d}{dt} p_1(t) = T_{12} (p_2(t) - p_1(t))$$

Questo vuol dire che nel caso di due stati possibili, con l'ipotesi di micro-reversibilità, si tende ad uniformare le probabilità con il tempo: quando si raggiunge la situazione nella quale le probabilità sono uguali, il sistema non evolve più e dunque si può dire all'equilibrio.

La funzione H dipendendo dunque dal tempo, evolve secondo

$$H(t) = - \sum_{a=1}^{N_c} p_a(t) \ln p_a(t)$$

Dunque si deriva la funzione H :

$$\frac{d}{dt} H = - \sum_{a=1}^{N_c} \frac{d}{dt} p_a \ln p_a - \sum_{a=1}^{N_c} p_a \frac{dp_a}{dt}$$

Allora

$$\frac{d}{dt} H = - \sum_{a=1}^{N_c} \frac{dp_a}{dt} \ln p_a$$

Posso ottenere la derivata di p_a grazie alla master equation:

$$\frac{d}{dt} H = - \sum_{a=1}^{N_c} \sum_{b=1}^{N_c} T_{ab} (p_a(t) - p_b(t)) \ln p_a(t)$$

Posso allora scambiare l'indice a e b in quanto, se è simmetrica, allora deve valere e dunque è anche vera

$$\frac{dH}{dt} = \sum_{a=1}^{N_c} \sum_{b=1}^{N_c} T_{ab} (p_b(t) - p_a(t)) \ln p_b(t)$$

Sommando le due equazioni membro a membro e moltiplicando per $\frac{1}{2}$ si ottiene la seguente espressione:

$$\frac{dH}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{a=1}^{N_c} \sum_{b=1}^{N_c} T_{ab} (p_a(t) - p_b(t)) (\ln p_a(t) - \ln p_b(t))$$

Se si suppone che $p_b > p_a$ allora sono entrambi negativi e se invece $p_a > p_b$ è una somma di termini positivi in entrambi i casi e allora si ha che la funzione H è monotona e crescente:

$$\frac{dH}{dt} \geq 0$$

Questo prende il nome di **Teorema H di Boltzmann**. Il teorema ci dice che se non ci sono altri vincoli, allora l'evoluzione dinamica si arresterà solamente quando la probabilità è uniforme (ossia H è massima).

2 Collisioni tra particelle e influenza sul teorema H

Supponendo di avere gas ideale nel quale le particelle non possono urtarsi tra di loro ma compiono solo urti elastici con la parete: in quel caso le Collisioni cambiano solamente le componenti della velocità ed ha un enorme quantità di vincoli: si ha dunque una tendenza minima di crescita di H anche se non è possibile fare in modo che tutti gli stati probabilistici abbiano la stessa probabilità poiché tutte le particelle devono avere la stessa velocità sempre (non si troverebbe mai la distribuzione di MaxWell delle velocità in quanto le particelle mantengono tutte le proprie velocità). Con le collisioni invece, le particelle si scambiano quantità di moto e, indipendentemente da dove si parte, dal punto di vista delle velocità tutti gli stati sono accessibili e si conserva (globalmente) l'energia totale mentre l'energia delle singole particelle può variare a piacere. Si raggiunge dunque la massima uniformità possibile negli stati connessi. Non è garantito che la distribuzione di probabilità verso cui si tende sia quella uniforme ma è garantito che H cresca.

Boltzmann non si rese conto che il suo risultato era di natura probabilistica, dunque niente vieterebbe di dire che H diminuisca; inoltre non si era reso conto che a livello di probabilità non stava dando una descrizione probabilistica sufficientemente chiara.

3 Meccanica statistica dell'equilibrio

Visto che i sistemi macroscopici tendono all'equilibrio, si deve dunque associare il raggiungimento dell'equilibrio al valore massimo di H . Dal punto di vista microscopico l'equilibrio termodinamico è uno stato in cui la distribuzione di probabilità che descrive il sistema è massima compatibilmente con i vincoli (ossia le informazioni certe che si hanno sul sistema). Si sa che l'entropia cresce all'evoluzione del sistema (che è massima quando un sistema termodinamico è all'equilibrio termodinamico) e dunque si può postulare che sia in qualche modo collegata alla funzione H in modo tale che $S \neq H$. Dunque si possono fare le seguenti considerazioni ipotizzando anche che questa sia valida pure per sistemi non isolati.

$$S = k_B H = -k_B \sum_a p_a \ln p_a \quad (2)$$

Si può anche passare al caso continuo:

$$S = -k_B \int \rho(x, \dots, x_{3N}, v, \dots, v_{3N}) \ln(\rho^a(\backslash\backslash)) \frac{dx \dots dx_{3N} dv \dots dv_{3N}}{(\Delta x \Delta v)^{3N}}$$

La funzione H è dunque la funzione **entropia di informazione**. L'impostazione di Boltzmann aveva una visione molto dinamica dei sistemi rispetto a Gibbs immaginando di avere lo spazio delle fasi e di prendere uno stato k -esimo: ogni stato descrive dunque una traiettoria: per Boltzmann la probabilità del k esimo stato non è altro che

$$p_k \frac{\Delta t_k}{\tau}$$

Ossia il tempo nel quale si trascorre nello stato k rispetto al tempo di osservazione. Dunque l'equilibrio per Boltzmann è quando $\tau \rightarrow \infty$. Per Gibbs invece non interessa l'evoluzione del sistema ma considerava solo l'equilibrio del sistema in modo tale che ci siano tanti modi per realizzare un macrostato di equilibrio: facendo un numero enorme di repliche del sistema e di porlo in un certo stato microscopico che corrisponda ad un certo stato macroscopico che voglio studiare. Dunque Gibbs dice che la probabilità all'equilibrio di stare al k esimo stato è semplicemente il numero di repliche del sistema che cadono in quell'oggetto rispetto al numero totale delle repliche:

$$p_k = \frac{\mathcal{N}_k}{\mathcal{N}} \quad \mathcal{N} \rightarrow \infty$$

Questi due punti di vista sono del tutto equivalenti se si fa la seguente ipotesi:

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{\Delta t_k}{\tau} = \lim_{\mathcal{N} \rightarrow \infty} \frac{\mathcal{N}_k}{\mathcal{N}} \quad \forall k$$

A tempi finiti potrebbero essere diverse, ma per tempi di osservazioni estremamente lunghi, la probabilità di essere nello stesso stato microscopico nelle due visioni è la stessa. Prende il nome di **ipotesi ergodica** mentre questa tipologia di stati prende il nome di insiemi statistici. In linea di principio qualunque misura a livello macroscopico è una media di una qualche funzione che descrive il comportamento a livello microscopico, ossia la media sulla distribuzione di probabilità all'equilibrio. Nel limite all'infinito mi definisce una funzione O osservabile, è uguale dunque

$$O = \overline{\mathcal{O}_\tau} = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \mathcal{O}(x_1(t), \dots, x_{3N}(t), v_1(t), \dots, v_{3N}(t)) dt \implies O = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \overline{\mathcal{O}_\tau} = \langle \mathcal{O} \rangle \sum_a p_A \mathcal{O}_a \quad (3)$$

Si può risolvere e ottenere

$$O = \mathcal{O}(x, v) \frac{d^{3N} x d^{3N} v}{\Delta \Gamma} \quad \Gamma = (\Delta x \Delta v)^{3N}$$

Si può anche definire un'espressione per l'energia interna del sistema in funzione di questa espressione:

$$U = \langle E(x, v) \rangle$$

In generale la funzione energia meccanica sullo spazio delle fasi

$$E = \frac{m}{2} \sum_{i=1}^N |\vec{v}_i|^2 + U^{int}(x_1, \dots, x_{3N})$$

Avendo capito cosa è l'entropia e l'energia interna, si può fare tutto con un sistema termodinamico. Per il momento non si identifica l'energia cinetica media .

4 Sistema macroscopico completamente isolato

Ad un sistema macroscopico completamente isolato (racchiuso dunque in pareti rigide ed adiabatiche) si può scrivere esplicitamente cosa accade a tale sistema, che prende il nome di **sistema statistico microcanonico**. Dato che siamo all'interno di un sistema completamente isolato, il volume è assegnato, così come il numero di particelle N , mentre la cosa meno ovvia è che la funzione $E(x, v)$ sia un certo valore assegnato:

$$E(x, v) = E = U$$

Con queste informazioni si può determinare la distribuzione di probabilità che si ha per ogni microstato come:

$$\begin{cases} p_a = 0 \\ p_a = \frac{1}{\mathcal{N}(E, V)} \end{cases} \quad \forall a : E_a \neq E$$

Con questo si è completamente specificato il vincolo, dove \mathcal{N} è il numero di microstati in funzione dell'energia e del volume. Si può dunque esplicitare l'espressione dell'energia

$$S(U, V) = -k_B \sum_a p_a \ln p_a \implies S(U, V) = k_B \sum_a \frac{1}{\mathcal{N}(U, V)} \ln \mathcal{N}(U, V) = k_B \ln \mathcal{N}(U, V)$$

Dove

$$\mathcal{N}(U, V) = \int_{E(x, v)=U} \frac{d^{3N}x d^{3N}v}{\Delta\Gamma}$$

Che si può riscrivere su tutto lo spazio delle fasi introducendo la funzione δ di Dirack:

$$\mathcal{N}(U, V) = \int \delta(U - E(x, v)) \frac{d^{3N}x d^{3N}v}{\Delta\Gamma}$$