

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA
DIPARTIMENTO DI FISICA E ASTRONOMIA "GALILEO GALILEI"
CORSO DI LAUREA TRIENNALE IN FISICA

**IL PROBLEMA DELLA DEFINIZIONE
DELL'ENTROPIA IN FISICA STATISTICA**

Relatore interno: Prof. Attilio Stella

Tesi di Laurea di
Paolo Prenassi
Matricola n. 1103486

ANNO ACCADEMICO 2016 - 2017

Indice

1	Introduzione	3
2	Ricerca di una funzione entropia	5
2.1	Il problema della definizione	6
3	Entropia microcanonica	8
3.1	Entropia di Clausius	8
3.2	Ensamble microcanonico	8
3.3	Gas ideale classico	11
3.4	Paradosso di Gibbs	13
3.5	Meccanica quantistica statistica	13
3.6	Entropia di Boltzmann	14
3.7	Entropia di Gibbs	15
4	Entropia canonica	20
5	Entropia grancanonica	24
6	Conclusioni	28

Abstract

Nonostante innumerevoli sforzi, quale sia la migliore definizione di entropia è ancora oggi argomento molto dibattuto, soprattutto in questi ultimissimi anni.

Scopo principale di questo lavoro è dunque il confronto tra le diverse espressioni di entropia al fine di stabilire qual è la più opportuna per la descrizione di sistemi macroscopici.

In particolare, analizzeremo le definizioni date da Boltzmann e Gibbs, introducendo due alternative migliori: l'entropia canonica e gran canonica. Utilizzeremo gli ensembles microcanonico, canonico e gran canonico e sfrutteremo il gas ideale classico quale esempio chiarificante le differenze tra le diverse entropie.

Capitolo 1

Introduzione

L'entropia è un concetto fondamentale in meccanica statistica, ed è dunque sorprendente che la sua definizione sia, come anticipato, argomento di discussione. Essa gioca un ruolo fondamentale proprio perchè è una funzione che determina tutte le variabili termodinamiche di un qualsiasi sistema.

Recenti studi [4] riguardo sistemi con spettro energetico limitato, in particolare sistemi con densità di stati non monotona nell'energia, hanno dato una prova sperimentale dell'esistenza di temperature negative. Tuttavia una parte della comunità scientifica [5,11-13] attualmente ritiene ancora che le temperature negative siano inconsistenti con la termodinamica e che il problema risieda nella per loro errata definizione di entropia comunemente usata. Tutto ciò generò un acceso dibattito tuttora presente [8,14-15]. La nostra trattazione principalmente si baserà su considerazioni di Robert H. Swendsen [16], il quale da uno sguardo completo mostrando vantaggi e svantaggi dell'utilizzo di una o l'altra definizione.

Il tutto si evolve in ambito classico e nella nostra trattazione considereremo soltanto sistemi macroscopici, tali che il numero di particelle sia abbastanza alto da rendere le fluttuazioni minori della risoluzione sperimentale.

Esistono diverse definizioni di entropia, ognuna delle quali presenta dei punti di forza e delle debolezze: ci proponiamo di confrontarle in modo da stabilire quale rappresentazione è la più coerente e adeguata.

Ad esempio, dimostreremo che l'entropia di Gibbs è valida soltanto se la densità di stati è crescente in funzione dell'energia. Inoltre, essa, come anche d'altra parte l'entropia di Boltzmann, non descrive correttamente le transizioni di fase del primo ordine.

Vedremo che l'entropia di Boltzmann non è adiabaticamente invariante.

La radice dei problemi di entrambe le definizioni risiede nell'ensemble microcanonico: non possiamo infatti stabilire esattamente l'energia E e il numero di particelle N di un sistema.

Anche se ciò fosse possibile, dobbiamo tener conto che quando un sistema entra in contatto termico con un altro sistema, l'ampiezza della distribuzione di energia non è nulla e lo stesso accade per il numero di particelle se esse vengono scambiate dai due sistemi.

Se prendiamo in considerazione tali ampiezze non nulle, troviamo nuove definizioni di entropia che soddisfano tutti i prerequisiti termodinamici necessari.

Ci chiederemo dunque se temperature negative sono termodinamicamente possibili, nonostante i postulati introdotti da Callen [1] ne vietino l'esistenza.

Studieremo inoltre vari tipi di ensemble: per sistemi finiti che interagiscono con sistemi finiti, la distribuzione di energia è data dall'ensemble canonico.

Inoltre, l'ensemble grancanonico può essere applicato a sistemi finiti che scambiano particelle, e non è dunque strettamente necessario un serbatoio termico infinito.

Mostriamo che l'ensemble microcanonico non fornisce sempre una descrizione corretta delle transizioni di fase del primo ordine, a differenza degli ensembles canonico e gran canonico.

Capitolo 2

Ricerca di una funzione entropia

Nel diciannovesimo secolo fu introdotta la termodinamica senza utilizzare il concetto di atomo. Ciò non impedì lo svilupparsi di tale branca della fisica poichè essa riguarda fenomeni macroscopici per la descrizione dei quali non è necessaria la conoscenza della materia a livello molecolare.

Inizialmente non vennero considerate le fluttuazioni delle grandezze termodinamiche poichè la loro esistenza era ancora ignota. Tuttavia i modelli termodinamici così descritti forniscono una buona descrizione della realtà: infatti oggi sappiamo che le fluttuazioni sono dell'ordine di $\frac{1}{\sqrt{N}}$, dove N è il numero di particelle del sistema. Ora, per piccoli sistemi macroscopici, $N \sim 10^{18}$, quindi $\frac{1}{\sqrt{N}} \sim 10^{-9}$ e difficilmente è raggiungibile una tale risoluzione per misure termodinamiche.

Un ulteriore vincolo è rappresentato dagli effetti di superficie: essendo il range di interazione delle molecole estremamente piccolo (\sim nm), due sistemi a contatto termico interagiscono soltanto sulla superficie comune, pertanto gli effetti sono dell'ordine di $N^{-1/3}$.

Dunque la termodinamica può essere applicata a sistemi finiti, purchè contengano un numero di particelle tale da poter ignorare effetti di superficie o riconducibili a fluttuazioni.

É possibile dare una struttura logica alla termodinamica partendo da alcuni postulati in modo analogo a quello proposto da Herbert B. Callen [1].

Postulato I: esistono particolari stati (chiamati stati di equilibrio) di sistemi semplici che, macroscopicamente, sono completamente caratterizzati dall'energia interna E , dal volume V , e dai numeri di moli N_1, N_2, \dots, N_r delle componenti chimiche.

Uno stato è considerato di equilibrio se le sue proprietà misurabili macroscopicamente non dipendono dal tempo e non c'è un flusso netto di particelle o energia. Non è dunque sufficiente il solo stato di quiete ma, dovendo il sistema essere completamente caratterizzato dai parametri estensivi E, V, N_1, \dots, N_r , le sue proprietà devono essere indipendenti dalla storia passata.

Postulato II: esiste una funzione (chiamata entropia S) dei parametri estensivi di ogni sistema composto, definita per tutti gli stati di equilibrio e avente la seguente proprietà: i valori assunti dai parametri estensivi in assenza di vincoli interni sono quelli che massimizzano l'entropia sull'insieme degli stati di equilibrio vincolati.

Notiamo che stiamo postulando l'esistenza dell'entropia solo per gli stati di equilibrio senza considerare gli stati di non equilibrio. Osserviamo inoltre che eliminando un vincolo da un sistema

composto isolato viene raggiunto un nuovo stato di equilibrio, che massimizza l'entropia totale: allora necessariamente la variazione di entropia deve essere positiva.

Postulato III: l'entropia di un sistema composto è la somma delle entropie dei suoi sottosistemi. L'entropia è una funzione continua e differenziabile ed è una funzione monotona crescente dell'energia.

Per poter assumere l'additività dell'entropia è necessario ignorare i contributi energetici dati dalle interazioni tra i diversi sottosistemi.

Consideriamo ora due sistemi, che distingueremo tramite gli indici 1 e 2, a contatto termico (liberi di scambiarsi calore) isolati dall'ambiente esterno, e dunque tali che $E_T = E_1 + E_2$ costante. Pertanto, in condizioni di equilibrio, si ha

$$0 = \frac{\partial S_T}{\partial E_1} = \frac{\partial S_1(E_1)}{\partial E_1} + \frac{\partial S_2(E_T - E_1)}{\partial E_1} \stackrel{dE_1 = -dE_2}{=} \frac{\partial S_1(E_1)}{\partial E_1} - \frac{\partial S_2(E_2)}{\partial E_2}.$$

Definendo la temperatura

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V, N_1, \dots, N_r},$$

ricaviamo subito la legge zero della termodinamica, e in particolare che $T_1 = T_2$.

Per la stabilità, è necessario che la derivata seconda $\left(\frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \right)_{V, N_1, \dots, N_r}$ calcolata nell'equilibrio sia negativa.

Osserviamo qui che, in realtà, non esiste alcun motivo per cui l'entropia S debba essere una funzione crescente di E , quindi ci chiediamo ora se è possibile modificare il terzo postulato, eliminando tale richiesta senza andare incontro a contraddizioni; in questo modo non è più garantita l'invertibilità della funzione entropia S .

Osserviamo subito che se esiste un intervallo in cui S è decrecente allora in tale intervallo vale $\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} < 0$, ovvero esistono temperature T negative.

Negli ultimi anni è scoppiato un acceso dibattito sull'esistenza di tali temperature negative e di conseguenza sulla definizione più opportuna di entropia.

2.1 Il problema della definizione

Il concetto di temperatura è nato per descrivere le sensazioni di caldo e freddo: un corpo "caldo" messo a contatto con un corpo "freddo", dove per "caldo" e "freddo" intendiamo corpi con temperatura rispettivamente più alta e più bassa se confrontati tra loro, tenderà a cedere energia a quest'ultimo (nella nostra trattazione anche questo semplice ed apparentemente ovvio comportamento sarà messo in discussione). Pertanto inizialmente la temperatura viene vista dalla termodinamica classica come un parametro che regola l'equilibrio tra corpi. Successivamente, grazie a una maggiore comprensione dei fenomeni termodinamici, si capirà che essa è un parametro intensivo che riassume in sé il comportamento d'insieme di componenti microscopiche e verrà interpretata dalla meccanica statistica come misura dello stato di agitazione delle molecole che compongono il sistema. Data l'assoluta positività dell'energia cinetica, ciò ha portato a pensare che anche la temperatura dovesse essere necessariamente positiva e, di conseguenza, alla richiesta di un'entropia sempre crescente con l'energia, come postulato da Callen.

Tuttavia abbiamo visto che in molte situazioni le previsioni della meccanica quantistica entrano in contraddizione con quelle derivanti da una visione classica dei fenomeni. Anche in questo caso avviene qualcosa di simile. Nel 1951 Purcell e Pound analizzarono il comportamento dello spin di un

materiale paramagnetico immerso in un campo magnetico [17], mentre nel 1956 Ramsey studiava sistemi quantistici con spettro energetico limitato [18]. Entrambi i gruppi ritennero necessaria l'introduzione delle temperature negative per la trattazione teorica. La realizzazione di condizioni in cui poterle ottenere sembrava sempre più verosimile. Infatti nel 2013 Braun sfruttando le caratteristiche dei gas quantistici ultrafreddi è riuscito a riprodurre temperature negative.

Malgrado ciò molti fisici ritenevano che le temperature negative non fossero coerenti con la termodinamica e la meccanica statistica [12,19]. Essi sostenevano che alla base di tali risultati ci fosse una sbagliata definizione di entropia.

Era quindi messa in discussione la definizione di entropia data da Boltzmann, nonostante essa fosse quella da tutti accolta. Si contrappone ad essa per esempio la definizione di Gibbs, la quale non prevede l'esistenza di temperature negative in alcuna condizione fisica.

Scopo della nostra trattazione è confrontare le varie definizioni di entropia, discutere alcuni pregi e difetti, nel tentativo di individuare quella più appropriata e versatile nelle varie applicazioni.

Capitolo 3

Entropia microcanonica

Cerchiamo una funzione di entropia S , dipendente dalle variabili estensive che mi caratterizzano il sistema e in particolare dall'energia interna E , che rispetti i precedenti postulati e tale da descrivere i fenomeni fisici.

3.1 Entropia di Clausius

Il primo ad introdurre il concetto di entropia fu Clausius nel XIX secolo. Egli notò che per trasformazioni reversibili chiuse si ha

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$$

pertanto $\frac{\delta Q}{T}$ è un differenziale esatto e per esso si può definire la funzione di stato S tale che

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

Il suo fu un approccio empirico: egli vide la necessità di introdurre l'entropia basandosi sui dati e senza sapere quali fossero i principi alla base. Essa può essere interpretata come una misura del disordine interno di un sistema fisico: maggiori sono gli stati che rispettano i vincoli interni al sistema e maggiore sarà il grado di disordine. Infatti effettuando delle misure potremmo trovare il sistema in una qualsiasi delle configurazioni che rispettano le condizioni. Ci aspettiamo dunque che l'entropia dipenda in qualche modo dallo spazio delle fasi.

3.2 Ensemble microcanonico

Consideriamo allora un sistema isolato di N particelle, che possiamo definire completamente dalle $3N$ coordinate e dai $3N$ momenti canonici. La dinamica del sistema è determinata dall'hamiltoniana $\mathcal{H}(p, q)$ (l'hamiltoniana è indipendente dal tempo).

Evidentemente, non possiamo conoscere lo stato del sistema a ogni istante. Tuttavia ci interessano soltanto alcune proprietà macroscopiche: il numero di particelle N , il volume V , e l'energia che deve essere compresa tra E e $E + \Delta$.

Chiaramente c'è un numero infinito di sistemi che soddisfa tali condizioni: essi formano l'ensemble di Gibbs rappresentato da una distribuzione di punti che rispetta la densità $\rho(p, q, t)$ definita come segue:

$\rho(p, q, t) d^{3N}p d^{3N}q$ = il numero di punti all'istante t contenuti nell'elemento infinitesimo di volume $d^{3N}p d^{3N}q$ posto nel punto di coordinate (p, q) .

Visto che l'energia, il volume e il numero di particelle sono costanti del moto, si ha che il numero totale di sistemi in un ensemble è conservato.

Detto quindi $\Phi_{\mathcal{H}}^t(p, q)$ il flusso del campo hamiltoniano al tempo t , ricaviamo che

$$0 = \frac{d\rho(\Phi_{\mathcal{H}}^t)}{dt} = \{\rho, \mathcal{H}\} + \frac{\partial\rho}{\partial t}.$$

Considereremo solo situazioni di equilibrio: in questo modo la funzione di densità non dipende esplicitamente dal tempo. Allora

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} = 0 = \{\rho, \mathcal{H}\}$$

Introduciamo ora il [20]:

Postulato dell'uguale probabilità a priori: quando un sistema macroscopico è in equilibrio termodinamico il suo stato può essere con uguale probabilità ognuno di quelli che soddisfa le condizioni macroscopiche del sistema.

Questo postulato implica che in equilibrio termodinamico il sistema in esame appartiene a un ensemble, detto ensemble microcanonico, con funzione di densità

$$\rho(p, q) = \begin{cases} \text{cost.} & \text{se } E < \mathcal{H}(p, q) < E + \Delta \\ 0 & \text{altrimenti} \end{cases}$$

dove tutti i membri dell'ensemble hanno lo stesso numero N di particelle e uguale volume V . Sia $\Gamma(E)$ il volume occupato dall'ensemble microcanonico nello spazio delle fasi:

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

Sia $\Sigma(E)$ il volume delimitato dalla superficie di energia E :

$$\Sigma(E) \equiv \int_{\mathcal{H}(p, q) < E} d^{3N}p d^{3N}q$$

Allora

$$\Gamma(E) = \Sigma(E + \Delta) - \Sigma(E)$$

Pertanto se $\Delta \ll E$ si ha

$$\Gamma(E) = \omega(E)\Delta$$

dove $\omega(E)$ è la densità degli stati del sistema all'energia E , ovvero

$$\omega(E) = \frac{\partial\Sigma(E)}{\partial E}$$

Delle possibili definizioni di entropia potrebbero essere le seguenti:

$$S_{\Gamma} = k \log \Gamma(E)$$

$$S_{\Sigma} = k \log \Sigma(E)$$

$$S_\omega = k \log \omega(E)$$

Esse sono equivalenti a meno di una costante additiva di ordine $\log N$ o minore ($\log \Delta$). Va precisato che tale affermazione è vera per sistemi in cui il volume Γ nello spazio delle fasi aumenta con l'energia. Altrimenti si avrebbe

$$\frac{1}{T_\Gamma} = \left(\frac{\partial S_\Gamma}{\partial E} \right) < 0$$

ovvero siamo di presenza di temperature negative.

Posticipando tale discorso che ha dato vita ad un acceso dibattito tra i fisici in questi ultimi anni, abbiamo

$$S_\Gamma = k \log \Gamma(E) \approx k \log \omega(E) \Delta = k \log \omega(E) + k \log \Delta \approx k \log \omega(E) = S_\omega$$

Inoltre

$$\Sigma(E) \approx \sum_{i=0}^{\frac{E}{\Delta}-1} \Gamma(i\Delta)$$

Per semplicità abbiamo scelto 0 come limite inferiore dell'energia, ma il calcolo è analogo qualsiasi sia lo spettro di valori in cui può variare quest'ultima.

Per quanto abbiamo detto in precedenza, si avrà che $\Gamma(E') \leq \Gamma(E)$ per ogni $E' < E$, pertanto

$$\Gamma(E) \leq \Sigma(E) \leq \frac{E}{\Delta} \Gamma(E)$$

da cui passando ai logaritmi

$$S_\Gamma \leq S_\Sigma \leq S_\Gamma + \log \frac{E}{\Delta}$$

dove $\log \frac{E}{\Delta} = \log E - \log \Delta \sim \log N$ dal momento che Δ è una costante piccola indipendente da N e $E \sim N$ (l'energia è una quantità estensiva).

Invece se abbiamo sistemi per i quali esiste un'energia $E' < E$ tale per cui la funzione Γ ha un massimo molto piccato, avremo, ripercorrendo i passaggi precedenti,

$$\Gamma(E') \leq \Sigma(E) \leq \frac{E}{\Delta} \Gamma(E')$$

dal momento che la somma $\sum \Gamma(i\Delta)$ è dominata dal termine $\Gamma(E')$. In tal caso

$$\Gamma(E) \neq \Sigma(E) \approx \Gamma(E')$$

Ad ogni modo le entropie così definite rispettano i postulati. Infatti stiamo considerando un sistema isolato, pertanto nè il numero di particelle N nè l'energia E possono variare, mentre il volume V , per non turbare l'isolamento comprimendo il sistema, può solo aumentare (come nel caso di un gas perfetto al quale viene rimossa una delle pareti del contenitore). In tali condizioni il volume nello spazio delle fasi non può diminuire dal momento che l'insieme sul quale si integra è maggiore, quindi, in altre parole, l'entropia è una funzione non decrescente di V .

In secondo luogo per dimostrare l'estensività immaginiamo di suddividere il sistema in due sottosistemi 1 e 2, per i quali è possibile trascurare l'energia di interazione. Pertanto la hamiltoniana totale è data da

$$\mathcal{H}(p, q) = \mathcal{H}_1(p_1, q_1) + \mathcal{H}_2(p_2, q_2)$$

Le entropie dei due sottosistemi saranno

$$S_1(E_1, V_1) = k \log \Gamma_1(E_1)$$

$$S_1(E_2, V_2) = k \log \Gamma_1(E_2)$$

con Γ_1 calcolato tra E_i e $E_i + \Delta$. Vogliamo ora trovare l'entropia del sistema totale. Per farlo troviamo il volume nello spazio delle fasi corrispondente alle energie comprese tra E ed $E + 2\Delta$, dove $E = E_1 + E_2$. Avremo

$$\Gamma(E) = \sum_{i=0}^{\frac{E}{\Delta}} \Gamma_1(E_1) \Gamma_2(E_2) = \sum_{i=0}^{\frac{E}{\Delta}} \Gamma_1(E_1) \Gamma_2(E - E_1)$$

Per sistemi con un grande numero di particelle, come nel nostro caso, tale somma è dominata da un solo termine dal momento che la funzione di distribuzione è molto piccata. Allora

$$\Gamma_1(E'_1) \Gamma_1(E'_1) \leq \Gamma(E) \leq \frac{E}{\Delta} \Gamma_1(E'_1) \Gamma_1(E'_1)$$

e passando ai logaritmi

$$S_1(E'_1, V_1) + S_1(E'_1, V_2) \leq S_1(E, V) \leq S_1(E'_1, V_1) + S_1(E'_1, V_2) + k \log \frac{E}{\Delta}$$

Dal momento che Γ_i rappresenta un volume nello spazio delle fasi mi aspetto che per un numero di particelle elevato si abbia $\log \Gamma_i \propto N_i$. Inoltre l'energia sarà estensiva, per cui $E \propto N = N_1 + N_2$, e di conseguenza il termine $\log \frac{E}{\Delta}$ può essere trascurato essendo Δ una costante indipendente da N . Analogamente otteniamo lo stesso risultato per S_Σ .

Ciò dimostra la proprietà estensiva dell'entropia e grazie ad essa è possibile ricavare il principio zero della termodinamica come abbiamo fatto in precedenza.

3.3 Gas ideale classico

Sfruttiamo ora tali definizioni per ricavarci l'entropia del gas ideale classico.

La hamiltoniana del sistema è data da

$$\mathcal{H} = \sum_1^N \frac{p_i^2}{2m} + \mathcal{V}$$

dove \mathcal{V} è un potenziale che serve a confinare le particelle all'interno del volume V , ovvero vale 0 al suo interno e $+\infty$ fuori. Pertanto avremo

$$\Sigma(E) = \int_{\mathcal{H} \leq E} d^3 p_1 \cdots d^3 p_N d^3 q_1 \cdots d^3 q_N = V^N \int_{\mathcal{H} \leq E} d^3 p_1 \cdots d^3 p_N = V^N \Omega_{3N}(R)$$

dove $\Omega_n(R)$ è il volume di una sfera n dimensionale di raggio R .

Nel nostro caso, vale $R = \sqrt{2mE}$.

Ci siamo dunque ridotti a calcolare tale volume:

$$\Omega_n(R) = \int_{x_1^2 + \cdots + x_n^2 < R^2} dx_1 \cdots dx_n$$

Evidentemente, $\Omega_n(R) = C_n R^n$ dove C_n è una costante che ci proponiamo di determinare.

Vale la seguente identità

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \cdots \int_{-\infty}^{\infty} dx_n e^{-(x_1^2 + \cdots + x_n^2)} = \left(\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-x^2} \right)^n = \pi^{\frac{n}{2}}$$

Ora, la superficie della sfera è data da $S_n = \frac{d\Omega_n(R)}{dR}$, quindi

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \cdots \int_{-\infty}^{\infty} dx_n e^{-(x_1^2 + \cdots + x_n^2)} &= \int_0^{\infty} S_n(R) e^{-R^2} dR = nC_n \int_0^{\infty} R^{n-1} e^{-R^2} dR = \\ &= \frac{1}{2} nC_n \int_0^{\infty} t^{\frac{n}{2}-1} e^{-t} dt = \frac{1}{2} nC_n \Gamma\left(\frac{n}{2}\right) = C_n \Gamma\left(\frac{n}{2} + 1\right) \end{aligned}$$

dove $\Gamma(x)$ è la nota funzione Gamma di Eulero. Ricaviamo allora subito che

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

da cui si ottiene

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

L'entropia del gas ideale è $S_{\Sigma} = k \log \Sigma(E)$, dunque

$$S_{\Sigma}(E, V) = k \left[\log C_{3N} + N \log V + \frac{3}{2} N \log(2mE) \right]$$

Per avere una espressione dell'entropia che non richiami la costante C_n possiamo utilizzare la seguente approssimazione

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

ricaviamo

$$S_{\Sigma}(E, V) = Nk \log \left[V \left(\frac{4\pi mE}{3N} \right)^{\frac{3}{2}} \right] + \frac{3}{2} Nk$$

Invertendo la funzione $S(E, V)$ al fine di ottenere un'espressione per l'energia interna, che indichiamo con E , otteniamo

$$E(S, V) = \frac{3N}{4\pi m V^{2/3}} \exp \left(\frac{2}{3} \frac{S_{\Sigma}}{Nk} - 1 \right)$$

La temperatura risulta

$$T_{\Sigma} = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V = \frac{2}{3} \frac{E}{Nk}$$

e dunque, essendo $C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)$,

$$C_V = \frac{3}{2} Nk$$

L'equazione di stato è

$$P = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S = \frac{2}{3} \frac{E}{V} = \frac{NkT}{V}$$

Ciò dimostra che non è pratico utilizzare l'ensemble microcanonico, infatti non sembra per nulla facile applicare questo procedimento nel caso in cui il gas non risulta ideale. Vedremo come, in termini di calcolo, risulta più conveniente usare l'ensemble canonico.

Ripercorrendo il procedimento è possibile ricavare l'entropia di superficie andando a contare gli stati che hanno esattamente energia E . Si ha

$$S_n = \frac{d\Omega_n(R)}{dR} = nC_n R^{n-1}$$

da cui

$$S_\Gamma(E, V) = k \left[\log 3N + \log C_{3N} + N \log V + \frac{3N-1}{2} \log(2mE) \right]$$

e

$$T_\Gamma = \frac{2}{3N-1} \frac{E}{k}$$

In questo caso si vede proprio il termine dell'ordine $\log N$ che differenzia le due entropie.

3.4 Paradosso di Gibbs

Consideriamo due gas ideali (che distingueremo tramite gli indici 1 e 2) alla stessa temperatura e pressione e li mescoliamo in un volume $V = V_1 + V_2$. La temperatura resterà la stessa mentre la variazione di entropia sarà

$$\Delta S = kN_1 \log \frac{V}{V_1} + kN_2 \log \frac{V}{V_2} > 0$$

Stiamo utilizzando l'entropia di volume, ma le conclusioni sono del tutto analoghe per quanto riguarda l'entropia di superficie.

Effettuando degli esperimenti si è visto che tale risultato è corretto se i gas sono differenti (ad esempio argon e neon) mentre presenta dei problemi già dal punto di vista concettuale nel caso di gas identici. Infatti tale espressione ci mostra come l'entropia finale dipenda dallo stato in cui si trovavano i gas in precedenza, quindi in particolare dalla loro storia passata. Pertanto tale entropia non può più essere una funzione di stato. Inoltre possiamo pensare ad un qualsiasi sistema come composto da molti sottosistemi uniti e pertanto l'entropia di mescolamento può diventare grande a piacere.

Gibbs risolve il paradosso empiricamente sostenendo che il conteggio corretto degli stati fosse $\frac{\Sigma(E)}{N!}$ e non $\Sigma(E)$. L'entropia che ne deriva, di cui discuteremo in seguito quando tratteremo l'entropia di Gibbs, rispecchia ora i dati sperimentali, ovvero riconferma la formula precedente per due gas differenti e deduce che l'entropia di mescolamento è nulla per due gas identici sfruttando il fatto che la densità $\frac{N}{V}$ è la stessa prima e dopo l'unione dei due sistemi. Non solo: è stato verificato sperimentalmente come essa sia l'espressione corretta per l'entropia per gas ideali ad alte temperature. Infatti l'equazione di Sackur-Tetrode per un gas monoatomico ideale è uguale all'entropia classica a meno di una costante additiva.

Dal punto di vista classico non ha alcun senso introdurre tale costante moltiplicativa dal nulla. La ragione risiede nella meccanica quantistica.

3.5 Meccanica quantistica statistica

In meccanica quantistica gli stati del sistema sono rappresentati da funzioni d'onda

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n(t) |\psi_n\rangle$$

con c_n coefficienti complessi e $|\psi_n\rangle$ autofunzioni dell'hamiltoniano \mathcal{H} del sistema relative all'autovalore E_n . Come sappiamo $|c_n(t)|^2$ rappresenta la probabilità di trovare lo stato al tempo t in

una configurazione di energia E_n . Infatti il punto di partenza della meccanica statistica quantistica riguarderà proprio tali coefficienti.

Postulato dell'uguale probabilità a priori

$$\langle\langle c_n, c_n \rangle\rangle_t = \begin{cases} 1 & \text{se } E < E_n < E + \Delta \\ 0 & \text{altrimenti} \end{cases}$$

Postulato delle fasi casuali

$$\langle\langle c_n, c_m \rangle\rangle_t = 0$$

nel caso in cui $n \neq m$.

Da questi postulati ricaviamo l'ensamble microcanonico in ambito quantistico che non è altro che la generalizzazione quantomeccanica dell'ensamble di Gibbs. Siamo coscienti del fatto che tali postulati debbano essere in qualche modo correlati alla meccanica statistica dei sistemi ma al momento manca una loro deduzione a partire da quest'ultima. Per ora possiamo solamente vedere una loro giustificazione nel fatto che le deduzioni a cui portano sono in accordo con i dati sperimentali. Anche se visti come assunzioni fenomenologiche, essi sono direttamente connessi alla dinamica molecolare, dal momento che riguardano proprio i coefficienti delle funzioni d'onda, e portano alle leggi termodinamiche, pertanto sono più fondamentali di queste ultime. Infatti nel limite ad alte temperature la meccanica statistica quantistica si riduce alla meccanica statistica classica.

Nel nostro caso di gas ideale formato da particelle identiche ogni stato è descritto da una funzione d'onda simmetrica o antisimmetrica per scambio di due di esse. Una qualsiasi permutazione pertanto non cambia il sistema fisico dal momento che le fasi della funzione d'onda non sono rilevanti nella misura di una osservabile. In questo modo, quelli che erano stati differenti per la meccanica classica ora non lo sono più. Per essere più specifici le $N!$ permutazioni delle nostre configurazioni portano in realtà allo stesso sistema fisico, dunque dai postulati ricaviamo il conteggio corretto, detto "di Boltzmann", il quale implica che il nuovo volume nello spazio delle fasi sia $\frac{\Sigma(E)}{N!}$.

3.6 Entropia di Boltzmann

Definiamo dunque l'entropia per gli stati di equilibrio secondo Boltzmann, detta anche entropia di superficie:

$$S_B = k \log \left[\frac{1}{h^{3N}} \frac{1}{N!} \int dp \int dq \delta(E - \mathcal{H}(p, q)) \right]$$

Massimizzare tale entropia equivale a trovare l'ipersuperficie $\mathcal{H}(p, q) = E$ con il maggior numero di punti, ovvero l'insieme di configurazioni più probabile. Infatti essa predice correttamente la moda della distribuzione di probabilità.

Pertanto, se la distribuzione di probabilità è molto piccata (come nella maggior parte dei sistemi fisici, i quali seguono la distribuzione di Boltzmann) allora la moda è una buona approssimazione per la media, dal momento che le differenze sono dell'ordine di $\frac{1}{N}$ mentre le fluttuazioni sono dell'ordine di $\frac{1}{\sqrt{N}}$ e, per N grande, vale evidentemente $\frac{1}{\sqrt{N}} \geq \frac{1}{N}$.

Tuttavia tale definizione presenta anche dei punti deboli.

1. L'argomento del logaritmo ha le dimensioni dell'inverso di un'energia, ma possiamo risolvere questo problema aggiungendo una costante moltiplicativa in modo da rendere il tutto adimensionale. Comunque in ogni caso questa costante arbitraria non ha effetti sulle predizioni termodinamiche basate su tale definizione.

2. Si può dimostrare che S_B non è adiabaticamente invariante [9,21].

Una funzione $F(p, q, \lambda)$, $F: \mathbb{R}^{2n+1} \rightarrow \mathbb{R}$, si dice essere un invariante adiabatico per il sistema di hamiltoniana $H(p, q, \lambda(\epsilon t))$, se esiste $\tau > 0$ tale che per ogni moto del sistema risulti

$$F(p(t), q(t), \lambda(t)) - F(p(0), q(0), \lambda(0)) \rightarrow 0$$

in tutto l'intervallo $0 \leq t \leq \frac{\tau}{\epsilon}$ per $\epsilon \rightarrow 0$.

La violazione dell'invarianza adiabatica è dell'ordine di $\frac{1}{N}$, quindi dà luogo ad errori piccoli ma che comunque rappresentano un punto a sfavore. Essi sono dovuti al fatto che l'entropia di Boltzmann predice la moda invece della media.

3. L'assunzione di un ensemble microcanonico è fondamentalmente sbagliata dal momento che l'energia oscilla. Anche se quest'ultima segue generalmente una distribuzione molto piccata, ovvero la larghezza del picco è dell'ordine di $\frac{1}{\sqrt{N}}$, e quindi l'approssimazione ad $E \approx \text{cost}$ è ragionevole, essa genera comunque degli errori.

4. Allo stesso modo in un sistema macroscopico non conosciamo mai esattamente il numero di particelle. Dovremmo utilizzare la media $\langle N \rangle$ al posto di N e la larghezza della distribuzione è maggiore o minore in base alla distanza tra i punti.

5. Oltre a ciò il numero di particelle N è una quantità discreta, pertanto l'entropia non è una funzione continua e derivabile in N , ma ciò viene in genere ignorato in termodinamica.

6. Ripercorrendo il processo per ricavare l'energia in funzione della temperatura nel caso del gas perfetto partendo da S_Γ ritroviamo

$$E = \frac{3N-1}{2} kT_B$$

che corrisponde alla moda della distribuzione di probabilità. L'errore è ancora dell'ordine di $\frac{1}{N}$, ma soprattutto si perde l'estensività dell'energia dal momento che E non è esattamente proporzionale ad N .

7. Sempre per quanto riguarda l'energia, la sua distribuzione non è piccata nelle transizioni di fase del primo ordine. Durante tali transizioni l'entropia di Boltzmann presenta una curvatura positiva, ovvero

$$\left(\frac{\partial^2 S_B}{\partial E^2} \right)_{V,N} > 0$$

Tuttavia ciò va in contraddizione con la richiesta di stabilità per la quale è necessaria una derivata seconda negativa. Parleremo più approfonditamente di tale aspetto in seguito quando in un confronto con l'entropia canonica.

3.7 Entropia di Gibbs

Definiamo ora l'entropia Gibbs, detta anche di volume (alla sua base possiamo vedere la definizione di S_Σ):

$$S_B = k \log \left[\frac{1}{h^{3N}} \frac{1}{N!} \int dp \int dq \Theta(E - \mathcal{H}(p, q)) \right]$$

dove Θ è la funzione a gradino di Heaviside.

A differenza dell'entropia di Boltzmann, quella di Gibbs descrive bene i sistemi classici con funzione di densità degli stati non decrescente, predicendo il valore esatto per l'energia (infatti si basa sulla media e non sulla moda, dal momento che tiene in considerazione tutti gli stati del sistema). In particolare per il gas ideale, ripercorrendo il procedimento fatto per S_Σ , otteniamo la nota legge

$$E = \frac{3}{2} NkT_G$$

Oltre a tali sistemi classici si comporta bene anche con i sistemi quantistici di poche particelle fornendo risultati coerenti. Consideriamo due semplici esempi: l'oscillatore armonico e la buca di potenziale.

- **Oscillatore armonico quantistico**

Le energie di questo sistema sono date dagli autovalori dell'hamiltoniana

$$E_n = \hbar\nu \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

con $n \geq 0$ intero. Nel caso di una singola particella si avrà

$$\Gamma(E_n) = 1$$

e

$$\Sigma(E_n) = n + 1 = \frac{E_n}{\hbar\nu} + \frac{1}{2}$$

Dunque

$$\frac{1}{T_G} = k \frac{\frac{1}{\hbar\nu}}{\frac{E_n}{\hbar\nu} + \frac{1}{2}} = k \frac{1}{E_n + \frac{\hbar\nu}{2}}$$

e

$$\frac{1}{T_B} = 0$$

Mentre il risultato utilizzando Gibbs è coerente, tant'è che possiamo ricavarci la capacità termica

$$C = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right) = k$$

quello con Boltzmann ci dice che l'entropia è la stessa per ogni stato energetico, fornendo perciò una temperatura T_B infinita.

- **Buca infinita di potenziale**

Una particella confinata in una buca di potenziale 1-dimensionale di lunghezza L possiede energie corrispondenti agli autovalori dell'hamiltoniano:

$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} n^2$$

con n intero positivo. Analogamente al caso precedente abbiamo $\Sigma(E_n) = n$, da cui ricaviamo

$$T_G = \frac{2E}{k}$$

e

$$P_G = \frac{2E}{L} = \frac{kT_G}{L}$$

Malgrado questi modelli siano ben descrivibili tramite l'entropia di Gibbs va ricordato che essa è stata introdotta in ambito microcanonico, ovvero dove abbiamo a che fare con un gran numero di particelle e delle fluttuazioni trascurabili: una qualsiasi perturbazione del nostro sistema non è più trascurabile e può portare a degli sconvolgimenti considerevoli nelle previsioni.

Infine possiamo dimostrare che S_G è un invariante adiabatico [9] ed è consistente con il teorema di equipartizione dell'energia.

- **Consistenza con il teorema di equipartizione dell'energia**

Sia $x = (p, q)$, pertanto

$$\begin{aligned} \left\langle x_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_j} \right\rangle &= \frac{\int_{E \leq \mathcal{H} \leq E+\Delta} x_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_j} dx}{\int_{E \leq \mathcal{H} \leq E+\Delta} dx} = \frac{\Delta}{\Gamma(E)} \frac{\partial}{\partial E} \int_{\mathcal{H} \leq E} x_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_j} dx \\ &= \frac{1}{\omega(E)} \frac{\partial}{\partial E} \int_{\mathcal{H} \leq E} \left(\frac{\partial}{\partial x_j} [x_i (\mathcal{H} - E)] - \delta_{ij} (\mathcal{H} - E) \right) dx \\ &= \frac{\delta_{ij}}{\omega(E)} \int_{\mathcal{H} \leq E} dx = \frac{\delta_{ij}}{\omega(E)} \Sigma(E) = \delta_{ij} \left[\frac{\partial}{\partial E} \log \Sigma(E) \right]^{-1} = \delta_{ij} k \left[\frac{\partial S_\Sigma}{\partial E} \right]^{-1} \end{aligned}$$

ovvero

$$\left\langle x_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_j} \right\rangle = \delta_{ij} k T_\Sigma$$

Abbiamo utilizzato S_Σ con lo scopo di snellire i conti, ma il procedimento con l'entropia di Gibbs S_G è pressocchè identico.

- **Invarianza adiabatica** Per dimostrare che Σ è un invariante adiabatico utilizziamo l'Hamiltoniana dipendente dal tempo

$$\mathcal{H}(p, q, \lambda(t)) = K(p) + \phi(q, \lambda(t))$$

Calcoliamo ora la derivata totale rispetto al tempo dell'Hamiltoniana $\mathcal{H}(p, q, \lambda(t))$:

$$\frac{d\mathcal{H}}{dt} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \lambda} \frac{d\lambda}{dt}$$

dove i termini che dipendono da \dot{p} e \dot{q} si eliminano utilizzando le equazioni di Hamilton.

La derivata $\frac{d\lambda}{dt}$ cambia lentamente con il passare del tempo, mentre $\frac{d\mathcal{H}}{dt}$ e $\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \lambda}$ cambiano rapidamente poichè dipendono da $p(t)$ e $q(t)$.

Per eliminare dunque le variabili p, q utilizziamo la derivazione appena calcolata rispetto all'ensemble microcanonico ottenendo

$$\left\langle \frac{d\mathcal{H}}{dt} \right\rangle = \left\langle \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \lambda} \right\rangle \frac{d\lambda}{dt}$$

Per il teorema di Liouville sappiamo che

$$\left\langle \frac{d\mathcal{H}}{dt} \right\rangle = \frac{dE}{dt}$$

Inoltre vale

$$\left\langle \frac{d\mathcal{H}}{d\lambda} \right\rangle = \int \rho \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \lambda} dq dp = -\frac{1}{\omega} \frac{\partial \Sigma}{\partial \lambda}$$

Utilizzando le ultime due equazioni e che $\omega = \frac{\partial \Sigma}{\partial E}$ ricaviamo

$$\frac{d\Sigma}{dt} = \frac{\partial \Sigma}{\partial E} \frac{dE}{dt} + \frac{\partial \Sigma}{\partial \lambda} \frac{d\lambda}{dt} = 0$$

che mostra che Σ è costante e dunque è un invariante adiabatico. Da qui segue ovviamente l'invarianza adiabatica dell'entropia di Gibbs.

Anche l'entropia di Gibbs presenta dei punti deboli, molti dei quali in comune con quella di Boltzmann, pertanto su questi ultimi non ci soffermeremo molto dal momento che ne abbiamo già discusso in precedenza.

1. L'argomento del logaritmo non è adimensionale.
2. Non è corretto assumere l'ensemble microcanonico.
3. Non conosciamo il numero esatto di particelle del nostro sistema.
4. Essendo il numero di particelle N una quantità discreta, dovremmo sostituirlo con suo il valor medio $\langle N \rangle$ che è una variabile continua.
5. Viene violata la disuguaglianza

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \right)_{V,N} < 0$$

nelle transizioni di fase del primo ordine.

6. Non c'è alcun motivo fisico evidente per cui l'entropia debba dipendere da stati che hanno energie minori di quelle osservate. Infatti nel conteggio degli stati Gibbs tiene conto di tutte le energie inferiori a quella considerata.
7. Se la densità degli stati non è monotona, otteniamo risultati contro intuitivi.

Ad esempio, consideriamo due sistemi omogenei identici tali che la densità degli stati sia decrescente in funzione dell'energia. Supponiamo che ogni particella abbia la stessa energia e che il secondo sistema abbia volume doppio del primo.

Ponendo i due sistemi a contatto termico, evidentemente non c'è uno scambio netto di energia. Ora, la temperatura di Boltzmann è, come immaginiamo, la stessa per i due sistemi, mentre quella di Gibbs del secondo sistema risulta più elevata.

Un sistema con densità degli stati non monotona è stato realizzato sperimentalmente per la prima volta negli anni 50 da Purcell e Pound [17,18]. Essi studiarono dal punto di vista energetico il comportamento degli spin di un materiale paramagnetico sottoposto all'azione di un campo magnetico. Tale sistema è descrivibile tramite la hamiltoniana

$$\mathcal{H} = -\mu B \sum_{i=1}^N s_i$$

nella quale si sono trascurati i termini d'interazione. Gli s_i rappresentano gli spin delle particelle e che possono valere solamente $\pm \frac{1}{2}$. Il sistema così considerato si potrà suddividere in N_1 particelle con spin $+\frac{1}{2}$ e N_2 particelle con spin $-\frac{1}{2}$, con $N_1 + N_2 = N$. L'entropia sarà pertanto data da

$$S = k \log \frac{N!}{N_1! N_2!} = k \log k [N \log N - N_1 \log N_1 - N_2 \log N_2]$$

Ogni particella da un contributo energetico al sistema pari a $\mu B s_i$, pertanto l'energia totale sarà

$$E = -\frac{\mu B N_1}{2} + \frac{\mu B N_2}{2}$$

da cui si ricava

$$N_1 = \frac{N}{2} - \frac{E}{\mu B}$$

$$N_2 = \frac{N}{2} + \frac{E}{\mu B}$$

L'entropia sarà dunque

$$\begin{aligned} \frac{S}{k} &= N \log N - \left(\frac{N}{2} - \frac{E}{\mu B} \right) \log \left(\frac{N}{2} - \frac{E}{\mu B} \right) - \left(\frac{N}{2} + \frac{E}{\mu B} \right) \log \left(\frac{N}{2} + \frac{E}{\mu B} \right) = \\ &= N \log N - N \log \frac{N}{2} + \frac{N}{2} \left(\frac{2E}{N\mu B} - 1 \right) \log \left(\frac{1 - \frac{2E}{N\mu B}}{1 + \frac{2E}{N\mu B}} \right) - N \log \left(1 + \frac{2E}{N\mu B} \right) = \\ &= N \log 2 + \frac{N}{2} \left(\frac{2E}{N\mu B} - 1 \right) \log \left(\frac{1 - \frac{2E}{N\mu B}}{1 + \frac{2E}{N\mu B}} \right) - N \log \left(1 + \frac{2E}{N\mu B} \right) = \\ &= \frac{N}{2} \left(\frac{2E}{N\mu B} - 1 \right) \log \left(\frac{1 - \frac{2E}{N\mu B}}{1 + \frac{2E}{N\mu B}} \right) + N \log \left(\frac{2}{1 + \frac{2E}{N\mu B}} \right) \end{aligned}$$

Essa è rappresentata dal seguente grafico.

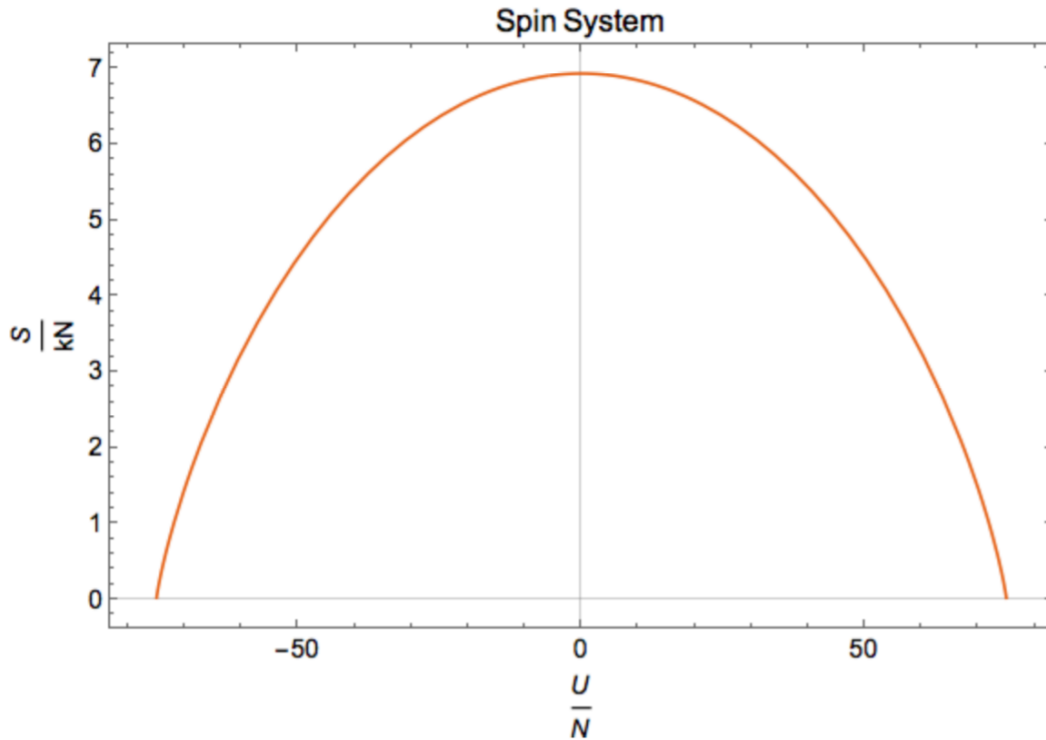


Figura 3.1: Entropia media $\frac{S}{N}$ riscalata di un fattore k in funzione dell'energia media $\frac{U}{N}$. Per ottenere tale grafico abbiamo utilizzato $\mu B = 15$.

Come si vede dal grafico Purcell e Pound riuscirono a realizzare un esperimento dove l'entropia, e quindi la densità degli stati, non è una funzione monotona.

8. Conseguenza di ciò è l'impossibilità di costruire un termometro che misuri la temperatura di Gibbs in un intervallo di energia tale che la densità di stati è decrescente.

Capitolo 4

Entropia canonica

Utilizzando gli ensembles canonico e gran canonico riusciamo a ovviare ai punti deboli delle definizioni di entropia date da Boltzmann e Gibbs. Per una loro derivazione invitiamo il lettore a consultare testi di meccanica statistica. Noi utilizzeremo solo le relazioni fondamentali laddove necessario. Introduciamo in particolare la funzione di partizione canonica

$$Q_N(V, T) = \int \frac{d^{3N}p d^{3N}q}{N! h^{3N}} e^{-\beta \mathcal{H}(p, q)}$$

dove $\mathcal{H}(p, q)$ rappresenta la hamiltoniana del sistema e $\beta = \frac{1}{kT}$.

Notare che la funzione di partizione è una quantità adimensionale e per ricavarla non è necessario supporre, come si fa in una trattazione più scolastica, che il sistema considerato sia in contatto con un reservoir infinito. Infatti l'ensemble canonico è applicabile anche nel caso di insiemi finiti in equilibrio, ovvero possiamo considerare il nostro sistema in equilibrio termico con altri sistemi finiti. In ogni caso bisogna tenere ben presente che abbiamo a che fare con sistemi macroscopici.

Nel caso di due sistemi, che distingueremo tramite gli indici 1 e 2, tali che $E = E_1 + E_2$, possiamo fare un'espansione in $E_1 = \langle E_1 \rangle = U_1$ anzichè, come avviene di solito, in $E_1 = 0$, ottenendo

$$\ln \Gamma(E_1, E - E_1) \approx \ln \Gamma_1(E_1) + \ln \Gamma_2(E - \langle E_1 \rangle) - (E_1 - \langle E_1 \rangle) \left[\frac{\partial}{\partial E_2} \ln \Gamma_2(E_2) \right]_{E_2 = E - \langle E_1 \rangle}$$

Tale espressione è valida tanto più la distribuzione è piccata in $\langle E_1 \rangle$ e tanto più si considerano valori di energia vicini al picco (solitamente è accettabile per energie contenute all'interno del picco, il quale ha ampiezza dell'ordine di $\frac{\langle E_1 \rangle}{\sqrt{N_1}}$).

Dal momento che i due sistemi sono in equilibrio termico

$$\left[\frac{\partial}{\partial E_2} \ln \Gamma_2(E_2) \right]_{E_2 = E - \langle E_1 \rangle} = \left[\frac{\partial}{\partial E_1} \ln \Gamma_1(E_1) \right]_{E_1 = \langle E_1 \rangle}$$

avremo

$$\ln \Gamma(E_1, E - E_1) \approx \ln \Gamma_1(E_1) + \ln \Gamma_2(E - \langle E_1 \rangle) - (E_1 - \langle E_1 \rangle) \left[\frac{\partial}{\partial E_1} \ln \Gamma_1(E_1) \right]_{E_1 = \langle E_1 \rangle}$$

L'equazione dipende unicamente dalle proprietà del sistema considerato e non c'è traccia del sistema con cui è in contatto termico, dal momento che possiamo vedere il termine con Γ_2 come ad un fattore di normalizzazione γ . Pertanto

$$\Gamma \approx \frac{1}{\gamma} \Gamma_1 e^{-\frac{E_1 - \langle E_1 \rangle}{kT_1}}$$

dove

$$\frac{1}{T_1} = \left[\frac{\partial}{\partial E_1} \ln \Gamma_1(E_1) \right]_{E_1 = \langle E_1 \rangle}$$

è l'inverso della temperatura. Mentre nella trattazione classica la temperatura considerata è quella del reservoir, abbiamo appena visto come è possibile ricavare lo stesso risultato prendendo in considerazione la temperatura del sistema finito in esame. Da qui si ricava quindi la ben nota espressione per la distribuzione canonica e da essa la funzione di partizione Q_N . Risulta allora chiaro come è possibile generalizzare questo procedimento espandendo il numero di particelle intorno a $N = \langle N \rangle$ al posto di $N = 0$, ottenendo le relative formule per sistemi finiti nel grancanonico. È dunque possibile ricavare le stesse equazioni partendo da sistemi finiti.

Nel caso del gas ideale otteniamo

$$Q_N(V, T) = \frac{V^N}{N! h^{3N}} \int_{-\infty}^{+\infty} d^{3N} p e^{-\beta \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m}} = \frac{V^N}{N!} \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{\frac{3N}{2}}$$

da cui si ricava l'espressione per l'energia media

$$U(V, T) = \langle E(V, T) \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log Q_N(V, T) = \frac{3}{2} N \frac{1}{\beta} = \frac{3}{2} N k T$$

Questa equazione è esatta a differenza dell'entropia di Boltzmann che presenta un errore di ordine $\frac{1}{N}$.

L'entropia canonica sarà dunque

$$S_c = k \log Q_N + \frac{U}{T} = k \left(\frac{3}{2} N \log \frac{U}{N} + \log \frac{V^N}{N!} + \frac{3}{2} N \log \frac{4\pi m}{3h^2} + \frac{3}{2} N \right)$$

la quale presenta il corretto termine in energia $\frac{3}{2} k N \log \frac{U}{N}$. Da notare che diversamente da quanto avveniva in precedenza l'energia che compare nell'equazione è quella media, come volevamo per tenere in considerazione fenomeni come le fluttuazioni. Inoltre è assente il termine $(\frac{3N}{2})!$ che compare dell'entropia di Boltzmann e che deriva dal calcolo della superficie $3N$ -dimensionale nello spazio dei momenti, ma rimane un $\frac{1}{N!}$ che deriva dall'aver trattato il numero di particelle N come una variabile discreta. Nell'ensemble gran canonico verrà corretto anche questo aspetto.

Viceversa, già nel canonico abbiamo una corretta descrizione delle transizioni di fase del primo ordine. Durante tali transizioni le energie sono tali che la funzione che descrive la densità degli stati soddisfa

$$\frac{\partial^2 \ln \Gamma(E)}{\partial E^2} > 0.$$

Sia che definiamo l'entropia secondo Boltzmann oppure secondo Gibbs, vale dunque

$$\frac{\partial^2 S(E)}{\partial E^2} > 0.$$

Questo tuttavia non è possibile, poichè significherebbe che per tali energie l'equilibrio è instabile. Possiamo costruire un semplice modello di densità di stati che soddisfa $\frac{\partial^2 S(E)}{\partial E^2} > 0$ per mostrare come anche in questo caso l'entropia canonica dia un corretta interpretazione dei fenomeni a differenza di quelle di Gibbs e Boltzmann. Consideriamo quindi un modello descritto dalla seguente relazione

$$\ln(\Gamma(E)) = AN \left(\frac{A}{N}\right)^a + BN \exp\left(-\frac{E_{N,0}^2}{2\sigma_N^2}\right) - BN \exp\left(-\frac{(E - E_{N,0})^2}{2\sigma_N^2}\right)$$

dove $E_{N,0} = fN\epsilon$ e $\sigma_N = gE_{N,0}$ rappresentano rispettivamente il centro del termine gaussiano e l'ampiezza della Gaussiana. Da un punto di vista puramente qualitativo otterremo gli stessi risultati sia che B non dipenda da N sia che decresca al crescere di quest'ultimo (nel primo caso stiamo considerando un modello dove le interazioni del sistema sono rappresentate da un campo medio, mentre nel secondo caso il modello descrive un sistema con interazioni a corto raggio). Tuttavia la prova piú rigorosa si ottiene considerando B costante (cioè B non dipende da N), e analizzeremo dunque soltanto quest'ultimo caso.

Nel seguente grafico mettiamo a confronto $S_B(E)/N = k\ln\Gamma(E)/N$ in funzione di $E/N\epsilon$ e $S_c(U)/N = K_B\ln\Omega(E)/N$ in funzione di $E/N\epsilon$ al variare del numero di particelle N .

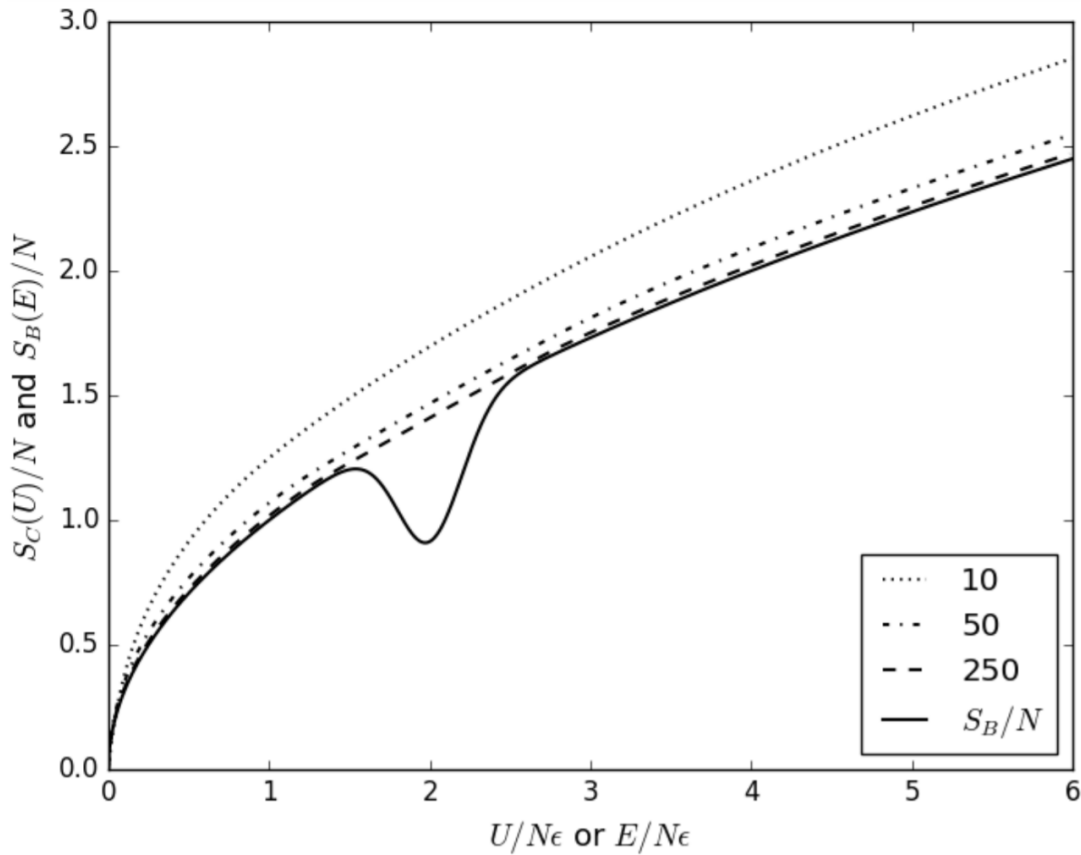


Figura 4.1: [16] le curve superiori (quella punteggiata, quella punteggiata e tratteggiata e quella tratteggiata) mostrano l'entropia canonica S_c/N per $N = 10, 50, 250$. Invece, la curva continua rappresenta S_B , che in questo modello non dipende da N . Per ottenere questo grafico abbiamo utilizzato $\epsilon = 1, \alpha = 0.5, A = 1, B = 0.4, f = 2, g = 0.1$ (valori diversi portano a risultati analoghi).

Si può vedere chiaramente la regione di energie per le quali la curvatura della funzione di densità degli stati è positiva. Viceversa le curve che descrivono l'entropia canonica ha concavità rivolta verso il basso per ogni N , rispettando le condizioni per la stabilità.

Infine l'entropia canonica è un'invariante adiabatico come succede per quella di Gibbs.

Abbiamo capito che l'entropia canonica è migliore sia dell'entropia di Boltzmann sia dell'entropia di Gibbs, ma essa presenta ancora delle debolezze in comune con queste ultime.

1. Non utilizza una distribuzione dei possibili valori del numero di particelle, ma stiamo ancora assumendo di conoscere esattamente N .
2. Utilizziamo N come se fosse variabile continua, quando invece è una quantità discreta.
3. L'entropia così definita non è una quantità estensiva dal momento che è presente il termine $\frac{1}{\sqrt{N!}}$. Tuttavia ciò non pregiudica il corretto calcolo dell'energia, come invece accadeva in precedenza.

Capitolo 5

Entropia grancanonica

Vediamo come l'entropia grancanonica soddisfa tutti i principi richiesti dalla termodinamica.

Sempre rifacendoci a testi di meccanica statistica introduciamo la funzione di partizione grancanonica:

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

dove $z = e^{\beta\mu}$ indica la fugacità che è definita a partire dal potenziale chimico μ .

Nel caso del gas ideale corrisponde a

$$\mathcal{Z} = e^{V \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{\beta\mu}}$$

dalla quale è possibile ricavare il numero di particelle medio

$$\langle N \rangle = z \frac{\partial}{\partial z} \log \mathcal{Z} = V \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{\beta\mu}$$

e di conseguenza (invertendo la precedente equazione rispetto $\beta\mu$) l'energia media

$$U = \frac{3}{2} k \langle N \rangle T$$

Infine l'entropia sarà data da

$$S_{gc} = \log \mathcal{Z} + \beta U - \beta\mu \langle N \rangle = \langle N \rangle k \left(\frac{3}{2} \log \frac{U}{\langle N \rangle} + \log \frac{V}{\langle N \rangle} + \frac{3}{2} \log \frac{4\pi m}{3h^2} + \frac{5}{2} \right)$$

Dunque l'entropia per un gas ideale classico risulta perfettamente estensiva, come ci si aspetta in un modello che non prevede interazioni tra particelle, e inoltre non abbiamo utilizzato l'approssimazione di Stirling.

Oltre a soddisfare ancora tutti i punti a favore dell'entropia canonica, essa offre anche una corretta rappresentazione della distribuzione delle particelle.

Il gran canonico non sembra presentare debolezze anche se dobbiamo sempre tener presente che tutte le nostre considerazioni si basano sulle assunzioni fatte durante il procedimento per ricavare tale modello finale (come per esempio il fatto di considerare sistemi macroscopici o richiedere che le fluttuazioni siano trascurabili rispetto alla risoluzione sperimentale).

In ogni caso ci troviamo in ambito classico, quindi per poter descrivere fenomeni al di fuori di esso dobbiamo basarci sulla meccanica statistica quantistica.

Ciò non toglie, come detto poco fa, che abbiamo ottenuto un gran risultato in ambito termodinamico.

Conclusioni

Possiamo dunque concludere che

- l'entropia di Gibbs ha un andamento molto simile a quello dell'entropia di Boltzmann se la densità di stati è crescente in funzione dell'energia. Essa può essere utilizzata solo per modelli in cui la densità di stati è una funzione crescente. Nel caso contrario porta a previsioni sbagliate e non contempla le temperature negative, le quali sono consistenti con la termodinamica
- se ignoriamo il fattore di energia mancante in $\Omega(E, V, N)$ e utilizziamo l'approssimazione di Stirling, l'entropia di Boltzmann fornisce un'eccellente descrizione della termodinamica: in altre parole, Boltzmann ha dato una buona definizione se ignoriamo errori dell'ordine di $\frac{1}{N}$
- l'entropia di Boltzmann non è valida nelle transizioni di fase del primo ordine: in tal caso bisogna utilizzare l'entropia canonica oppure gran canonica, le quali predicano correttamente i comportamenti dei sistemi

In definitiva, la definizione migliore è data dall'entropia gran canonica basata su quella di Boltzmann.

Bibliografia

Bibliografia

- [1] H. B. Callen, *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*, 2nd ed., Wiley.
- [2] R. H. Swendsen, “The definition of the thermodynamic entropy in statistical mechanics,” *Physica A* 467, 67–73 (2017).
- [3] U. Schneider, S. Mandt, A. Rapp, S. Braun, H. Weimer, I. Bloch, and A. Rosch, “Comment on ‘Consistent thermostatics forbids negative absolute temperatures’,” (2014), arXiv:1407.4127v1 [cond-mat.quant-gas].
- [4] S. Braun, J.P. Ronzheimer, M. Schreiber, S.S. Hodgman, T. Rom, I. Bloch, and U. Schneider. Negative absolute temperature for motional degrees of freedom. *Science* 339(6115), 52–55 (2013).
- [5] J. Dunkel and S. Hilbert. Reply to Frenkel and Warren [arXiv:1403.4299v1]. ArXiv:1403.6058v1, (2014).
- [6] D. Frenkel and P.B. Warren. Gibbs, Boltzmann, and negative temperatures. ArXiv:1403.4299v2, (2014).
- [7] M. Campisi. Statistical mechanical proof of the second law of thermodynamics based on volume entropy. *Studies in History and Philosophy of Modern Physics* 39(1), 181–194 (2008).
- [8] Luca Cerino, Andrea Puglisi, and Angelo Vulpiani, Consistent description of fluctuations requires negative temperatures, *Journal of Statistica Mechanics: Theory and Experiment* 2015.
- [9] M. Campisi and D. H. Kobe, “Derivation of the Boltzmann principle,” *Am. J. Phys.* 78, 608–615 (2010).
- [10] J. Dunkel and S. Hilbert, *Physica A* 370, 390 (2006).
- [11] J. Dunkel and S. Hilbert, “Inconsistent thermostatics and negative absolute temperatures,” (2013), arXiv:1304.2066v1 [cond-mat.stat-mech].
- [12] J. Dunkel and S. Hilbert, *Nature Physics* 10, 67 (2014).
- [13] S. Hilbert, P. Hanggi, and J. Dunkel, *Phys. Rev. E* 90, 062116 (2014)
- [14] R. H. Swendsen and J.-S. Wang, “The Gibbs volume entropy is incorrect,” *Phys. Rev. E*, 92, 020103(R) (2015).
- [15] R. H. Swendsen and J.-S. Wang, “Negative temperatures and the definition of entropy,” *Physica A* 453, 2434 (2016).

-
- [16] R. H. Swendsen and J.-S. Wang, "Resolving the debate about proposed expressions for the classical entropy" (2017).
- [17] E. M. Purcell and R. V. Pound, *Phys. Rev.* 81, 279 (1951).
- [18] N. F. Ramsey, *Phys. Rev.* 103, 20 (1956)
- [19] I. M. Sokolov. "Thermodynamics: Not hotter than hot". In: *Nat. Phys.* 10 (2014).
- [20] K. Huang, "Meccanica Statistica", Zanichelli (2013).
- [21] M. Campisi, "Construction of microcanonical entropy on thermodynamic pillars," *Phys. Rev. E* 91, 052147 (2015).