

# Statistica, entropia e temperatura

Lecce 26 Maggio 2017

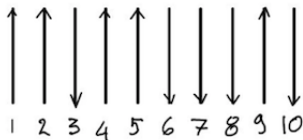


Sistema microscopico con due stati energetici.

$\uparrow$  con energia  $+m$

$\downarrow$  con energia  $-m$





Sistema di 10 magneti in posizione fissa che possono avere momento magnetico  $\pm m$ . Ogni magnete può assumere due posizioni. Ci sono  $2^{10}$  possibili disposizioni differenti. Se le disposizioni sono selezionate in modo casuale la probabilità di trovare una disposizione particolare è  $1/2^{10}$ .

Il numero di disposizioni possibili per  $N$  magneti è

$$(\uparrow_1 + \downarrow_1)(\uparrow_2 + \downarrow_2)(\uparrow_3 + \downarrow_3) \cdots (\uparrow_N + \downarrow_N)$$



Per semplicità considero  $N$  pari.

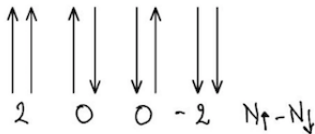
Uso il termine *spin* per definire una delle posizioni del magnete.

Chiamo  $s$  il numero di magneti con spin su che eccede  $N/2$  ovvero

$$\frac{1}{2}N_{\uparrow} + s ; \quad \frac{1}{2}N_{\downarrow} - s$$

Eccesso di spin

$$N_{\uparrow} - N_{\downarrow} = 2s$$





Definendo lo zero d'energia quello fissato dalla disposizione in cui metà dei magneti punta in una direzione e l'altra metà nella direzione opposta, l'energia del sistema è determinata dalla differenza del numero di magneti nelle due diverse posizioni. L'energia del sistema è caratterizzata dall'eccesso di spin. e non dipende dalle posizioni delle particelle.

Ai fini del calcolo dell'osservabile energia non interessa quali particelle abbiano  $\uparrow$  o  $\downarrow$ , ma solo la differenza nel loro numero. Quindi gli indici di posizione possono essere eliminati.



Il numero di configurazioni possibili con 2 particelle è

$$(\uparrow + \downarrow)^2 = \uparrow\uparrow + 2 \uparrow\downarrow + \downarrow\downarrow$$

Il numero di configurazioni possibili con 3 particelle è

$$(\uparrow + \downarrow)^3 = \uparrow\uparrow\uparrow + 3 \uparrow\uparrow\downarrow + 3 \downarrow\downarrow\uparrow + \downarrow\downarrow\downarrow$$

In generale, abbiamo lo sviluppo binomiale.

$$\begin{aligned}(x + y)^N &= x^N + Nx^{N-1}y + \frac{1}{2}N(N-1)x^{N-2}y^2 + \dots \\ &= \sum_{t=0}^N \frac{N!}{(N-t)!t!} x^{N-t} y^t\end{aligned}$$



Cambio gli estremi della somma

$$(x + y)^N = \sum_{s=-1/2N}^{1/2N} \frac{N!}{(\frac{1}{2}N + s)!(\frac{1}{2}N - s)} x^{\frac{1}{2}N+s} y^{\frac{1}{2}N-s}$$

Nel nostro caso

$$(\uparrow + \downarrow)^N = \sum_{s=-1/2N}^{1/2N} \frac{N!}{(\frac{1}{2}N + s)!(\frac{1}{2}N - s)} \uparrow^{\frac{1}{2}N+s} \downarrow^{\frac{1}{2}N-s}$$

Il coefficiente di questa somma è il numero di stati con  $N_{\uparrow} = \frac{1}{2}N + s$  e con  $N_{\downarrow} = \frac{1}{2}N - s$ . Ognuno di questi stati ha la stessa energia.



# Funzione di molteplicità

Definizione

$$g(N, s) \equiv \frac{N!}{(\frac{1}{2}N + s)!(\frac{1}{2}N - s)!} = \frac{N!}{(N_{\uparrow})!(N_{\downarrow})!}$$

Normalizzazione

$$\sum_{s=-1/2N}^{1/2N} g(N, s) = (1 + 1)^N = 2^N$$



Approssimazione per grandi numeri (di Stirling).

$$\log N! \simeq \frac{1}{2} \log(2\pi) + \left(N + \frac{1}{2}\right) \log N - N$$

$$\log(g) = \log(N!) - \log[(N/2 + s)!] - \log[(N/2 - s)!]$$

$$\begin{aligned} \log N! &\simeq \frac{1}{2} \log(2\pi) + \left(\frac{N}{2} + s + \frac{N}{2} - s + \frac{1}{2}\right) \log N \\ - &\left(\frac{N}{2} + s + \frac{N}{2} - s\right) \\ = &\frac{1}{2} \log(2\pi) + \frac{1}{2} \log N - \frac{1}{2} \log N + \left(\frac{N}{2} + s + \frac{N}{2} - s + \frac{1}{2}\right) \log N \\ &- \left(\frac{N}{2} + s + \frac{N}{2} - s\right) \\ = &\frac{1}{2} \log\left(\frac{2\pi}{N}\right) + \left(\frac{N}{2} + s + \frac{1}{2} + \frac{N}{2} - s + \frac{1}{2}\right) \log N \\ &- \left(\frac{N}{2} + s + \frac{N}{2} - s\right) \end{aligned}$$



$$\log\left[\left(\frac{N}{2} + s\right)!\right] = \frac{1}{2} \log(2\pi) + \left(\frac{N}{2} + s + \frac{1}{2}\right) \log\left(\frac{N}{2} + s\right) - \left(\frac{N}{2} + s\right)$$

$$\log\left[\left(\frac{N}{2} - s\right)!\right] = \frac{1}{2} \log(2\pi) + \left(\frac{N}{2} - s + \frac{1}{2}\right) \log\left(\frac{N}{2} - s\right) - \left(\frac{N}{2} - s\right)$$

$$\begin{aligned} \log(g) \simeq \frac{1}{2} \log[1/(2\pi N)] & - \left(\frac{N}{2} + s + \frac{1}{2}\right) \log\left[\left(\frac{N}{2} + s\right)/N\right] \\ & - \left(\frac{N}{2} - s + \frac{1}{2}\right) \log\left[\left(\frac{N}{2} - s\right)/N\right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \log\left[\left(\frac{N}{2} + s\right)/N\right] &= \log\left[\frac{1}{2}(1 + 2s/N)\right] = -\log 2 + \log(1 + 2s/N) \\ &\simeq -\log 2 + (2s/N) - (2s^2/N^2) + \dots \\ \log\left[\left(\frac{N}{2} - s\right)/N\right] &\simeq -\log 2 - (2s/N) - (2s^2/N^2) + \dots \end{aligned}$$

dove ho usato l'approssimazione valida per  $x \ll 1$

$$\log(1 + x) = x - \frac{1}{2}x^2 + \dots$$



$$\begin{aligned}
\log(g) &\simeq \frac{1}{2} \log[1/(2\pi N)] - \left( \frac{N}{2} + s + \frac{1}{2} \right) \left[ -\log 2 + (2s/N) - (2s^2/N^2) \right] \\
&- \left( \frac{N}{2} + s + \frac{1}{2} \right) \left[ -\log 2 + (2s/N) - (2s^2/N^2) \right] \\
&= \frac{1}{2} \log[1/(2\pi N)] - N \left[ -\log 2 - \frac{2s^2}{N^2} \right] - 2s \frac{2s}{N} - \left( -\log 2 - \frac{2s^2}{N^2} \right) \\
&= \frac{1}{2} \log[1/(2\pi N)] + (N+1) \log 2 + N \frac{2s^2}{N^2} - \frac{4s^2}{N} - \frac{2s^2}{N^2}
\end{aligned}$$

Trascurando l'ultimo termine  $\sim s^2/N^2$

$$\log(g) \simeq \frac{1}{2} \log[2/(\pi N)] + N \log 2 - 2s^2/N$$



Usando l'approssimazione di Stirling si ha che

$$g(N, s) \simeq g(N, 0) \exp(-2s^2/N)$$

con

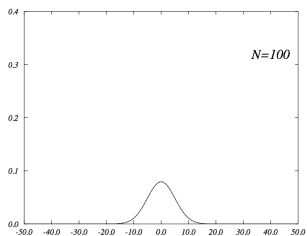
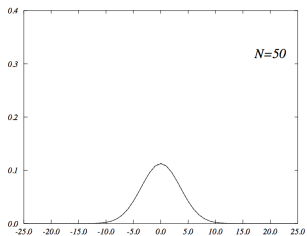
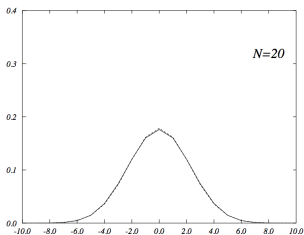
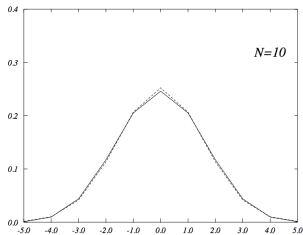
$$g(N, 0) = \frac{N!}{(\frac{1}{2}N)! (\frac{1}{2}N!)} \simeq \left( \frac{2}{\pi N} \right)^{\frac{1}{2}} 2^N$$

Poiché

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \exp(-x^2) = \pi^{1/2}$$

l'espressione è normalizzata a  $2^N$ .





Curve divise per  $2^N$ .

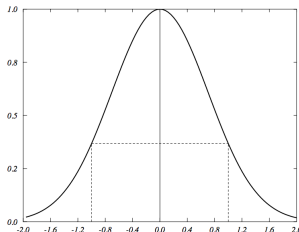


$$g(N, s) \simeq g(N, 0) \exp(-2s^2/N)$$

Il valore di  $g$  si riduce di  $1/e$  per

$$s^2 = \frac{1}{2}N \iff \frac{s}{N} = \left(\frac{1}{2N}\right)^{1/2}$$

La quantità  $(1/(2N))^{1/2}$  indica quanto sia stretta la gaussiana. Per  $N = 10^{22}$  si ha un valore di circa  $10^{-11}$ .

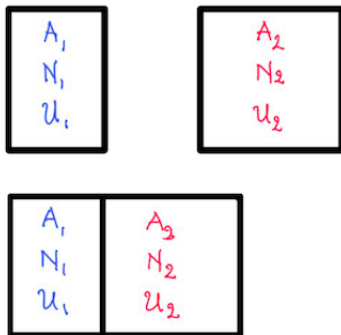




- Un sistema **chiuso** ha energia costante, un numero fissato di particelle, volume costante e sono costanti tutti i parametri esterni che potrebbero modificare il sistema.
- Uno stato è accessibile se le sue proprietà sono compatibili con le specifiche fisiche del sistema.
- Un sistema chiuso ha uguale probabilità di trovarsi in uno qualunque dei possibili stati accessibili. Tutti gli stati accessibili sono ugualmente probabili.
- La dinamica interna del sistema è tale che gli stati accessibili cambiano in continuazione.
- Dato un tempo sufficiente, il sistema esplorerà tutti gli stati accessibili passando lo stesso tempo in ognuno di loro.



# Equilibrio termico



Contatto termico dei due sistemi

$$\mathcal{A}_1(N_1, U_1) \quad ; \quad \mathcal{A}_2(N_2, U_2)$$

$$\mathcal{A}(N, U) \quad ; \quad N = N_1 + N_2 \quad ; \quad U = U_1 + U_2$$



Caso particolare di due sistemi con spin. L'energia è data dall'eccesso di spin  $2s$ .

Supponiamo che le differenze energetiche tra  $\uparrow$  e  $\downarrow$  siano identiche nei due sistemi.

Supponiamo che nel contatto termico ci sia una piccola interazione tra le particelle che permetta di scambiare direzione dello spin in un sistema rispetto all'altro.

La funzione di molteplicità al momento del contatto è

$$g(N_1, s_1) g(N_2, s_2) = g(N_1, s_1) g(N_2, s - s_1)$$

dove

$$g(N, s) = \frac{N!}{(\frac{1}{2}N + s)!(\frac{1}{2}N - s)!}$$



Se, per la debole interazione lo spin di un sistema cambia direzione si ha che la funzione di molteplicità diventa

$$g_1(N_1, s_1 + 1) g_2(N_2, s - s_1 - 1)$$

La funzione di molteplicità del sistema  $\mathcal{A}$  è

$$g(N, s) = \sum_{s_1 = -\frac{1}{2}N_1}^{\frac{1}{2}N_1} g_1(N_1, s_1) g_2(N_2, s - s_1)$$

dove ho considerato  $N_1 < N_2$ .



Uso l'approssimazione di Stirling

$$\begin{aligned} & g_1(N_1, s_1) g_2(N_2, s - s_1) \\ &= g_1(N_1, 0) g_2(N_2, 0) \exp \left( -\frac{2s_1^2}{N_1} - \frac{2s_2^2}{N_2} \right) \\ &= g_1(N_1, 0) g_2(N_2, 0) \exp \left( -\frac{2s_1^2}{N_1} - \frac{2(s - s_1)^2}{N_2} \right) \end{aligned}$$

Il valore di  $s_1$  in cui questa funzione ha un massimo può essere calcolato cercando il punto di massimo del logaritmo.

$$\log [g_1(N_1, s_1) g_2(N_2, s_2)] = \log [g_1(N_1, 0) g_2(N_2, 0)] - \frac{2s_1^2}{N_1} - \frac{2(s - s_1)^2}{N_2}$$

$$\frac{\partial}{\partial s_1} \{ \log [g_1(N_1, s_1) g_2(N_2, s_2)] \} = -\frac{4s_1}{N_1} + \frac{4(s - s_1)}{N_2} = 0$$



Lo zero della derivata prima si ha per

$$\frac{s_1^m}{N_1} = \frac{s - s_1^m}{N_2} = \frac{s_2^m}{N_2} = \frac{s}{N}$$

$$\frac{s}{N} = \frac{s_1^m + s_2^m}{N} = \frac{s_2^m}{N} + \frac{N_1}{N_2} \frac{s_2^m}{N} = s_2^m \frac{1}{N} \left(1 + \frac{N_1}{N_2}\right)$$

Assicuriamoci sia un massimo

$$\frac{\partial^2}{\partial s_1^2} \{\log [g_1(N_1, s_1) g_2(N_2, s_2)]\} = -4 \left( \frac{1}{N_1} + \frac{1}{N_2} \right) < 0$$

Il numero massimo di configurazioni è dato da

$$(g_1 g_2)_{\max} = g_1(N_1, s_1^m) g_2(N_2, s - s_1^m) = g_1(N_1, 0) g_2(N_2, 0) \exp \left( -\frac{2s^2}{N} \right)$$



Stimiamo quanto sia stretta la distribuzione attorno al massimo. Definiamo con  $\delta$  la deviazione di  $s_1$  e  $s_2$  dalla posizione del massimo.

$$\begin{aligned}s_1 &= s_1^m + \delta & ; & & s_2 &= s_2^m - \delta \\ s_1^2 &= (s_1^m)^2 + 2\delta s_1^m + \delta^2 & ; & & s_2^2 &= (s_2^m)^2 + 2\delta s_2^m + \delta^2\end{aligned}$$

da cui

$$\begin{aligned}& g_1(N_1, s_1)g_2(N_2, s_2) \\ &= g_1(N_1, 0)g_2(N_2, 0) \exp\left(-\frac{4s_1^m\delta}{N_1} - \frac{2\delta^2}{N_1} + \frac{4s_2^m\delta}{N_2} - \frac{2\delta^2}{N_2}\right) \\ &= g_1(N_1, 0)g_2(N_2, 0) \exp\left(-\frac{2\delta^2}{N_1} - \frac{2\delta^2}{N_2}\right)\end{aligned}$$



Energia del sistema  $s = s_1(\text{iniziale}) + s_2(\text{iniziale})$  e  $N = N_1 + N_2$   
Frazione di molepicità

$$g(N, s) = \sum_{s_1 = -\frac{1}{2}N_1}^{\frac{1}{2}N_1} g_1(N_1, s_1) g_2(N_2, s - s_1)$$

Configurazione di massima probabilità quando  $s_1 = s_1^m$  che implica

$$\frac{s_1^m}{N_1} = \frac{s_2^m}{N_2} = \frac{s}{N}$$

Ipotizziamo  $N_1 = N_2 = 10^{22}$ . I valori che  $s_1$  può assumere vanno da  $-N_1/2$  a  $N_1/2$  quindi un totale di  $10^{22}$  valori. Supponiamo di spostarsi dal valore del max  $s_1^m$  di una piccola frazione  $\delta = 10^{12}$ . Questo significa che la deviazione dalla posizione del massimo è  $\delta/N_1 = 10^{-10}$  volte più piccola del dominio accessibile ai valori di  $s_1$ .



Con questi numeri  $2\delta^2/N_1 = 200$ , quindi il valore di  $g_1 g_2$  si riduce di  $e^{-400} \sim 10^{-174}$  rispetto al massimo.

La probabilità di trovare il sistema con una deviazione maggiore di  $\delta = 10^{12}$  si ottiene integrando da  $s_1 = \delta^2$  a  $s_1 = N_1/2$ .

Per il valore indicato abbiamo che questa probabilità è  $10^{-152}$ . Dal punto di vista statistico il sistema deve evolvere in  $10^{152}$

configurazioni per poterne trovare almeno una che si discosti da quella della posizione  $s_1^m$  di un valore maggiore di  $\delta$ . Se la dinamica è tale da cambiare configurazione ogni  $10^{-12}$  s, ci vorranno  $10^{140}$  secondi, da confrontare con l'età dell'universo di  $10^{18}$  s.



La molteplicità di due sistemi in contatto con energia costante

$$U = U_1 + U_2$$

$$g(N, U) = \sum_{U_1} g_1(N_1, U_1) g_2(N_2, U_2)$$

con  $U_1 \leq U$ .

Il termine maggiore della somma domina le proprietà del sistema.

Le piccole variazioni attorno a questo termine possono essere descritte come

$$(dg)_{\max} = \left( \frac{\partial g_1}{\partial U_1} \right)_{N_1} g_2 dU_1 + g_1 \left( \frac{\partial g_2}{\partial U_2} \right)_{N_2} dU_2$$

Dividiamo per  $g_1 g_2$  e usiamo il risultato  $dU_2 = -dU_1$  che indica la conservazione di energia.

$$\frac{1}{g_1} \left( \frac{\partial g_1}{\partial U_1} \right)_{N_1} = \frac{1}{g_2} \left( \frac{\partial g_2}{\partial U_2} \right)_{N_2}$$



$$\left( \frac{\partial \log g_1}{\partial U_1} \right)_{N_1} = \left( \frac{\partial \log g_2}{\partial U_2} \right)_{N_2}$$

Definiamo l'**entropia** (numero puro)

$$\sigma \equiv \log g(N, U)$$

quindi la condizione di equilibrio termico diventa

$$\left( \frac{\partial \sigma_1}{\partial U_1} \right)_{N_1} = \left( \frac{\partial \sigma_2}{\partial U_2} \right)_{N_2}$$



Definizione di temperatura (fondamentale)  $\tau$

$$\frac{1}{\tau} = \left( \frac{\partial \sigma}{\partial U} \right)$$

Temperatura (misurata)

$$\tau = k_B T \quad ; \quad k_B = 1.381 \times 10^{-23} \text{ J/K}$$

Entropia termodinamica

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right) \quad ; \quad S = k_B \sigma$$



Cambiamento dell'entropia  $\Delta\sigma$  quando un certo ammontare di energia  $\Delta U$  passa dal sistema 1 al sistema 2.

$$\begin{aligned}\Delta\sigma &= \left(\frac{\partial\sigma_1}{\partial U_1}\right)_{N_1} (-\Delta U) + \left(\frac{\partial\sigma_2}{\partial U_2}\right)_{N_2} (\Delta U) \\ &= \left(-\frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2}\right)\end{aligned}$$

Quando  $\tau_1 > \tau_2$   $\Delta\sigma$  è positivo.



# Legge dell'aumento dell'entropia

Nell'espressione

$$g(N, U) = \sum_{U_1} g_1(N_1, U_1) g_2(N_2, U - U_1)$$

c'è anche la configurazione

$$g_1(N_1, U_1^0) g_2(N_2, U - U_1^0)$$

che è quella iniziale in cui  $U_1^0$  e  $U - U_1^0$  sono le energie iniziali dei due sistemi.

Tutti i termini della somma sono positivi, quindi è evidente che

$$g(N, U) \geq g_1(N_1, U_1^0) g_2(N_2, U - U_1^0)$$

$$\sigma_{\text{finale}} \simeq \log(g_1 g_2)_{\text{max}} \geq \sigma_{\text{iniziale}} = \log(g_1 g_2)_0$$



# Principio zero della termodinamica

- Due sistemi sono in equilibrio termico se, e solo se, sono uguali le loro temperature. Due sistemi in equilibrio termico con un terzo sistema sono in equilibrio termico tra loro.



$$\left( \frac{\partial \log g_1}{\partial U_1} \right)_{N_1} = \left( \frac{\partial \log g_3}{\partial U_3} \right)_{N_3} = \left( \frac{\partial \log g_2}{\partial U_2} \right)_{N_2}$$

che implica  $\tau_1 = \tau_3 = \tau_2$ .



# Primo principio della termodinamica

- Il calore è un forma di energia.
- Conservazione dell'energia totale.



## Secondo principio della termodinamica

- È impossibile realizzare una trasformazione il cui unico risultato sia il trasferimento di calore da un corpo ad un altro avente temperatura più elevata. (Clausius)
- È impossibile realizzare una trasformazione il cui unico risultato sia la produzione di lavoro a spese del calore prelevato da un'unica sorgente. (Kelvin-Planck)
- Se un sistema chiuso è in una configurazione di non equilibrio, la conseguenza più probabile è che l'entropia del sistema continui a crescere monotonicamente in istanti successivi di tempo.



## Terzo principio (legge?) della termodinamica

- Vicino allo zero assoluto, tutte le reazioni in un sistema in equilibrio interno avvengono senza cambio di entropia (Nerst).
- L'entropia di tutti i sistemi in equilibrio interno è la stessa allo zero assoluto, e può quindi essere considerata nulla (Plank).
- Il contributo all'entropia di un sistema da ogni aspetto del sistema che è in equilibrio termodinamico tende a zero quando la temperatura tende a zero (Simon).

- 

$$\sigma(0) = \log g(0) \quad ; \quad \tau \rightarrow 0$$