

ALMA MATER STUDIORUM · UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

---

Scuola di Scienze  
Dipartimento di Fisica e Astronomia  
Corso di Laurea in Fisica

**Dal Microscopico al Macroscopico: concetti e  
formalismo della Termodinamica Statistica**

**Relatore:**  
**Prof. Elisa Ercolessi**

**Presentata da:**  
**Jacopo D'Ignazi**

Anno Accademico 2018/2019

# Indice

<b>1</b>	<b>Il passaggio da microscopico a macroscopico</b>	<b>3</b>
1.1	Dal piccolo al grande . . . . .	3
1.2	Dallo statistico al deterministico . . . . .	4
1.3	Dal discreto al continuo . . . . .	6
1.4	Dall'approssimato all'esatto . . . . .	7
1.5	Coerenza tra modelli diversi . . . . .	10
<b>2</b>	<b>Costruire la Termodinamica Statistica</b>	<b>12</b>
2.1	Dalla dinamica alla termodinamica . . . . .	12
2.2	Discretizzare lo spazio delle fasi . . . . .	16
2.3	L'ipotesi ergodica . . . . .	19
2.4	Gli insiemi statistici . . . . .	21
2.5	Il metodo Boltzmann . . . . .	23
2.6	Temperatura ed entropia . . . . .	26
2.7	Probabilità delle leggi e reversibilità . . . . .	28
2.8	L'ortodocità . . . . .	29
2.9	Applicabilità degli insiemi statistici . . . . .	30
2.10	Sintesi sulla costruzione del modello . . . . .	31
<b>3</b>	<b>Applicazioni della Termodinamica statistica</b>	<b>34</b>
3.1	Dinamica di un gas perfetto . . . . .	34
3.2	Modello ad insiemi statistici del Gas Perfetto . . . . .	36
3.3	Ergodicità di un Gas Perfetto . . . . .	38
3.4	Variabili microscopiche e macroscopiche . . . . .	40
3.5	La probabilità dei fenomeni termodinamici . . . . .	41
3.6	Consistenza del modello ed ortodocità . . . . .	43
3.7	La distribuzione di Maxwell-Boltzmann . . . . .	43
3.8	Condizioni di applicabilità e limiti del modello . . . . .	46
<b>4</b>	<b>Conclusioni</b>	<b>48</b>
	<b>Bibliografia</b>	<b>50</b>

# Introduzione

Uno degli interessi principali del pensiero scientifico, è quello di voler ricondurre un insieme di fenomeni noti ad uno stesso insieme di leggi sottostanti. Si parla in questo caso di generalizzazione: è un processo che coinvolge sia l'intuizione di quali paradigmi proporre che la formalizzazione necessaria nello stabilire questi legami.

Tra gli esempi di generalizzazione che la fisica ha affrontato finora c'è quello con il quale si son ricondotti i fenomeni termodinamici alla dinamica classica; è un processo per certi versi non ancora concluso, poiché la difficoltà in questo caso è di natura sia qualitativa che quantitativa. Non solo le grandezze termodinamiche obbediscono a leggi differenti da quelle meccaniche, ma l'oggetto stesso della termodinamica è concretamente differente da un oggetto meccanico: il calore è apparentemente (e tale veniva considerato) un fluido, e la difficoltà nel descrivere i fenomeni che lo coinvolgono sta proprio nel considerare quel fluido come il risultato di "tante piccole interazioni meccaniche".

Per questo motivo si sono sviluppati nel corso dei decenni, a partire dai primi lavori di Boltzmann nella seconda metà dell'800, strumenti matematici e paradigmi adatti a questo collegamento: l'obbiettivo di questa tesi è fornire una panoramica su quali siano i punti cardine di questo legame, cogliendone sia gli aspetti concettuali che la loro realizzazione formale. Mentre per affrontare ognuno di questi singoli aspetti si suggerisce al lettore la lettura di testi specifici, si cercherà qui di porre l'accento su *quali* e *perché* sorgano difficoltà nel passaggio da microscopico a macroscopico, dunque *quali* e *perché* certi strumenti siano in grado di risolverle.

Di questo sviluppo si può apprezzare come *aumentando la profondità della descrizione, s'è ampliata la portata dei modelli termodinamici*, dunque delle nostre capacità di comprensione e previsione della realtà. Dalla ricerca di paradigmi funzionali a questa generalizzazione sono inoltre emerse idee che, al tempo della loro formulazione, non erano ancora assodate: è il caso della quantizzazione (nello studio corpo nero) e dell'ipotesi atomica (nello studio della distribuzione di Maxwell-Boltzmann).

Il processo di legame tra microscopico e macroscopico costituisce così un ricco esempio di come la scienza procede nella storia: nel tentativo di legare fenomeni apparentemente distanti, risolvere incongruenze, si sviluppano nuove idee fondamentali sulla realtà. Da queste, a loro volta, si sviluppano nuovi strumenti matematici e *per gradi si unifica una fetta sempre più ampia di realtà alla luce di paradigmi più potenti*.

Per questo motivo trovo che riflettere su *cosa* e *come* si è realizzato con la termodinamica statistica, metta in luce l'eleganza del paradigma micro-discreto-statistico nel descrivere potenzialmente qualsiasi fenomeno possa esser trattato come sistema a molti corpi.

# Capitolo 1

## Il passaggio da microscopico a macroscopico

In questo capitolo si cercherà di delineare, da una prospettiva distante e generale, le idee fondamentali dei modelli statistici; sebbene trovino naturale applicazione nella Termodinamica Statistica, queste idee sono di visione più ampia e riguardano la modellizzazione di sistemi con numerose sottoparti. Per questo si è deciso di parlarne qui come concetti a sè stanti, mentre il prossimo capitolo mostrerà come questi vengano sviluppati nel caso dei fenomeni termodinamici.

Quanto detto in seguito è in buona misura ispirato al *Trattatello* di Gallavotti<sup>1</sup> sulla meccanica statistica, cui si rimanda il lettore per approfondimenti e sviluppi [G1] [G2] [G3]

### 1.1 Dal piccolo al grande

Il passaggio dalla termodinamica classica alla termodinamica statistica, è da intendersi come *la ricerca di un legame tra descrizione macroscopica e descrizione microscopica*; quantità macroscopiche sono quelle dell'intero sistema termodinamico, facilmente osservabili, mentre le quantità microscopiche riguardano le parti stesse di cui il sistema è composto. Di fronte a uno stesso fenomeno, la scelta di una descrizione è infatti vincolata dalla sola consistenza tra previsioni ed osservazioni: il passaggio da macroscopico a microscopico consiste quindi nell'individuare due "insiemi di quantità e leggi" diverse tra loro ma riconducibili alle stesse previsioni su un fenomeno.

Più nello specifico, la descrizione microscopica vorrà "generalizzare" quella macroscopica: le quantità e leggi di un modello macroscopico dovranno essere interamente riconducibili a (una rielaborazione di) leggi del suo fondamentale modello microscopico; in altre parole il modello macroscopico dovrà "emergere" da quello microscopico, definendo delle quantità nel modello microscopico che avranno lo stesso comportamento di quelle

---

<sup>1</sup>L'intera raccolta è reperibile all'URL: <https://ipparco.roma1.infn.it/pagine/deposito/1995/E.pdf>

macroscopiche. In questo senso il collegamento tra piccolo e grande avviene tramite "strati" di quantità, definite da quelle più specifiche e raffinate ("piccole", come la posizione di una particella) e quelle più ampie e vicine all'occhio umano ("grandi", come il calore all'interno di una stanza).

Questo legame porta non solo ad una descrizione "più profonda" dei fenomeni descritti, ma anche -e si può dire soprattutto- a teorie più ampie e più versatili. Fenomeni che prima si potevano descrivere solo con leggi empiriche e/o teorie ad hoc diventeranno casi specifici di una teoria sviluppata tramite statistica su di una descrizione più dettagliata; è il caso della legge del corpo nero (nata come legge empirica, e diventata il fulcro intorno al quale la Termodinamica Statistica (T.S.) ha mosso i primi passi), delle teorie della conduzione, e dei fenomeni di transizione di fase, che costituisce uno dei problemi di frontiera della termodinamica moderna.

La diversa natura di modelli macro-deterministici e micro-statistici (come appunto termodinamica classica e termodinamica statistica) porta tuttavia ad una serie di difficoltà sia formali che concettuali; da quasi 150 anni la scienza riflette su queste difficoltà, con strumenti matematici ed epistemologici ancora in via di sviluppo. Se da un lato una descrizione "in grande" permetteva previsioni comode e semplici, dall'altro non poteva includere fenomeni come il corpo nero; viceversa se da un lato una descrizione "in piccolo" permette previsioni più precise e ad ampio spettro, dall'altro ha bisogno di una rielaborazione appropriata per l'impossibilità (e/o scomodità) di lavorare con ogni singolo stato delle  $\sim 10^{10^k}$  sottoparti dei sistemi di particelle.

Queste problemi e le loro soluzioni sono affrontate dalla moderna Teoria degli insiemi statistici (T.i.S.), in cui un adeguato formalismo, assunzioni ed approssimazioni permettono di ricondurre un'ampia classe di fenomeni ad una visione più uniforme.

## 1.2 Dallo statistico al deterministico

Per "stato macroscopico" di un sistema s'intende un insieme di variabili *globali*, ovvero misurate da un osservatore (reale o immaginario) che non ne distingue le sue sottoparti. Un'osservazione più raffinata permetterebbe tuttavia la misura di variabili inerenti le sottoparti del sistema stesso, talvolta molto numerose e talvolta anche molto varie: l'insieme di questi *dettagli*, rilevanti o meno, è lo "stato microscopico" del sistema. Questa distinzione "di livelli" è utile nel caso di sistemi complessi, sistemi a più corpi, aggregati di molecole ed atomi: la Meccanica Statistica (M.S) nasce in generale con l'intento di dedurre stati macroscopici dai molto numerosi stati microscopici di un sistema.

Questo tipo di modello necessita dunque:

1. *l'assunzione che il sistema sia descrivibile da parti indivisibili, o quantomeno "parti alla quale la raffinatezza della nostra misura si ferma"* (punto che verrà discusso nel par.1.3 ed approfondito nel par.2.2)
2. *l'assunzione che queste parti indivisibili si muovano secondo leggi note, o quantomeno coerentemente con esse* (punto che verrà discusso nel par. 1.4 ed approfondito nel par.2.3)

3. *la possibilità di definire, a partire dalle componenti microscopiche, delle variabili che abbiano lo stesso comportamento degli osservabili macroscopici* (punto che verrà discusso nel par.1.5 ed approfondito nel par.2.8)

In questo senso, la T.S. è in effetti un'applicazione della M.S. ai fenomeni termodinamici: posta l'ipotesi atomica ci si chiede come da molte componenti *piccole* possa emergere un comportamento *grande*. Si assume dunque che la materia sia composta da atomi o molecole che si muovono secondo le leggi della meccanica classica o della meccanica quantistica; il tipo di atomi e molecole, e di leggi quantistiche o classiche, sarà scelto in base al fenomeno trattato ed a necessità di precisione dell'analisi (come nella diversa trattazione tra gas perfetti classici e gas fermonici/bosonici).

Per quanto questi sistemi possano essere per loro natura deterministici (nel caso classico) o tutt'al più probabilistici (nel caso quantistico), la statistica è uno strumento necessario a trattarli in maniera utile e ragionevole. Ad ogni stato macroscopico possono corrispondere infatti molti stati microscopici, ed in tal caso le proprietà delle sottoparti sono ridondanti: per sapere come il calore si irradia da un termosifone in una stanza, non ho bisogno di conoscere gli impulsi di ogni molecola di gas; per sapere come la corrente scorra attraverso un filo di un certo materiale, non ho bisogno di conoscere la posizione di ogni carica al suo interno.

Si procede dunque "*come una lente che si allontana dal dettaglio, verso una visione più ampia*": come si vedrà nei paragrafi 2.4 e 2.5 dapprima si attribuisce una probabilità ad ogni singolo -e distinto- stato microscopico, tra quelli permessi da eventuali vincoli. La scelta di quale probabilità sia giusto attribuire ai microstati viene fatta in base a considerazioni sui punti 1,2,3 di cui sopra, in relazione al particolare fenomeno studiato: costituirà per definizione l' "insieme statistico" che si sta usando, di cui gli esempi più comuni sono gli insiemi statistici canonico, microcanonico e gran canonico.

Nella sua definizione più generale, un microstato è dunque un insieme di parametri che definisce univocamente ogni dettaglio del sistema: nel caso di sistemi dinamici questi parametri saranno la posizione e l'impulso di ogni particella. Tuttavia, gruppi di questi microstati avranno proprietà comuni, come l'energia totale, potenziale, o anche la distribuzione della quantità di moto nelle particelle; la probabilità che, tra tutti gli stati permessi da un vincolo, il sistema si trovi in uno stato con una di queste "proprietà di gruppo" è a quel punto quantificabile, sommando i microstati con i pesi statistici attribuitigli:

$$\mu(\text{microstato}) = \frac{1}{\mathcal{N}_{\text{microstati nel vincolo}}} \quad (1.1)$$

$$\text{detto } \Omega \text{ un insieme di microstati, ho } \mu(\Omega) = \frac{\sum_{\text{microstati} \in \Omega} 1}{\sum_{\text{microstati} \in \text{vincolo}} 1}$$

che vedremo essere appunto la struttura dell'insieme microcanonico (2.29).

In questo modo ho una probabilità per i singoli stati ed una probabilità per insiemi di questi, e la probabilità stessa assume il significato di rapporto tra volumi nello spazio delle fasi. Questi insiemi sono dati da proprietà comuni ed utili, che possono costituire un osservabile macroscopico del sistema: ad esempio "gli stati del sistema in cui l'energia totale è  $E$ " (che corrisponde a un vincolo di chiusura del sistema ad una data energia) o "gli stati in cui la distribuzione degli impulsi è  $\rho(|p|)$ " (che corrisponde all'insieme di

stati che seguono la distribuzione di Maxwell-Boltzmann (3.22) ), ma la scelta di questi raggruppamenti è per la verità arbitraria.

Quest'idea costituisce l'impalcatura dei modelli statistici in meccanica, poiché lavorare *su diversi livelli* permette di studiare contemporaneamente l'aspetto micro e macroscopico del sistema.

Come si vedrà nel prossimo capitolo, il vantaggio di questa modellizzazione è manifesto nello studio dell'equilibrio di un sistema. Cercare l'equilibrio in un modello simile significa sostanzialmente trovare una distribuzione di probabilità che:

1. Rimanga invariata nel tempo, ovverosia stazionaria.
2. Identifichi un insieme di stati "significativamente" più probabile rispetto ad altri insiemi.

Quel che accade spesso -ed auspicabilmente- è infatti che il sistema all'equilibrio abbia una probabilità enorme, pressoché prossima ad uno, di trovarsi in un microstato appartenente a una certa classe: si può dunque assumere che le proprietà del sistema all'equilibrio siano quelle di questa classe, e la discrepanza da queste sarà "quasi nulla" ma quantificabile come piccola oscillazione intorno a una media.

In questo modo la statistica diventa lo strumento cardine grazie al quale si possono quantificare osservabili significativi, ed allo stesso tempo ignorare dettagli superflui.

### 1.3 Dal discreto al continuo

Il primo problema che ci si trova di fronte è la caratterizzazioni delle variabili microscopiche: dovranno essere grandezze sia coerenti con le variabili note, che utili ad esser trattate statisticamente.

In generale, un fenomeno sarà descritto da un insieme di quantità che le sue variabili possono assumere, e determinato per ogni specifica scelta di quelle quantità. Sistemi di  $N$  particelle sono quindi descritti da  $2 \times 3N$  coordinate nello spazio delle fasi, che assumono con continuità tutti i valori reali permessi da eventuali vincoli. Nella M.S. dei sistemi a più particelle, è invece utile per motivi di "conteggio" suddividere lo spazio delle fasi (S.d.F.) in cellette di grandezza scelta  $\delta q \delta p = h$ . Questo significa che le  $2 \times 3N$  coordinate delle particelle variano discretamente nello spazio delle fasi: il microstato del sistema è una piccola regione (detta celletta)  $\Delta \equiv (\bar{q}, \bar{p})$  dello S.d.F. di area  $h^{3N}$ : in questa regione, il sistema sarà descritto per approssimazione dai valori  $(\bar{q}, \bar{p})$  al suo centro. Per un'opportuna scelta di  $h$ , quest'incertezza non sarà tuttavia rilevante ai fini dell'analisi.

È un'astrazione dettata dalla necessità di quantificare la probabilità degli stati del sistema, che verranno quindi calcolate come conteggio degli stati in un insieme in rapporto a tutti gli stati permessi. Solo in un secondo momento, e con le dovute precauzioni, si potrà pensare di ricondurre quelle quantità a grandezze continue: con il limite del continuo, per  $h \rightarrow 0$ , si rendono puntiformi le cellette assunte all'inizio.

È una strategia usata già da Boltzmann nei suoi primi articoli di T.S. , e si collega alla domanda se la realtà fisica sia effettivamente discreta o meno: considerato che i fenomeni

vengono descritti coerentemente da descrizioni così discretizzate, quest'astrazione è uno stratagemma matematico o realtà fisica? Proprio nel caso del corpo nero, cercando di rispondere a questa domanda si sono poste le basi per la Teoria Quantistica, dove appunto gli stati variano discretamente in uno spazio di Hilbert. È noto infatti che per certi fenomeni (come la radiazione di un corpo nero) la natura quantistica delle particelle rende *necessaria* -e non più solo "comoda"- la discretizzazione dello spazio, per ottenere risultati consistenti con le osservazioni; la stessa cosa avviene per sistemi classici in certe condizioni, come nel caso di gas d'atomi bosonici che a basse temperature danno luogo alla condensazione di Bose. Siamo dunque spinti a pensare che *la discretizzazione delle quantità sia intrinsecamente coerente con la natura quantistica della realtà*, mentre si riduce ad un fatto d'utilità matematica laddove "effetti quantistici" non influiscono sul comportamento macroscopico classico.

Senza addentrarci in questa domanda, l'idea di discretizzare le quantità risulta già ragionevole guardando all'aspetto sperimentale: qualsiasi osservazione ha *per sua natura* un'incertezza, ed il meglio che si possa fare è ridurre quell'incertezza al minimo. Dato il dubbio sulla perfetta misurabilità di atomi e molecole, discretizzare le grandezze diventa quindi un'assunzione consistente sia con la realtà sperimentale che con la natura quantistica delle sue sottoparti; resta tuttavia da stabilire quale  $h$  sia da scegliere, considerando che:

1. questa discretizzazione approssima i valori di una celletta a quelli che la particella assume al suo centro
2. discretizzare nello spazio delle fasi implica anche la discretizzazione del tempo

La (1) sarà un'approssimazione valutabile a posteriori, e che per certi valori di  $h$  risulterà trascurabile. La (2) va invece ad incidere sull'evoluzione del sistema, dunque nelle leggi che descrivono come il sistema passi da una celletta  $\Delta$  ad una celletta  $\Delta'$  a seguito di un intervallo  $\tau$ .

Mentre gli stati del sistema sono descritti dall'insieme dei  $\Delta$ , la sua evoluzione sarà infatti descritta da una legge  $T(\Delta) = \Delta'$  che agisce trasformando una celletta in un'altra.

La scelta di  $T$  è particolarmente delicata poiché dovrebbe tecnicamente descrivere l'evoluzione di un sistema deterministico: il fatto che all'interno delle cellette ci sia in realtà un continuo di stati "nascosti" spinge a dover assumere una  $T$  non più deterministica ma probabilistica, che possa comunque portare ad un modello coerente con le osservazioni. Mentre nel caso deterministico l'evoluzione trasforma ogni distinto stato in stati distinti ed esatti, la  $T$  del modello discretizzato stabilirà una serie di "collegamenti probabilistici" tra stati discreti: nel prossimo paragrafo si vedrà come la ricerca di questa  $T$  necessiti assunzioni e conseguenti approssimazioni, tra le quali -per sistemi all'equilibrio- la controversa ipotesi ergodica.

## 1.4 Dall'approssimato all'esatto

Nella costruzione di un modello statistico, si interviene con varie assunzioni, per far sì che le quantità e relazioni siano numericamente trattabili. Fintantoché i risultati finali



sono coerenti con le osservazioni, le assunzioni possono anche esser giustificate a posteriori, come nel caso della discretizzazione e, si dirà a breve, l'ipotesi ergodica; le approssimazioni possono essere una conseguenza di queste (come i valori medi nelle cellette), o delle stime necessarie per trarre conclusioni semplici su un sistema (come nel caso di insiemi di stati "preponderanti" all'equilibrio).

Il passaggio più delicato in cui queste assunzioni intervengono è quello dell'evoluzione del sistema nel tempo: detto  $\tau$  il tempo discretizzato e  $\Delta_{k\tau}$  il microstato "dopo  $k$  istanti", vogliamo una funzione

$$T : \Gamma \rightarrow \Gamma \quad \text{tale che} \quad T(\Delta_{k\tau}) = \Delta_{(k+1)\tau} \quad (1.2)$$

$$\text{con} \quad \Gamma : \{ \text{insieme di microstati } \Delta \text{ permessi dal vincolo} \}$$

che sia "coerente" con il comportamento nel continuo, ma anche coerente con le relazioni indicate nel modello macroscopico.

La discussione più importante al riguardo, è che dovrà risultare

$$\forall \Delta_1, \Delta_2 \in \Gamma \quad T(\Delta_1) = T(\Delta_2) \quad \iff \quad \Delta_1 = \Delta_2 \quad (1.3)$$

coerentemente con le traiettorie continue. Si ha infatti che per il Teorema di unicità delle equazioni differenziali, ogni condizione iniziale porta ad uno sviluppo diverso e distinguibile, mentre questo può non essere vero nel passaggio alla descrizione discreta.

Tramite un'opportuna scelta delle scale di tempo è possibile ridurre ad una frazione trascurabile le cellette per le quali (1.3) non è soddisfatta, e la questione sarà di fatto legata alla reversibilità o meno del sistema. Nello studio dell'evoluzione di un sistema, si ottiene che (1.3) è soddisfatta "per la maggior parte delle cellette" grazie ad una opportuna scelta dell'intervallo discreto: sarà una prima condizione posta all'applicabilità del modello, in funzione dei parametri del sistema stesso (si veda [G1, par.2]). Per lo studio dell'equilibrio, questa condizione viene sostituita dalla più specifica ipotesi ergodica.

Tramite questa  $T$  verrà così definita una serie di relazioni tra i microstati, sui quali era già definita una distribuzione statistica.

Nel caso più generale, ogni celletta avrà così una certa probabilità di evolversi in un'altra dopo il tempo discreto  $\tau$ : dato un insieme di stati iniziali si potrà quindi determinare con una certa probabilità lo stato dopo un tempo  $k\tau$  multiplo del tempo minimo, che apparterrà ad un certo insieme di stati finali. Questo approccio è indispensabile se si vuole studiare il sistema lontano dall'equilibrio, e porterà ad una valutazione sui parametri di sistema in funzione del tempo, nonché del tempo necessario a raggiungere -quando possibile- l'equilibrio. È un problema complesso che si risolve dapprima definendo le relazioni probabilistiche tra le cellette, e calcolando conseguentemente l'evoluzione delle variabili macroscopiche. In molti fenomeni reali questo procedimento è ancora un problema aperto, ma un prototipo di questo approccio è quello seguito da Boltzmann nel suo teorema H (si veda [G1, par.7]).

Per sistemi all'equilibrio il problema della legge d'evoluzione delle cellette è semplificabile, poiché le variabili macroscopiche "significative" del sistema rimangono per definizione costanti. Posto che il sistema all'equilibrio può assumere tutti gli stati permessi da un certo vincolo (dunque una certa superficie nello spazio delle fasi) il Teorema di Liouville ci

dice che questi stati verranno effettivamente tutti assunti nel corso del tempo: *in un tempo arbitrariamente grande, il sistema passerà arbitrariamente vicino ad ogni stato possibile*. Questo si traduce, quando il sistema è discretizzato, nel fatto che *dopo un certo tempo, il sistema sarà passato per tutte le cellette possibili*.

A questo punto, l'ipotesi ergodica consiste nell'affermare che *durante l'evoluzione, il sistema all'equilibrio attraversa in sequenza tutte le cellette possibili*, che in altre parole significa che dopo ogni microstato, il sistema muterà arbitrariamente in uno qualsiasi dei microstati possibili (pesati dalla distribuzione di probabilità su di essi) con la legge  $T$  definita da (1.2) e (1.3); più colloquialmente si può quindi dire che *il sistema perde memoria dello stato iniziale*, poiché appunto è indifferente in quale successione il sistema attraversa i microstati: è solo necessario sapere che il sistema li attraverserà tutti in successione, ed ogni evoluzione ergodica sarà così periodica.

L'ipotesi ergodica permette dunque, sebbene sia difatto una assunzione/approssimazione, di valutare le variabili macroscopiche come semplici medie su tutti gli stati possibili: è evidentemente un'assunzione "forte" (ed ha senso solo per l'equilibrio dei sistemi) ma risulta in molti casi sia sufficiente che utile. In particolare si vede a posteriori che in molti casi l'ipotesi ergodica permette un modello consistente, mentre è ancora da stabilirsi se sia possibile giustificarla a priori <sup>2</sup>.

I valori che così si ottengono per sistemi all'equilibrio saranno dunque "i più probabili in un certo range", ma risulteranno un'approssimazione ragionevole fintantoché il sistema "passa maggior parte del tempo in questo insieme di microstati": come si vedrà nel par.2.5 la probabilità delle variabili macroscopiche corrispondenti sarà "piccata" su un certo valore, e le oscillazioni intorno a quel valore saranno quantificabili ma trascurabili.

Un problema più sottile legato alla scelta di  $T$  è inoltre quello del contrasto tra apparente irreversibilità dei processi naturali, e invertibilità dei sistemi in uno spazio delle fasi: come può emergere una "direzione preferenziale dell'evoluzione" (detta *freccia del tempo*) da un sistema governato da leggi simmetriche rispetto al tempo? La risposta a questa domanda riguarda soprattutto la coerenza tra il modello macro-deterministico e micro-statistico, ma si risolverà infine come un problema di approssimazione: il sistema stesso è in realtà invertibile, o addirittura periodico nel caso in cui sia ergodico, mentre la freccia del tempo si può pensare come un "gradiente statistico".

Nella teoria degli insiemi statistici, certi fenomeni (si pensi all'espansione libera di un gas) ci appaiono irreversibili poiché è estremamente probabile che la loro evoluzione tenda in quella direzione; allo stesso modo un sistema che ha raggiunto l'equilibrio assume certe caratteristiche poiché sono estremamente probabili.

Osservare una discrepanza da queste previsioni è possibile, ma richiederebbe l'osservare il sistema per tempi molto lunghi, o quantomeno un insieme enorme di sistemi identici a diverse condizioni iniziali. Queste quantità discrepanze sono valutabili, e risulterà evidente come mai sebbene "grossolane" le leggi macroscopiche (e quelle deducibili con le assunzioni sopra esposte) sono per un'ampia gamma di sistemi delle approssimazioni *così precise* da

---

<sup>2</sup>Si leggano [G3] e [TE], per una prospettiva storica e contemporanea dei progressi sull'ipotesi ergodica

poter parlare di *certezza*. Nel paragrafo 3.8 si darà un'idea di cosa questo significhi per l'esempio di un gas perfetto a condizioni ambiente.

## 1.5 Coerenza tra modelli diversi

La coerenza tra due diversi modelli, con due diversi formalismi, si può intendere come la consistenza di entrambi con delle osservazioni e misure; servirà dunque che nei modelli in questione siano definite le stesse quantità, e che abbiano di fatto lo stesso comportamento.

È questo il caso di modelli in cui le relazioni che legano le quantità sono le stesse sotto certe condizioni, e di casi in cui siano le stesse a meno di una qualche approssimazione. Nel caso in cui un modello sia continuo-macroscopico-deterministico, e l'altro sia discreto-microscopico-probabilistico, questa coerenza si raggiunge innanzitutto:

1. Definendo quantità macroscopiche tramite conteggio dei microstati
2. Osservando che le medie statistiche si comportano come le variabili macroscopiche
3. Operando un limite per trasformare le componenti discrete in continue

AmMESSO che tutto ciò sia possibile, con le dovute precauzioni sulle approssimazioni (nella discretizzazione, e nella legge di evoluzione del sistema) e sulle stime (delle medie e le loro oscillazioni), le quantità in (1) dovranno riprodurre le leggi note tra le variabili macroscopiche.

In generale, questo legame può esser stabilito individuando una certa legge che lega grandezze microscopiche a grandezze macroscopiche: nella teoria degli insiemi statistici questa condizione si chiama "ortodocità", e si vedrà nel paragrafo 2.8.

Stabilita l'applicabilità del modello micro-statistico, i problemi che si possono verificare in questo collegamento con il macro-statistico sono:

1. *Nel passaggio da discreto a continuo*: il limite del continuo può far "perdere informazioni sul sistema" o addirittura portare alla divergenza di certe quantità. È questo il caso della condensazione di Bose, in cui sotto una certa temperatura lo stato fondamentale diventa degenere; ed è il caso del corpo nero, in cui ad alte temperature la natura quantizzata della radiazione fa sì che l'energia emessa non diverga. Sono entrambe situazioni in cui "lo spettro continuo nasconde il comportamento significativo di qualche quantità discreta", ovvero in cui la natura quantizzata del fenomeno non può essere ignorata.
2. *Nelle condizioni di applicabilità*: le leggi macroscopiche note sono effettivamente valide solo in certe circostanze. È questo il caso di un gas classico rarefatto, o di materia in una certa fase: il modello classico-macroscopico fornisce una previsione con una condizione di contorno, mentre il modello microscopico -in quanto generalizzazione- dovrebbe essere in grado di prevederle tutte; in questi casi si nota che le assunzioni fatte nel costruire il modello (come la non degenerazione delle celle, o la scelta dei valori discreti  $h$  e  $\tau$ ) portano necessariamente a dover limitare il

modello microscopico a certe condizioni (sulla temperatura, il numero di particelle, ...).<sup>3</sup>

3. *Nelle implicazioni concettuali*: le leggi macroscopiche e le leggi microscopiche sembrano portare a paradigmi differenti: è forse un problema meno pragmatico rispetto agli altri, ciò non di meno il più interessante. Oltre al già accennato problema del "discreto vs continuo", il concetto che ha da sempre suscitato più controversie è quello dell'entropia, e con esso la reversibilità o meno dei fenomeni. Le leggi della termodinamica classica descrivono infatti sistemi che -se isolati dall'esterno- tendono deterministicamente ad un preciso equilibrio: si può codificare questo comportamento nell'aumento dell'entropia, una quantità ben definita  $dS = \delta Q_{rev}/T$  pur tuttavia ambigua e concettualmente poco chiara<sup>4</sup>.

Nelle teorie statistiche l'entropia assume invece un significato preciso e legato al conteggio di un insieme di stati  $S(\text{stato}) = k_B \ln(\text{molteplicità dello stato})$  (si vedrà la definizione (2.50) secondo le prescrizioni di Boltzmann) ed al contempo alle informazioni di cui si dispone riguardo il sistema [J]; al contempo, l'irreversibilità entra in contrasto con la simmetria delle leggi fisiche rispetto al tempo, e si vede che l'aumento dell'entropia è un fenomeno con una sua effettiva probabilità. In breve, il concetto di "irreversibilità" viene messo in dubbio, poiché perderebbe di validità in scale di tempo astronomiche; ed il concetto di "entropia" viene ridiscusso, sia perché legato alla nostra conoscenza del sistema [Inf], sia perché le oscillazioni che si verificano all'equilibrio possono costituire di fatto un temporaneo abbassamento dell'entropia.

Senza voler qui ricercare una la più opportuna risoluzione di questi problemi, è interessante notare come cambino *i paradigmi stessi* nel momento in cui si guarda al sistema in un'ottica microscopica, e si usa la statistica per dedurre il comportamento noto. Il calore è ora visto come scambio di energia, mentre in precedenza era un fluido indefinito; l'entropia è uno strumento raffinato che codifica la nostra conoscenza sul sistema, mentre in precedenza era un'astrazione ambigua.

Proprio in questo è evidente la potenza di questi modelli: costituendo una visione più profonda del mondo macroscopico riescono ad unificare fenomeni "apparentemente diversi", sotto idee e formalismi più semplici ma più inclusivi. Di conseguenza, permettono nuove previsioni su fenomeni non ancora osservati, e nel farlo mettono in discussione le idee che rendevano parziale la nostra conoscenza.

---

<sup>3</sup>Si nota anche che la teoria degli insiemi statistici può portare a delle discontinuità, che separano regioni di comportamenti differenti: si tratta di cambi di fase, sebbene costruire modelli che producano questo comportamento sia un problema complesso ed in molti casi ancora aperto (si veda [G2, par. 3,4,5])

<sup>4</sup>Si legga [Ent] per un approfondimento storico di come il concetto di entropia si sia evoluto nel tempo

## Capitolo 2

# Costruire la Termodinamica Statistica

In questo capitolo si seguiranno più nel dettaglio i procedimenti delineati finora: partendo dalla dinamica classica, si procederà alla costruzione di un modello statistico della termodinamica.

Ci si concentrerà sul problema dell'equilibrio di un sistema classico, per il quale esistono modelli più standardizzati e riconosciuti rispetto al controverso problema dell'evoluzione; si cercherà dunque di mettere in risalto le assunzioni fatte nello sviluppo, e le loro conseguenze in termini qualitativi.

Quanto scritto di seguito fa riferimento in particolare a [G1], [G2] e [F].

### 2.1 Dalla dinamica alla termodinamica

Si considera un sistema chiuso di  $N$  particelle classiche, identiche ma distinguibili: in accordo con la dinamica classica, il sistema sarà univocamente descritto da di  $3N$ -ple  $(q, p) \equiv z$  nello spazio delle fasi: l'insieme di queste  $3N$ -ple identificherà il microstato del sistema.

Si assume per generalità che le particelle siano soggette a:

1. un campo esterno  $V(q_i)$ ;
2. mutua interazione  $W(q_i, q_j)$ ;
3. un vincolo sulle posizioni;

Posto che il sistema è chiuso, il moto avviene su una superficie equienergetica  $E$ , in accordo con le equazioni di Hamilton

$$\frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial H(q, p)}{\partial p_i} \quad \frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H(q, p)}{\partial q_i} \quad (2.1)$$

$$\text{con} \quad \bar{z} \in \Gamma(E) = \left\{ \bar{z} \mid H(\bar{z}) = E \right\} \quad (2.2)$$

Lo scopo della T.S. è quello di interpretare le grandezze termodinamiche come la temperatura, l'entropia, la pressione, a partire da questo modello ed usando solo i principi interni alla dinamica stessa: per la termodinamica moderna questa intenzione è "quasi del tutto realizzabile", con particolare attenzione all'ipotesi ergodica e le dovute accortezze accennate nel precedente capitolo.

Formalmente, questa interpretazione si realizza ponendo che tra variabili dinamiche e termodinamiche sia valida

$$F(T, V) = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\int_0^t F(\bar{z}(\tau, \bar{z}_0)) d\tau}{\int_0^t d\tau} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t F(\bar{z}(\tau, \bar{z}_0)) d\tau \quad (2.3)$$

dove  $F$  è una funzione reale e rappresenta un qualsiasi osservabile del sistema, definito a sinistra sulle variabili termodinamiche e a destra su quelle dinamiche.

Si sta quindi assumendo che, tra tutte le informazioni sulle particelle (il microstato), il sistema converga a un equilibrio codificabile in due sole variabili di stato: quest'assunzione è giustificata dall'esperienza comune, in cui la misura termodinamica "cancella/ignora" i dettagli del microstato. Significa peraltro che l'equilibrio cercato non sarà immobile, ma dinamico: le posizioni ed impulsi  $\bar{z}(t)$  nello S.d.F. cambiano nel tempo, ma dopo un tempo sufficientemente lungo rimangono stabili i valori termodinamici  $(T, V)$

La (2.3) è evidentemente una media temporale, calcolata sulla generica  $F$  definita sulla traiettoria del sistema nello S.d.F.: a parole, la (2.3) rappresenta l'idea che

*(2.3\*) Date delle condizioni iniziali  $z_0$ , il sistema tenderà in un tempo infinito ad assumere uno stato identificabile da due sole variabili macroscopiche  $(T, V)$*

Si tratta di un'assunzione mirata ad ottenere il comportamento osservato nei sistemi termodinamici, sebbene di fatto l'equazione (2.3) richieda ancora la dipendenza dalle traiettorie  $\bar{z}(t, \bar{z}_0)$ : in questo modo la  $F(T, V)$  sarà implicitamente dipendente sia dalle condizioni iniziali che dall'evoluzione, mentre le misure termodinamiche ci suggeriscono un comportamento macroscopico dipendente dai soli parametri macroscopici. Si lavorerà dunque sull'integrale nella (2.3), al fine di renderlo più calcolabile, nonché coerente con l'indipendenza delle misure termodinamiche dalla traiettoria.

Gli obiettivi della T.S. saranno dunque

1. Rendere (2.3) calcolabile, trasformandolo in una forma che ne rifletta il comportamento atteso da un sistema termodinamico. Si cercherà di usare i soli teoremi della dinamica classica, con assunzioni ed approssimazioni dove necessarie.
2. Valutare le conseguenze di (2.1) sull'evoluzione del sistema che se ne deduce. Si cercherà quindi una descrizione già a priori coerente con la dinamica classica.
3. Valutarne la coerenza con la Termodinamica classica, e la consistenza con le osservazioni. Si cercherà dunque un modello le cui previsioni riproducano le leggi note della T.C.

Le assunzioni discusse nel Cap.1 interverranno proprio nel processo di render calcolabile (2.3): si vedrà che da un lato potranno condizioni all'applicabilità del modello, dall'altro

lo renderanno capace di previsioni anche sulle sottoparti del sistema. Affinché questo sia possibile è innanzitutto necessario che il calcolo dell'integrale in (2.3) possa prescindere dalle specifiche evoluzioni temporali .

A tal fine, si nota che il Teorema di Liouville della meccanica classica assicura l'esistenza di una *misura invariante* sullo S.d.F.: i microstati di partenza  $\bar{z}_0$  cambiano forma e posizione nel tempo, ma l'insieme degli stati attraversati ad ogni tempo  $t$  mantiene costante la sua area.

Si ha quindi che una superficie iniziale  $\sigma_0 \in \Gamma(E)$  evolverà nel tempo in una superficie  $\sigma_t \in \Gamma(E)$  su cui è possibile definire una misura invariante: si potrà stabilire un "peso"  $d_\sigma \bar{z}$  da attribuire ad ogni stato  $\bar{z}(t)$ , da cui la misura invariante  $\mu(E) = \int_{\Gamma(E)} d_\sigma \bar{z}$ . Tramite opportune sostituzioni (si veda [F, par.3.1]) possiamo dunque trasformare l'integrale sul tempo in un integrale sullo spazio delle fasi

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\int_0^t F(\bar{z}(\tau, \bar{z}_0)) d\tau}{\int_0^t d\tau} = \frac{\int_{\Gamma(E)} F(\bar{z}(t, \bar{z}_0)) d_\sigma \bar{z}}{\int_{\Gamma(E)} d_\sigma \bar{z}} = \frac{1}{\mu(E)} \int_{\Gamma(E)} F(\bar{z}(t, \bar{z}_0)) d_\sigma \bar{z} \quad (2.4)$$

I teoremi della meccanica classica sono dunque sufficienti a trasformare l'integrale temporale in un integrale sullo S.d.F. Non è tuttavia così scontato eliminare la dipendenza dalle condizioni iniziali: a tal proposito l'ipotesi ergodica interviene come "assunzione esterna", affermando che

$$\forall z_0 \in \Gamma(E) \quad \exists!(T, V) \quad t.c. \quad \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t F(z(\tau, z_0)) d\tau = F(T, V) \quad (2.5)$$

ovverosia il limite di (2.3) è unico ed indipendente dalle condizioni iniziali. Come si è discusso nel paragrafo 1.4, la controparte discretizzata di questa ipotesi è che l'evoluzione operi sulle cellette come permutazione ciclica in un insieme di stati. Nel paragrafo 2.3 si spiegherà quali condizioni rendono ragionevole -oltre che consistente a posteriori- questa assunzione.

Se questa ipotesi sia deducibile dalla dinamica -e/o per quali classi di sistemi- è ancora un problema aperto: per questo motivo l'ipotesi ergodica è l'unico "agente esterno" alla dinamica, nella connessione tra meccanica classica e termodinamica classica.

Ciononostante la (2.5) insieme alla (2.4) permette di riscrivere l'equazione iniziale (2.3) come

$$F(T, V) = \frac{\int_{\Gamma(E)} F(\bar{z}) d_\sigma \bar{z}}{\int_{\Gamma(E)} d_\sigma \bar{z}} = \frac{1}{\mu(E)} \int_{\Gamma(E)} F(\bar{z}) d_\sigma \bar{z} \quad (2.6)$$

che è una cosiddetta *media in fase*: per la (2.4) è calcolabile sullo S.d.F., e per (2.5) è appunto un valore indipendente dalle condizioni iniziali.

La (2.6) esprime quindi l'idea che

(2.6\*) *Data qualsiasi<sup>1</sup> condizione iniziale  $\bar{z}_0$ , il sistema tenderà in un certo tempo ad assumere uno stato identificabile da due sole variabili macroscopiche  $(T, V)$ , a prescindere dall'evoluzione degli stati microscopici  $\bar{z}(t)$*

che è evidentemente una versione di (2.3\*) più raffinata, e soprattutto vicina alle esperienze termodinamiche.

Per quanto tuttavia la (2.6) risulti già più maneggiabile della (2.3), la sua valutazione numerica risulterebbe complessa per via delle  $2 \times 3N$  variabili in gioco. È a questo punto che si interviene con la loro discretizzazione, approssimando il lato destro di (2.6) ad un conteggio parametrizzato da una  $N$ -pla  $\bar{n}$  e un suo peso statistico  $P(\bar{n})$ . Come si vedrà nel paragrafo 2.5 nel cosiddetto "metodo Boltzmann" queste  $N$ -ple possono conteggiare ad esempio il numero di sottoparti del sistema che si trovano ad una data energia  $\epsilon$ . Si ha in tal caso, per stati in equilibrio ad energia totale  $E$

$$F(T, V) \approx \sum_{\bar{n} \in \Gamma(E)} P(\bar{n}) F(\bar{n}) \quad (2.7)$$

$$\text{con} \quad \Gamma(E) = \left\{ \bar{n} \left| \sum_{\alpha} n_{\alpha} \epsilon_{\alpha} = E \right. \right\}$$

Quest'ultime sono speculari alla (2.6) per il caso discreto: si noti infatti che la componente  $d_{\sigma} \bar{z} / \mu(E)$  svolge effettivamente il ruolo di un "peso statistico" del microstato  $\bar{z}$  sulla superficie  $H(\bar{z}) = E$ , così come  $P(\bar{n})$  è effettivamente il peso statistico di  $\bar{n}$  sulla superficie  $\sum_{\alpha} n_{\alpha} \epsilon_{\alpha} = E$ . Nella discretizzazione del sistema si ha quindi che

$$\int_{\bar{z} \in \Gamma(E)} \frac{d_{\sigma} \bar{z}}{\mu(E)} F(\bar{z}) \approx \sum_{\bar{n} \in \Gamma(E)} P(\bar{n}) F(\bar{n}) \quad (2.8)$$

Come accennato nel Cap.1 questa probabilità svolgerà un ruolo fondamentale nella costruzione del modello, poiché le misure stazionarie saranno identificabili come stati d'equilibrio del sistema. Da quest'ultima relazione è inoltre evidente come mai si parli di *misura statistica*: le componenti a sinistra della  $F(\text{microstato})$  sono di fatto un rapporto di volume occupato nello S.d.F (discretizzato o meno), quindi tramite una  $\rho(\text{microstato})$  quantificano le probabilità di occorrenza nell'evoluzione ergodica. Una volta posti i concetti e formalismo del modello, la sua costruzione si ridurrà quindi alla scelta di pesi adeguati  $\mu$ .

La differenza tra il lato sinistro e destro della (2.8) è che i pesi nel lato sinistro sono attribuiti a *singoli* microstati infinitesimi della variabile *continua*  $\bar{z}$ , mentre nel lato destro  $P(\bar{n})$  è attribuito ad un *insieme* di microstati *discreti* per i quali l'occupazione dei

---

<sup>1</sup>Per "qualsiasi" si intende in realtà che l'insieme di condizioni iniziali per le quali la 2.5 non è soddisfatta, costituisce al più un insieme trascurabile rispetto a  $\Gamma(E)$ . Parte della verifica dell'ipotesi ergodica per un sistema consiste infatti nel verificare che l'insieme delle traiettorie non ergodiche sia "sufficientemente piccolo"



sottostati è  $\bar{n}$ : è evidente come la discretizzazione sia utile a "raggruppare" i microstati e dunque semplificarne la valutazione del peso statistico.

Per certe condizioni e certi sistemi, può inoltre emergere che un insieme di microstati sia statisticamente preponderante rispetto agli altri, o in altre parole occupa "quasi tutto" lo S.d.F.

Può dunque verificarsi che

$$\exists \hat{n} \quad t.c. \quad \sum_{\bar{n} \neq \hat{n}} P(\bar{n}) \ll P(\hat{n}) \quad \text{dunque} \quad P(\hat{n}) \approx 1 \quad (2.9)$$

facendo sì che le variabili termodinamiche siano calcolabili da una funzione sulla sola popolazione  $\hat{n}$  più -significativamente- probabile. La (2.7) diventa quindi valutabile -con ottima approssimazione- sulla sola componente più probabile, o in altre parole la più "voluminosa" nello spazio delle fasi. Per la (2.9) si ha quindi che

$$F(T, V) \approx P(\hat{n})F(\hat{n}) \approx F(\hat{n}) \quad (2.10)$$

## 2.2 Discretizzare lo spazio delle fasi

La discretizzazione dei microstati è un processo delicato, che come detto in precedenza porta a:

1. Facilitare la risoluzione dell'integrale (2.6), che diventa un conteggio.
2. Approssimazioni numeriche per il valore assunto delle cellette.
3. Un modello non deterministico per l'evoluzione del sistema.

Si selezionano dunque degli intervalli  $\delta p$ ,  $\delta q$ : ogni celletta (microstato) sarà identificata da

$$\begin{cases} p_k^i - \delta p/2 \leq p_k \leq p_k^i + \delta p/2 & \rightarrow p_k^* = p_k^i \\ q_k^j - \delta q/2 \leq q_k \leq q_k^j + \delta q/2 & \rightarrow q_k^* = q_k^j \end{cases} \quad (2.11)$$

dove gli apici  $i, j$  indicano l' $i$ -simo e  $j$ -simo intervallo su  $p$  e  $q$  discretizzati,  $k$  è la  $k$ -sima componente delle coordinate, e l'apice  $*$  indica i valori discreti con cui sono "sostituiti" i valori continui  $(q, p)_k$ : ad ogni intervallo  $(\delta p, \delta q)_k^{(i, j)}$  si sostituisce la coppia di valori continui  $(q, p)_k$  con  $(p^i, q^j)_k$  al centro della celletta: il microstato sarà così individuato dai  $3N$  coppie di  $(i, j)_k \equiv (p^i, q^j)_k$ , che identificano la celletta  $\Delta$  in cui si trova la coppia  $(q, p)_k$ .

Pensando dunque di "piastrellare" lo S.d.F. si supporrà che la taglia delle cellette sia

$$\delta p \delta q = h \quad (2.12)$$

dove  $h$  è una costante arbitraria: in funzione di questa si ha un diverso modello termodinamico, e la condizione di continuità equivale a porre  $h = 0$ . Per le ragioni accennate nel par. 1.3 una scelta ragionevole di  $h$  è la costante di Plank, sia nel caso in cui il sistema sia puramente classico che -a maggior ragione- se il sistema ha "comportamenti quantistici".

Per sistemi con molte sottoparti e per una  $h$  "molto piccola" queste approssimazioni sono intuibilmente trascurabili: si può quindi decidere di sviluppare il modello ignorandole, per poi valutare a posteriori se la descrizione necessita di qualche aggiustamento

Per il tempo si sceglie invece un intervallo  $\tau$ , che dovrà essere molto più piccolo dei tempi macroscopici in cui viene osservato il sistema, ma allo stesso tempo accessibile almeno in linea di principio alla misurazione.

Indicati i microstati con  $\Delta$  si sostituiscono dunque le leggi classiche d'evoluzione (2.1) con la funzione  $T : (\Delta) = \Delta'$  definita in 1.2: dopo il tempo  $\tau$  trasforma ogni celletta in un'altra celletta, ed ogni insieme di microstati in uno successivo. In accordo con il Teorema di Liouville,  $T$  dovrà trasformare ogni insieme di microstati  $\{\Delta\}$  in un insieme  $\{\Delta'\}$  con uguale volume: vogliamo in sostanza che  $T$  operi come una trasformazione lineare <sup>2</sup>.

Si ha dunque che

1.  $\tau$  dev'essere più piccolo dei tempi macroscopici, pur accessibile alle misurazioni almeno in linea di principio;
2.  $\tau$  dev'essere maggiore di un tempo  $\theta_-$ , definito sulle cellette come "il tempo minimo affinché la celletta evolva distinguibilmente in un'altra";
3.  $\tau$  dev'essere minore di un tempo  $\theta_+$  tale che  $T$  operi come una trasformazione lineare.

Per mantenere la coerenza tra dinamica e questo modello discretizzato, si sfrutta infatti l'idea che un'equazione del moto è punto per punto approssimabile in un suo intorno da una funzione lineare.

Si ha così che  $\theta_+$  e  $\theta_-$  saranno valori determinati dal sistema stesso, e affinché si possa applicare la T.i.S. si deve evidentemente avere che  $\theta_+ > \theta_-$ . Si porrà così una prima condizione di applicabilità al modello, in funzione del sistema in analisi.

La stima di  $\theta_+$  dev'esser svolta con attenzione nello studio dell'evoluzione dei sistemi, e dipenderà dalle leggi con cui il sistema evolve e dai volumi sullo S.d.F.; la stima di  $\theta_-$  è invece legata allo studio degli urti tra le particelle: sono questi che determinano l'evoluzione del sistema.

Affinché il sistema sia approssimabile come "serie di stati successivi" è infatti necessario che l'interazione tra le particelle sia sufficientemente breve da poterle considerare libere nel tempo rimanente. Si tratta quindi di urti istantanei, realizzati dalla condizione che

$$\theta_{interazione} \ll \theta_{libero} \tag{2.13}$$

$$\text{con } \theta_{interazione} < \tau < \theta_{libero}$$

Solo successivamente all'urto, il sistema occuperà un microstato distinguibile dal precedente. La (2.13) prende il nome di *condizione canonica*, e stabilisce uno dei criteri principali per i quali la discretizzazione del modello è ben posta. Se l'interazione tra le particelle è

---

<sup>2</sup>Per un'argomentazione più approfondita delle motivazioni che regolano la scelta di  $\tau$  e  $T$  si legga [G1]

ben descrivibile con un potenziale di Lennard-Jones  $W_{LJ}(q_i, q_j) = \epsilon[(\frac{R_{eff}}{q_{ij}})^{12} - 2(\frac{R_{eff}}{q_{ij}})^6]$  si ricava che

$$\begin{aligned} \theta_- &\approx \frac{\text{Raggio efficace}}{\text{Velocità relativa}} & \theta_+ &\approx \frac{\text{Distanza media interatomica}}{\text{Velocità relativa}} \\ \theta_- &\approx \frac{R_{eff}}{\sqrt{K_{rel}/M_{rid}}} & \theta_+ &\approx \frac{(V/N)}{\pi R_{eff}^2 \sqrt{K_{rel}/M_{rid}}} \end{aligned} \quad (2.14)$$

dove il raggio efficace è la distanza a cui "le particelle iniziano ad interagire", e la distanza media interatomica è quella a cui mediamente si trovano durante l'evoluzione (costituendo un sistema a due corpi caratterizzato da energia cinetica  $K_{rel}$  e massa ridotta  $M_{rid}$ ). Si noti quindi che mentre  $\theta_-$  dipende dal potenziale d'interazione tra le due particelle,  $\theta_+$  dipende dall'intero sistema. Ponendo  $\theta_+/\theta_- \gg 1$  si ricava che

$$K_{rel} \gg |\min W(q_i, q_j)| \quad ; \quad \frac{V}{\pi R_{eff}^3 N} \gg 1 \quad (2.15)$$

che dovranno essere soddisfatte affinché la descrizione discreta sia coerente con la sua controparte continua. I valori che compaiono possono quindi cambiare da caso a caso, a seconda del tipo di potenziale tra le particelle e della geometria dell'intero sistema: si valuterà nel paragrafo 3.1 quali siano nel caso di un gas classico.

Le condizioni (2.15) esprimono dunque le condizioni necessarie affinché

*(2.15\*) le sottoparti del sistema (particelle classiche di un gas) agiscono tra loro come sistemi canonici, ovvero scambiansi calore tramite urti istantanei*

È interessante a questo punto notare come le condizioni di canonicità, oltre ad assicurare la discretizzabilità del sistema, semplifichino di fatto anche il calcolo dell'integrale (2.3), che per tutte le particelle diventa (indicando con  $j$  il  $j$ -simo urto e precedente cammino libero)

$$\begin{aligned} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\int_0^t F(\bar{z}(\tau, \bar{z}_0)) d\tau}{\int_0^t d\tau} &= \lim_{M \rightarrow \infty} \sum_{j=1}^M \left[ \frac{\int_{\theta_{lib}^j} F(\bar{z}_{lib}(\tau)) d\tau}{\int_{\theta_{lib}^j} d\tau} + \frac{\int_{\theta_{int}^j} F(\bar{z}_{lib}(\tau)) d\tau}{\int_{\theta_{int}^j} d\tau} \right] = \\ &= \lim_{t \rightarrow \infty} \left[ \frac{\int_0^t F(\bar{z}_{lib}(\tau)) d\tau}{\int_0^t d\tau} \left( 1 + o\left(\frac{\theta_{int}}{\theta_{lib}}\right) \right) \right] \end{aligned} \quad (2.16)$$

Da queste, applicando le condizioni (2.15) si ottiene una versione dell'integrale (2.3) valutata sulle sole componenti cinetiche e di potenziale  $V(q_i)$ , poiché  $o(\frac{\theta_{int}}{\theta_{lib}})$  sarà trascurabile; le condizioni canoniche (2.15) fanno sì che tutta la componente d'interazione  $W(q_i, q_j)$  sia trascurabile, dunque l'integrale iniziale (2.3) può esser valutato, finché valida l'ipotesi ergodica, sulla sola componente separabile della  $H_{sep}(q, p) = \sum_j^N (K(p_j) + V(q_j))$  ovvero sia  $H_{sep}(\bar{z}) = \sum_j^N h_j(z_j)$

$$F(T, V) = \frac{\int_{\Gamma_{sep}(E)} F(\bar{z}) d_\sigma \bar{z}}{\int_{\Gamma_{sep}(E)} d_\sigma \bar{z}} \left( 1 + o\left(\frac{\theta_{int}}{\theta_{lib}}\right) \right) \quad (2.17)$$

$$\text{con} \quad \Gamma_{sep}(E) = \left\{ \bar{z} \left| H_{sep}(\bar{z}) = \sum_j^N (K_j(z_j) + V_j(z_j)) = E \right. \right\} \quad (2.18)$$

Si stanno quindi considerando trascurabili (in termini di volume/peso statistico) quelle zone dello S.d.F in cui avviene l'interazione. In termini pratici, significa valutare il modello del sistema tenendo conto solo dell'eventuale potenziale agente sulle particelle e del rapporto del sistema con l'ambiente. Vedremo nel par.2.5 come quest'approssimazione renda più comoda l'applicazione del modello

Una volta fissato il tempo  $\tau$  risulterà inoltre fissato anche un intervallo di Energia  $\epsilon$ , dalla relazione

$$\tau \epsilon = h \quad (2.19)$$

che stabilisce l'energia discreta degli "step" che verranno poi usati nei calcoli delle variabili del sistema.

### 2.3 L'ipotesi ergodica

L'assunzione dell'ipotesi ergodica definisce a questo punto l'evoluzione del sistema: nell'avanzare del tempo il sistema evolve visitando in sequenza tutte le cellette di data energia. Secondo le (1.2) e (1.3),  $T$  è definibile *permutazione ad un solo ciclo* su una superficie  $\Gamma(E)$  di stati accessibili al sistema: indicato con  $\Delta$  il generico microstato (eventualmente identificato dalla popolazione  $\bar{n}$ ) si ha che per tutti i  $\Delta \in \Gamma(E)$  si deve avere

$$T(\Delta) = \Delta' \in \Gamma(E) \quad \text{con} \quad \mu(\Delta) = \mu(T(\Delta)) = \mu(\Delta') \quad (2.20)$$

ed in particolare, al susseguirsi degli step temporali  $\tau$  l'evoluzione sarà definita da

$$T(\Delta_{k\tau}) = \Delta_{(k+1)\tau} \quad (2.21)$$

$$\text{con} \quad k = 1, \dots, \mathcal{N}_{\Delta \in \Gamma(E)} \quad e \quad \forall k \quad \Delta_{k\tau} \neq \Delta_{(k+1)\tau}$$

ovverosia tutti i microstati sono equiprobabili durante l'evoluzione del sistema e tutti quanti hanno lo stesso peso statistico. Nel caso continuo, questa assunzione permette il passaggio da (2.4) a (2.6), e porta dunque alla valutazione delle variabili termodinamiche come medie in fase. Per quanto sia spesso più conveniente valutarne l'applicabilità solo a posteriori, è quantomeno possibile stabilire delle condizioni necessarie alla sua applicazione.

È tuttora un problema aperto il collegamento formale tra dinamica ed ipotesi ergodica: non tutti i sistemi sono ergodici (l'esempio più noto è quello della catena di oscillatori armonici [HoC]), ed è altresì complesso stabilire dei criteri per dedurre le (2.20) dalla dinamica quando discretizzato. Come si vedrà meglio a breve, si pone inoltre il problema che pur verificandosi le (2.20), la decomposizione su certi insiemi  $\Gamma(E)$  potrebbe esser tale da render poco conveniente l'applicazione dell'ipotesi ergodica.

Sono questi da considerarsi tuttavia casi particolari, d'interesse più epistemologico che pratico. Nei casi invece in cui questa si dimostra valida (a posteriori, o dimostrata a priori), formulazioni equivalenti dell'ipotesi ergodica sono

1. Lo stato d'equilibrio non dipende dalle condizioni iniziali
2. Il sistema "perde memoria" delle condizioni iniziali (2.5)
3. L'evoluzione del sistema si comporta come una permutazione ad un ciclo sulle cellette che ne descrivono i microstati (2.20)

La 1 è conseguenza della 2 nel momento in cui il sistema tende all'equilibrio, e nel contesto della T.i.S. la 2 è conseguenza della 3. Per la (2.21), infatti, è indifferente in quale successione vengono attraversati gli stati accessibili, fintantoché per tempi "lunghi" si ha la convergenza dei valori medi (2.5).

Nel caso più semplice, la (2.20) varrà su tutti i microstati nel vincolo  $\Gamma(E)$ , a meno di un insieme trascurabile di condizioni iniziali. Tuttavia, è facile immaginare circostanze in cui gli stati iniziali stessi pongano un vincolo all'evoluzione: si immagini il sistema segua un integrale del moto, come nel caso di un gas in un contenitore sferico a cui è applicato un certo momento angolare. Cercando quindi una formulazione più adeguata dell'ipotesi ergodica, possiamo specificare che il sistema potrebbe esser limitato ad una sottosuperficie del vincolo. Una formulazione più generale della (2.20) diventa quindi

*"(E.2) È necessario il sistema si trovi inizialmente in un microstato appartenente ad un insieme di cellette in cui l'evoluzione si comporta come una permutazione ciclica delle sue componenti"*

È tuttavia possibile che gli integrali primi del moto decompongano il sistema in sottoinsiemi difficili da individuare con una misurazione: a questo punto la difficoltà di individuare questo sottoinsieme dalle condizioni iniziali rende poco utile l'intera ipotesi ergodica, sebbene su quelle superfici potrebbero esser valide le (2.20).

Un modo per superare il problema della decomposizione ergodica, è supporre che il sistema sia decomponibile in insiemi di stati legati ad osservabili macroscopici  $\nu$  (ossia integrali primi "semplici", come nel caso appunto del momento angolare), dunque individuare funzioni  $T_\nu(\Delta)$  con dominio su queste sottosuperfici  $\Omega_\nu \subset \Gamma(E)$ . Cercando la più ponderata espressione dell'ipotesi ergodica, si può quindi pensare di riformulare la (E.2) come

*"(E.3) È necessario il sistema si trovi inizialmente in un microstato appartenente ad un insieme di cellette "facilmente individuabile" da una misura macroscopica, in cui l'evoluzione si comporta come una permutazione ciclica delle sue componenti"*

nella quale la condizione di  $T$  come permutazione ciclica è di fatto affiancata ad una condizione indipendente di "decomposizione semplice".

Si deve inoltre pensare che se il sistema fosse composto da sottoparti isolate, le condizioni iniziali porrebbero vincoli a tutta l'evoluzione del sistema: "rimarrebbe memoria" di certe variabili iniziali, che dovrebbero esser misurate per determinare il sottoinsieme in E.2. Poiché non è detto che questa misura sia facilmente realizzabile, specie nel caso di sistemi di particelle, è utile supporre che il sistema sia composto da sottoparti mutuamente interagenti. È una condizione riconducibile a E.3, ma è convenientemente soddisfatta

dalle interazioni canoniche. Gli urti tra le particelle trattabili secondo (2.15) divengono "trascurabili" in sede di calcolo -come visto in (2.17)- ma svolgono il ruolo di rendere ergodico il sistema.

Posta quindi l'applicabilità dell'ipotesi ergodica, la possibilità di individuare un modello dell'equilibrio è data da considerazioni statistiche sulle variabili associate alle cellette: il sistema dovrà raggiungere l'equilibrio in un tempo ragionevole, e le fluttuazioni intorno ad esso dovranno esser trascurabili.

## 2.4 Gli insiemi statistici

Poste le basi su cui costruire il modello, si procede alla descrizione del suo stato d'equilibrio; la T.i.S. propone le misure stazionarie  $\mu(\Delta)$  come strumenti matematici per descrivere uno stato d'equilibrio.

Dato un insieme di parametri  $\nu$  per identificare i diversi insiemi  $\Gamma(\nu)$ <sup>3</sup> della decomposizione, per ipotesi ergodica l'evoluzione sarà data da cicli  $C_\nu$  in cui il sistema attraversa in sequenza stati distinti e differenti

$$C_\nu : \quad T_\nu(\Delta_k) = \Delta_{k+1} \quad \text{con} \quad k = 1, \dots, \mathcal{N}_\nu \quad (2.22)$$

Chiamando  $f$  un qualsiasi osservabile, ed indicando con  $i$  il suo valore al tempo  $t = i\tau$  sarà possibile definire il valore medio di  $f$  durante l'evoluzione:

$$\langle f \rangle_{(t)} = \frac{f_1 + f_2 + \dots + f_i}{i} = \frac{\sum_{k=1}^{\mathcal{N}_\nu} f(\Delta_k)}{\mathcal{N}_\nu} \quad (2.23)$$

dove  $\mathcal{N}_\nu$  è il numero totale di stati nell'insieme  $\Gamma(\nu)$  a cui appartengono i  $\Delta_k$ , e la seconda uguaglianza è conseguenza dell'ipotesi ergodica<sup>4</sup>.

Le misure stazionarie accennate finora costituiscono il peso statistico su cui valutare queste medie, dunque da attribuire ai stati  $\Delta_k$  e a loro raggruppamenti. Definisco queste misure stazionarie su ogni ciclo  $C_\nu$  in modo tale che

$$\forall \Delta \in \Gamma(\nu) \quad \mu_\nu(\Delta) \geq 0 \quad ; \quad \sum_{\Delta \in \Gamma(\nu)} \mu_\nu(\Delta) = 1 \quad (2.24)$$

$$\mu_\nu(\Delta) = \mu_\nu(T_\nu(\Delta)) \quad (2.25)$$

Le (2.24) ne stabiliscono la natura probabilistica, mentre la (2.25) ne stabilisce l'invarianza temporale.

---

<sup>3</sup>Per i motivi detti si usa qui  $\nu$  per ragioni di generalità. Nella pratica  $\nu$  possono esser valori di integrali del moto, o comunque parametri per indicare particolari regioni dello S.d.F. in cui l'evoluzione può rimanere confinata. Nella pratica, e come si vedrà nei prossimi paragrafi  $\nu$  può indicare semplicemente i valori di energia  $E$  e/o numero di particelle  $N$  del vincolo microcanonico o canonico a cui si sottopone il sistema

<sup>4</sup>Per meglio dire, è una sua formulazione equivalente: è di fatto la prima forma dell'ipotesi ergodica, proposta dal Boltzmann appunto per risolvere il calcolo della media  $\langle f \rangle_{(t)}$  [G3].

La condizione (2.25) implica inoltre che il valore di  $\mu(\Delta)$  sia lo stesso per tutti i microstati  $\Delta$  appartenenti allo stesso ciclo, in accordo con l'ipotesi ergodica che ne assume l'equivalenza.

Decomposto il sistema in cicli  $C_\nu$ , ho che per le (2.24) e (2.25) sono automaticamente definite delle misure stazionare  $\mu_\nu$  tali che

$$\mu_\nu(\Delta) = \begin{cases} 1/\mathcal{N}_\nu & \text{se } \Delta \in C_\nu \\ 0 & \text{altrove} \end{cases} \quad (2.26)$$

In generale si può anche pensare ad ogni misura invariante come combinazione lineare di tutte le  $\mu_\nu$  associate ai diversi stati di equilibrio possibili:

$$\mu(\Delta) = \sum_\nu p_\nu \mu_\nu(\Delta) \quad (2.27)$$

Identificando ogni ciclo  $C_\nu$  con un diverso stato d'equilibrio, avremo quindi che le diverse stabilità del sistema saranno parametrizzate dagli indici  $\nu$  e descritte dalle misure  $\mu_\nu$ . L'intero modello sarà così condizionato dalla scelta di come decomporre l'insieme dei microstati, sulla base dello stato di equilibrio che ci aspettiamo di avere.

L'insieme delle misure  $\mu_\nu$ , dunque dei cicli  $C_\nu$  in cui si è decomposto il sistema, definirà quale *insieme statistico* si sta usando (o "monade" come chiamato da Boltzmann, o "ensembles" come chiamato da Gibbs) e la sua scelta sarà dettata dal sistema stesso e dal suo rapporto con l'ambiente. L'identificazione di  $\mu(\Delta)$  con lo stato di equilibrio, avviene associando  $\mu(\Delta)$  alla probabilità di trovare il sistema nel microstato  $\Delta$ , qualora se ne effettui la misura in un istante qualsiasi.

In tal caso, tutti i valori medi di qualsiasi osservabile saranno calcolabili come medie pesate su  $\mu(\Delta)$

$$\langle f \rangle = \sum_\Delta \mu(\Delta) f(\Delta) = \sum_\nu \left( \sum_{\Delta \in \Gamma(\nu)} \mu_\nu(\Delta) f(\Delta) \right) \quad (2.28)$$

A prescindere dalla  $\mu$  scelta, è sempre possibile definire osservabili macroscopici secondo la struttura (2.28) mentre maggiore accortezza servirà per definire variabili termodinamiche come temperatura, entropia ed energia libera (come si vedrà nel prossimo paragrafo).

Gli esempi più comuni di ensembles sono quello microcanonico, canonico e gran canonico. Posta una scelta  $\xi$  di parametri con cui indicizzare  $\Delta$  si può avere che ai parametri  $\xi$  corrispondono più microstati  $\Delta$ : ho che quindi  $\xi$  rappresenta eventualmente un insieme di microstati (come nel caso delle popolazioni  $\bar{n}$  che vedremo nel par.2.5) altrimenti la corrispondenza è univoca <sup>5</sup>.

---

<sup>5</sup>Si usa qui  $\xi$  per ragioni di generalità, poiché la "struttura" degli insiemi qui descritti prescinde dal calcolare  $\mu$  su raggruppamenti o sui singoli stati; una corrispondenza univoca  $\Delta \leftrightarrow \xi$  sarebbe in questo caso semplicemente una riparametrizzazione di  $(q, p)$  mentre la trasformazione non iniettiva  $\Delta \rightarrow \bar{n}$  fa sì che possa verificarsi  $g(\bar{n}) \neq 1$ . Va inoltre notato che anche nel caso in cui  $\xi$  identifichi univocamente ogni microstato  $\Delta$ ,  $g(\xi)$  rappresenta il grado di degenerazione di quel microstato: l'unico caso in cui  $g(\xi) = 1$  è quello in cui  $\xi$  siano singoli microstati non degeneri

Chiamato quindi  $g(\xi)$  il numero di microstati contenuti in quell'insieme, si ha nella sua accezione più generale

$$\text{Distribuzione microcanonica: } \mu^{mc}(\xi) = g(\xi)/\mathcal{N}_{E(\xi)} = \frac{g(\xi)}{\sum_{\xi' \in \Gamma(E,N)} g(\xi')} \quad (2.29)$$

dove è evidente che il peso statistico è dato semplicemente dal rapporto di quanti sono i microstati  $\xi$  rispetto a tutti quelli permessi dal vincolo. La distribuzione microcanonica consiste sostanzialmente nel dare uguale peso a tutti i microstati distinguibili

$$\text{Distribuzione canonica: } \mu_E^c(\xi) = \frac{g(\xi)e^{-\beta E(\xi)}}{\sum_{\xi' \in \Gamma(E,N)} g(\xi')e^{-\beta E(\xi')}} \quad (2.30)$$

dove ogni valore di  $E$  stabilisce una misura stazionaria: gli stati di equilibrio alla condizione  $E$  di energia totale sono quindi descritti dalla corrispondente misura stazionaria. La famiglia di queste  $\mu_E$  sarà quindi l'insieme statistico utilizzabile per descrivere un sistema in equilibrio con l'ambiente tramite scambi di calore.

$$\text{Distribuzione gran canonica: } \mu_{E,N}^{gc}(\xi) = \frac{g(\xi)e^{-\beta[E(\xi)-\psi N]}}{\sum_{N'=0}^{\infty} e^{\beta\psi N'} \sum_{\xi' \in \Gamma(E,N')} g(\xi')e^{-\beta E(\xi')}} \quad (2.31)$$

dove le misure stazionarie della famiglia sono caratterizzate dai parametri di energia totale  $E$  e numero totale di particelle  $N$ . L'insieme delle  $\mu_{E,N}$  sarà quindi utilizzabile per descrivere un sistema in equilibrio con l'ambiente tramite scambi di calore e particelle.

In tutti e tre questi casi la decomposizione ergodica è dettata dalle condizioni per le quali il sistema interagisce con l'esterno <sup>6</sup>: nell'insieme microcanonico il sistema è chiuso, in quello canonico può scambiare calore, in quello gran canonico può scambiare calore e particelle.

La scelta delle misure invarianti  $\mu_\nu$ , dunque dell'insieme statistico  $\mu$ , è dettata dalla consistenza con l'osservazione e codificata nel concetto di ortodicità (approfondito nel par.2.8)). Per essere ottenute è tuttavia possibile partire da quest'ultima e dalle condizioni di contorno, per riottenere la misura invariante sottostante all'equilibrio del sistema: è questo il procedimento seguito da Boltzmann nel 1884, per ricavare la distribuzione canonica e dimostrarne l'ortodicità.

## 2.5 Il metodo Boltzmann

Il metodo Boltzmann fu il primo del suo genere, e si applica all'integrale (2.17) nel caso di un sistema classico chiuso, di  $N$  sottoparti identiche, distinguibili e canoniche. In breve

---

<sup>6</sup>In tutte e tre è omessa, a titolo di chiarezza, la dipendenza dal volume: questo interverrà come vincolo effettivo su cui vengono conteggiati gli stati  $\Delta$ , comparando nella distribuzione microcanonica nella valutazione di  $\mathcal{N}$



consiste nella discretizzazione delle energie assumibili dalle sottoparti, e una valutazione statistica della loro occupazione.

Dunque si indicizzano con  $\alpha$  gli stati energetici  $\epsilon_\alpha$  di molteplicità  $g_\alpha$ , e si studia lo stato di equilibrio su una superficie definita dagli  $n_\alpha$  sottosistemi che occupano quel rispettivo step energetico.

La chiusura del sistema si esprime con il vincolo sul numero di particelle e sull'energia: il sistema è microcanonico, composto da sottoparti canoniche

$$\bar{n} \in \Gamma(E, N) = \left\{ \bar{n} \mid \sum_{\alpha} n_{\alpha} = N \wedge \sum_{\alpha} n_{\alpha} \epsilon_{\alpha} = E \right\} \quad (2.32)$$

che definisce le popolazioni  $\bar{n}$  ammesse dal vincolo. Si noti come la canonicità del sistema permetta di scrivere l'energia come somma di stati delle sottoparti, senza che appaiano termini d'interazione.

Assunta l'ipotesi ergodica, ognuna delle popolazioni possibili avrà una probabilità di realizzarsi in funzione della sua molteplicità: si studia dunque in quanti modi la popolazione  $\bar{n}$  sia realizzabile. Tenendo conto delle molteplicità  $g_\alpha$ , e della identità e distinguibilità delle sottoparti, si ottiene da considerazioni puramente statistiche

$$W_{Boltz}(\bar{n}) = N! \prod_{\alpha=0}^{\infty} \frac{g_{\alpha}^{n_{\alpha}}}{n_{\alpha}!} \quad (2.33)$$

che è sostanzialmente una funzione di molteplicità per la popolazione  $\bar{n}$ .

Affinché sia soddisfatta è necessario che il sistema sia non degenero, ovvero che sia trascurabile la probabilità che uno stato  $(\epsilon_\alpha, g_\alpha)$  sia doppiamente occupato; questa condizione si esprime come

$$n_{\alpha} / g_{\alpha} \ll 1 \quad \forall \alpha : 0, \dots, \infty \quad (2.34)$$

e va ad aggiungersi alle condizioni di applicabilità del modello.

A questo punto la probabilità che compare in (2.7) sarà

$$P(\bar{n}) = \frac{W_{Boltz}(\bar{n})}{\sum_{\tilde{n} \in \Gamma(E)} W_{Boltz}(\tilde{n})} \quad (2.35)$$

e dunque ci aspettiamo variabili dinamiche esprimibili come

$$F(T, V) = \sum_{\bar{n} \in \Gamma(E)} \frac{W_{Boltz}(\bar{n})}{\sum_{\tilde{n} \in \Gamma(E)} W_{Boltz}(\tilde{n})} F(\bar{n}) \quad (2.36)$$

Per  $N \gg 1$  è tuttavia dimostrabile che l'influenza della  $\hat{n}$  che massimizza  $W_{Boltz}$  diventa molto grande rispetto alle altre popolazioni: è la condizione espressa in (2.9), ed in particolare

$$\lim_{N \rightarrow \infty} P(\bar{n}) = \delta(\hat{n} - \bar{n}) \quad (2.37)$$

Grazie a questa, quando "N è sufficientemente grande" possiamo riscrivere la (2.36) come

$$F(T, V) \approx F(\hat{n}) \quad (2.38)$$

ed anche la condizione  $N \gg 1$  va ad aggiungersi alle condizioni di applicabilità del modello.

Rimane quindi da stabilire come individuare quel  $\hat{n}$  che massimizza  $W_{Boltz}$ . Si tratta di un problema di individuare il massimo su una sottovarietà di una superficie: tramite il metodo dei moltiplicatori di Lagrange applicati a  $W_{Boltz}$  sulla superficie  $\Gamma(E, N)$  dell'equilibrio, ottengo  $\hat{n}$  in funzione dei parametri lagrangiani  $\beta$  e  $\gamma$ . Il primo è relativo all'energia, ed il secondo è relativo al numero di particelle:

$$\left. \frac{\partial W_{Boltz}}{\partial n_\alpha} \right|_{\hat{n}} = \beta \epsilon_\alpha + \gamma \quad \text{da cui} \quad \hat{n}_\alpha = g_\alpha e^{-(\beta \epsilon_\alpha + \gamma)} \quad (2.39)$$

Limitando lo studio al caso in cui  $N$  sia fisso, applicando le condizioni del vincolo  $N = \sum_{\alpha=0}^{\infty} n_\alpha$  ottengo che, per l' $\alpha$ -sima componente del vettore "massimale"  $\hat{n}$

$$\hat{n}_\alpha = N \frac{g_\alpha e^{-\beta \epsilon_\alpha}}{\sum_{\alpha'=0}^{\infty} g_{\alpha'} e^{-\beta \epsilon_{\alpha'}}} = N \frac{g_\alpha e^{-\beta \epsilon_\alpha}}{Z_{can}} \quad (2.40)$$

con il denominatore  $Z_{can}(\beta) = \sum_{\alpha=0}^{\infty} g_\alpha e^{-\beta \epsilon_\alpha}$  che funge da fattore di normalizzazione, in funzione delle proprietà del sistema  $(g, \epsilon)_\alpha$ , e dello stato di equilibrio parametrizzato da  $\beta$ .

Dalla (2.40) ottengo a sua volta la probabilità che una certa sottoparte del sistema occupi lo stato  $\alpha$ :

$$\mu(\alpha) = \frac{\hat{n}_\alpha}{N} = \frac{g_\alpha e^{-\beta \epsilon_\alpha}}{Z_{can}} \quad (2.41)$$

che per le assunzioni fatte sulle particelle è appunto la distribuzione canonica (2.30).

In sintesi dato un sistema composto da sottoparti canoniche, poste le condizioni che realizzano una probabilità  $P(\hat{n}) \approx 1$  di occupazione complessiva, si è ottenuta la distribuzione stazionaria che descrive l'equilibrio tra quelle sottoparti. Come nelle (2.7) posso usare questa probabilità per ricavare proprietà medie dei sottosistemi canonici:

$$\langle F^{sing}(\epsilon, V, T) \rangle = \sum_{\alpha=0}^{\infty} \mu(\alpha) F^{sing}(\alpha) \quad (2.42)$$

mentre per le variabili dell'intero sistema varrà

$$\langle F^{tot}(V, T, N) \rangle = \sum_{\bar{n}} P(\bar{n}) F^{tot}(\bar{n}) \approx F^{tot}(\hat{n}) = F^{tot}(V, T, N) \quad (2.43)$$

Queste due possono esser legate additivamente quando l'osservabile  $F^{tot}$  dipende dalla dimensione del sistema: si parla in questi casi di grandezze estensive, per le quali vale

$$F^{tot}(V, T, N) = \sum_{i=1}^N F_i^{sing}(V, T) \approx N \langle F^{sing} \rangle(V, T) = \langle F^{tot} \rangle(V, T, N) \quad (2.44)$$

Tramite queste, per un sistema microcanonico composto di sottoparti canoniche, posso ottenere facilmente le variabili dinamiche d'uso più comune:

$$\langle K^{sing} \rangle = \sum_{\alpha=0}^{\infty} \mu(\alpha) K^{sing}(\alpha) \quad ; \quad K^{tot} \approx \langle K^{tot} \rangle = N \langle K^{sing} \rangle \quad (2.45a)$$

$$\langle U^{sing} \rangle = \sum_{\alpha=0}^{\infty} \mu(\alpha) U^{sing}(\alpha) \quad ; \quad U^{tot} \approx \langle U^{tot} \rangle = N \langle U^{sing} \rangle \quad (2.45b)$$

$$\langle \epsilon \rangle = \sum_{\alpha=0}^{\infty} \mu(\alpha) \epsilon_{\alpha} \quad ; \quad E \approx \langle E \rangle = N \langle \epsilon \rangle \quad (2.45c)$$

$$\langle P^{sing} \rangle = \sum_{\alpha=0}^{\infty} \mu(\alpha) P^{sing}(\alpha) \quad ; \quad P^{tot} \approx \langle P^{tot} \rangle = N \langle P^{sing} \rangle \quad (2.45d)$$

Si noti che mentre per i valori delle singole componenti non è possibile stabilire "un valore esatto", la condizione (2.9) stabilisce che il valore macroscopico misurato sarà sostanzialmente identificabile con il valore medio.

Le precedenti sono valide per variabili dinamiche estensive, mentre per variabili termodinamiche, come la temperatura stessa, il procedimento è meno intuitivo. Trovare un modo consistente per definire quelle variabili significherà "trovare un significato più profondo" di quegli osservabili: la temperatura risulterà infatti legata al moltiplicatore  $\beta$ , mentre l'entropia assumerà valore statistico.

## 2.6 Temperatura ed entropia

Dato un sistema di impostazione classica, ricavare parametri termodinamici dalla sua dinamica è una difficoltà che si risolve nel collegamento tra due paradigmi diversi: il calore non sarà più "un fluido di energia" ma avrà una definizione riconducibile alla dinamica di particelle.

Continuando sul procedimento di Boltzmann, per un sistema microcanonico in equilibrio, la variazione di energia del sistema sarà data dal variare della popolazione  $\bar{n}$  e degli step energetici  $\epsilon_{\alpha}$

$$dE = d\left( \sum_{\bar{n} \in \Gamma(E)} n_{\alpha} \epsilon_{\alpha} \right) = \sum_{\bar{n} \in \Gamma(E)} dn_{\alpha} \epsilon_{\alpha} + \sum_{n_{\alpha} \in \Gamma(E)} n_{\alpha} d\epsilon_{\alpha} \quad (2.46)$$

Il collegamento con la termodinamica si stabilisce identificando la prima componente della somma come la variazione del calore, e la seconda come il lavoro del sistema:

$$\delta Q = \sum_{\alpha} \delta n_{\alpha} \epsilon_{\alpha} \quad ; \quad \delta L = \sum_{\alpha} n_{\alpha} \delta \epsilon_{\alpha} \quad (2.47a)$$

$$dQ_{rev} = \sum_{\alpha} dn_{\alpha} \epsilon_{\alpha} \quad ; \quad dL_{rev} = \sum_{\alpha} n_{\alpha} d\epsilon_{\alpha} \quad (2.47b)$$

dove la reversibilità è data dall'evoluzione del sistema attraverso gli stati di equilibrio, e l'esattezza dei differenziali  $dQ_{rev}$  e  $dL_{rev}$  è data dal fatto che gli  $n_{\alpha}$  nelle (2.47b) sono quelli della popolazione  $\hat{n}$  nella (2.40).

Si è così ottenuta una formulazione della I legge della termodinamica, su base della meccanica classica e da questa si può ottenere una definizione sia per la temperatura che per l'entropia: posta la relazione

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T} \quad TdS = \sum_{\alpha} dn_{\alpha}\epsilon_{\alpha} \quad (2.48)$$

ponendoci nella condizione di equilibrio e prendendo l'espressione degli  $n_{\alpha}$  delle (2.40) si ottiene che

$$\beta dQ_{rev} = \sum_{\hat{n}} dn_{\alpha}(\beta\epsilon_{\alpha} + \gamma) = \sum_{\hat{n}} dn_{\alpha} \left( \frac{\partial \log W_{Boltz}}{\partial n_{\alpha}} \right)_{\hat{n}} = d \ln W_{Boltz}(\hat{n}) = d \ln W_{Boltz}(T, V) \quad (2.49)$$

Questa condizione, insieme alla precedente, è soddisfatta, a meno di una costante moltiplicativa  $k_B$ , ponendo

$$T_{eq} = \frac{1}{k_B\beta} \quad ; \quad S_{eq} = k_B \ln W_{Boltz}(\hat{n}) \quad (2.50)$$

dove la costante  $k_B$  è arbitraria, e la sua scelta è dettata da convenienza sperimentale.

L'entropia del sistema è più in generale una funzione della popolazione  $\bar{n}$ , e sarà logicamente proporzionale al numero di modi in cui una certa popolazione è realizzabile: lo stato macroscopico a massima entropia è lo stato che può essere realizzato nel maggior numero di modi, oltretutto il più probabile. All'equilibrio, per le considerazioni in (2.9) avrò evidentemente un punto di massimo per  $S(\hat{n})$ .

$$\text{su } \bar{n}, \hat{n} \in \Gamma(E) \quad \text{ho che} \quad S(\hat{n}) \geq S(\bar{n}) \quad (2.51)$$

Questa reinterpretazione dell'entropia suggerisce un cambio di paradigma per l'intera termodinamica: lo stato di equilibrio è tale perché enormemente più probabile degli altri, ed il fatto stesso che il sistema tenda ad esso è un fenomeno di natura statistica. Nello spazio delle fasi discretizzato infatti, gli stati identificati da  $\bar{n} \neq \hat{n}$  occupano un volume che per certe condizioni (2.9) è quantificabile e non nullo, pur tuttavia trascurabile rispetto al volume degli stati  $\hat{n}$ .

È così evidente la natura "generalizzante" del modello che si è costruito: la massima entropia dell'equilibrio è conseguenza diretta della natura statistica del fenomeno (o per meglio dire della sua descrizione, posta l'ipotesi ergodica), e passerà dunque da postulato della termodinamica classica a teorema della termodinamica statistica.

Stabilito infatti che gli stati di equilibrio sono quelli in cui l'entropia è massima, per definizione, si ha che

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T} \geq \frac{\delta Q}{T} \quad (2.52)$$

poiché evidentemente, quando la variazione avviene tra stati di equilibrio successivi, la trasformazione è reversibile ed ho che

$$d \ln W_{Boltz}(\hat{n}) \geq \delta \ln W_{Boltz}(\bar{n}) \quad (2.53)$$

conseguenza del fatto che gli stati di equilibrio sono tutti i valori (corrispondenti a diverse condizioni) per i quali  $W_{Boltz}(T, V)$  è massima .

Il secondo principio della termodinamica è così dedotto dalla meccanica microscopica, e da principio euristico deterministico è in questo contesto un teorema "molto probabile": poste le condizioni di validità del modello (in particolare l'ipotesi ergodica), l'irreversibilità è un fenomeno spiegato dal comportamento delle particelle che compongono il sistema, non assolutamente certo pur tuttavia estremamente probabile osservare.

## 2.7 Probabilità delle leggi e reversibilità

Stabilito il modello e definite le sue variabili principali, sarà opportuno chiedersi in che modo la natura "probabile" delle leggi dedotte sia coerente con il modello classico, e insieme con esso le osservazioni.

La prima condizione che va verificata è che il sistema raggiunga l'equilibrio in un tempo ragionevole: senza addentrarci nei dettagli dell'evoluzione del sistema, questa condizione può esser verificata tenendo conto che il sistema è ergodico. Equivale a chiedere che

*dato un qualsiasi microstato di partenza in accordo con i vincoli dati, la media temporale dei suoi osservabili converge "abbastanza velocemente" al valore medio mantenuto all'equilibrio*

Considerando che per ipotesi ergodica il sistema attraverserà gli stati  $\bar{n}$ , ognuno con probabilità  $\mu(\bar{n})$ , questa convergenza sarà tanto più rapida quanto più

1. I valori che gli osservabili assumono nei microstati possibili differiscono "poco" dal valore medio
2. Sono "pochi" gli stati i quali valori osservabili sono differenti dal valore medio

Entrambi le condizioni sono evidentemente verificate quando si ha che

$$\exists \hat{n} \in \text{vincoli} \quad t.c. \quad \frac{\mu(\hat{n})}{\sum_{\bar{n} \in \text{vincoli}} \mu(\bar{n})} \approx 1 \quad (2.54)$$

condizione come si è detto soddisfatta dalle condizioni (2.9): il valor medio degli osservabili è quello assunto nei microstati  $\hat{n}$ , mentre l'effetto delle popolazioni generiche  $\bar{n} \neq \hat{n}$  sarà quello di produrre delle fluttuazioni su questi valori

Per quanto riguarda la reversibilità, notiamo che la (2.52) (ed appunto la termodinamica classica), descrive un'evoluzione irreversibile, mentre sappiamo che essendo un sistema chiuso il sistema dovrà prima o poi riattraversare uno stato "arbitrariamente vicino" a quello di partenza. Nel caso discreto, l'ipotesi ergodica stabilisce che per la (2.22) il sistema dev'essere periodico, con un "tempo di rivoluzione" dato dal numero di stati assumibili e il tempo discreto scelto

$$\Theta_{riv} = \tau \mathcal{N} \quad (2.55)$$

Il sistema è dunque sì reversibile, ma su una scala di tempo che può non esser realisticamente osservabile: si vedrà nel par.3.8 che il tempo per osservare questa sua proprietà è così grande da poter assumere irreversibile l'evoluzione in esperimenti ragionevoli.

In termini pratici si può immaginare di aprire in una stanza una scatola di gas compresso in una scatoletta: questo diffonderà velocemente nell'aria circostante andando a distribuirsi "com'è più probabile che si distribuisca"; osservandolo per lungo tempo sarà sì possibile vederlo tornare ad occupare la scatoletta, ma questa condizione è così improbabile che affinché si verifici sarebbe necessario un tempo di osservazione enormemente più grande dell'età dell'universo.

In questo modo, la combinazione di statistica e dinamica fornisce non solo una descrizione coerente con le osservazioni, ma anche una più profonda comprensione dei fenomeni termodinamici.

Le leggi prodotte dalla teoria degli insiemi statistici, in particolare "le riproduzioni" delle leggi classiche della termodinamica classica, saranno dunque da leggere sempre in un'ottica probabilistica e riferite ai valori assunti su una parte "significativa" dello spazio delle fasi; queste leggi verranno meno laddove il numero delle particelle è più piccolo, la temperatura è più bassa etc: la potenza dei modelli statistici sta anche nel porre le condizioni affinché quelle leggi siano applicabili, e nel valutare l'effettiva fluttuazione dei valori coinvolti.

## 2.8 L'ortodocità

La coincidenza tra modello classico e modello statistico della termodinamica, è infine stabilita se risulta che le variabili definite in una hanno lo stesso comportamento delle variabili nell'altra; questa possibilità dipenderà dalla scelta dell'insieme statistico, che si dirà "fornire un modello della termodinamica".

Si richiede quindi che stabilita una  $\mu(\Delta)$  e definite le variabili come in (2.36), sia soddisfatto che

$$\frac{dE + PdV}{K/N} = \text{differenziale esatto} \quad (2.56)$$

detta condizione di ortodocità: sta a significare che

(2.56\*) *Al variare dei parametri di sistema, è sempre possibile interpretare l'energia cinetica per particella come proporzionale alla temperatura assoluta*

L'ortodocità dell'insieme statistico codifica quindi l'idea che *la termodinamica classica emerge dalla termodinamica statistica*, è l'obbiettivo della T.i.S. è di fatto trovare e confrontare gli insiemi statistici  $\mu$  che realizzano questa condizione.

Intuitivamente il collegamento ricercato tra dinamica e termodinamica è stabilito così dalla relazione tra una variabile propriamente dinamica (l'energia cinetica media per particella) ed una variabile propriamente termodinamica (la temperatura).

Resta a questo punto da stabilire quali insiemi possano soddisfare la (2.56). Si è visto finora come la distribuzione microcanonica sia ottenibile semplicemente conteggiando gli stati sul vincolo, come la distribuzione canonica sia ottenibile tramite il metodo Boltzmann e la distribuzione gran canonica ne è una generalizzazione (lasciando libero il parametro lagrangiano  $\gamma$ ).

Mentre il problema di stabilire l'ortodocità di un insieme statistico è di natura più tecnica, si nota che ad uno stesso sistema potrebbero essere associati più insiemi statistici ortodoci. Se ciò è possibile deve quindi accadere che tutti questi modelli siano equivalenti, ovvero sia forniscano le stesse relazioni tra variabili definite; mentre questa ambiguità è risolvibile per gli insiemi microcanonici, canonici e gran canonici (che sono evidentemente lo stesso modello, fissando prima la quantità di materia nel sistema, e poi la sua energia totale), la T.i.S. moderna si occupa di individuare equivalenze e differenze tra le diverse termodinamiche prodotte da diversi insiemi statistici ortodoci: è una difficoltà che mette in luce come l'idea di fondare la termodinamica sulla dinamica vada a creare una serie di questioni non solo tecniche ma epistemologiche.

Il "passaggio da microscopico a macroscopico" è quindi un obiettivo tutt'altro che risolto, nella sua accezione più generale; tanto l'ipotesi ergodica quanto gli stessi insiemi statistici potrebbero esser considerati come "soluzioni che risolvono molti problemi e ne mettono in luce altrettanti", come tutto sommato è auspicabile nell'avanzare del pensiero scientifico.

Ciononostante, il procedimento discusso finora permette ottime previsioni in molti casi di interesse pratico, ed è stato fondamentale nel corso della storia per indagare la natura microscopica della realtà.

## 2.9 Applicabilità degli insiemi statistici

Ricapitolando quanto detto, le condizioni di applicabilità incontrate nel caso di sistemi classici:

$$\begin{array}{ll} \text{condizione canonica:} & \theta_{lib} \gg \theta_{int} \\ \text{ipotesi ergodica:} & T(\Delta_k) = \Delta_{k+1} \quad \text{con} \quad \Delta_k \neq \Delta_{k+1} \in \Gamma \end{array}$$

Per sistemi microcanonici classici, di particelle distinguibili ed identiche abbiamo inoltre

$$\begin{array}{ll} \text{condizione non degenera} & g_\alpha \gg n_\alpha \\ \text{condizione di probabilità preponderante} & P(\hat{n}) \approx 1 \end{array}$$

Queste due non sono strettamente necessarie all'applicabilità del modello, ma ne semplificano di molto l'utilizzo.

Per migliorare ulteriormente la fruibilità del modello, e per ritrovare i valori continui della termodinamica classica, è inoltre applicabile al modello il "limite del continuo"(L.C.). In molti casi si verifica infatti che gli step energetici e gli stati quantizzati siano così vicini da renderne difficoltosa e/o inutile la distinzione.

La condizione di applicabilità del L.C. si esprime come

$$\text{condizione per L.C.} \quad (\epsilon_{\alpha+1} - \epsilon_{\alpha}) \ll k_B T \quad (2.57)$$

ovverosia si richiede che la differenza tra gli step energetici sia molto più piccola della tipica energia termica a quella temperatura (si noti che  $k_B T = 1/\beta$ ). In questo caso si ha che  $(\epsilon_{\alpha+1} - \epsilon_{\alpha}) \rightarrow d\epsilon$  e tutte le variabili parametrizzate in  $\alpha$  saranno funzioni di uno spettro continuo d'energia:  $g_{\alpha} \rightarrow g(\epsilon)$ ,  $n_{\alpha} \rightarrow n(\epsilon)$  e soprattutto  $\mu(\alpha) \rightarrow \mu(\epsilon)$ .

In particolare, è interessante notare come le probabilità definite sulle popolazioni  $P(\bar{n})$  debbano necessariamente diventare probabilità di funzioni sull'energia  $P(n(\epsilon))$ : posta la validità di una condizione come (2.9) per la quale  $P(n(\epsilon)) \approx \delta(\hat{n}(\epsilon) - n(\epsilon))$ . Parametrizzando quell'  $\hat{n}(\epsilon)$  sulle variabili dello S.d.F (ora continue) sarà possibile ottenere informazioni su come le sottoparti del sistema siano distribuite: era già possibile prima del limite nel continuo, ma una funzione è chiaramente più maneggiabile di un vettore. Si vedrà nel prossimo capitolo come la distribuzione Maxwell-Boltzmann sia un esempio di questo procedimento.

Sebbene il L.C. sia già utile per la sua comodità, ricollega il modello al dubbio sulla realtà quantizzata o continua. Applicarlo *a posteriori* non è tuttavia lo stesso processo di porre  $h = 0$ , dunque cellette puntiformi, *a priori*: la descrizione del sistema è stata fatta assumendo che sia fondamentalmente discreto e/o discretizzabile, ed il limite del continuo si andrà ad applicare alle sue conseguenze, ma non alle sue premesse. Per capacitarsene basta pensare alla Legge di Plank, notoriamente ottenuta discretizzando il sistema (e risolvendo l'annoso problema del corpo nero), che è appunto una funzione continua ottenuta da un modello quantizzato: dalla consistenza di questa con le osservazioni, fu addirittura possibile ottenere il valore  $h_{Plank} \neq 0$  a posteriori con cui discretizzare il sistema.

Il L.C. è dunque da interpretarsi come uno stratagemma effettivamente utile di fronte a una descrizione sofisticata, come del resto molti strumenti della scienza e la teoria stessa degli insiemi statistici.

Tutte le soluzioni discusse in questo capitolo hanno effettivamente dei limiti nelle applicazioni e dei limiti nelle previsioni (come L.C. di fronte a un condensato di Bose, o la condizione di canonicità di fronte a un gas particolarmente denso): quel che si può fare è da un lato apprezzarne la potenza delle previsioni, dall'altro immaginare paradigmi nuovi con cui integrare la conoscenza di cui disponiamo.

Nel prossimo capitolo si vedrà come queste idee e procedimenti si applicano ad un gas perfetto; sebbene si tratti di un sistema molto semplice rispetto ai casi di interesse contemporaneo è comunque un esempio eloquente di come la T.i.S. intervenga sui fenomeni, nonché un passaggio storico significativo nell'evoluzione del pensiero scientifico.

## 2.10 Sintesi sulla costruzione del modello

Per quanto detto finora abbiamo un modello che necessita di svariati passaggi sia formali che concettuali. Ogni passaggio richiede certe condizioni di applicabilità, ed una valutazione delle conseguenze.

Di seguito c'è un tentativo di "schema" che li riassume, dividendo in "tipi di passaggio", dunque le sue premesse e conseguenze; si noti che nella pratica i passaggi non sono così



"lineari" ma strettamente connessi tra loro: alcune scelte sono legate ad altre (come il tempo e la scelta della funzione d'evoluzione), o le inducono (come l'ipotesi ergodica e la scelta della misura stazionaria); alcune assunzioni sono valutate solo a posteriori (come l'ergodicità stessa e le approssimazioni sulle cellette) mentre alcune scelte sono possibili solo a ritroso (come l'individuazione di una misura stazionaria che sia effettivamente ortodica).

Nonostante la complessità di questo procedimento, ed a prescindere che il sistema sia classico o quantistico, i passaggi per descrivere un generico fenomeno termodinamico partendo dalla sua dinamica necessitano dei seguenti punti salienti:

1. Discretizzazione del sistema
  - (a) Discretizzazione dello S.d.F.
    - i. Scegliere un  $h$  opportuno
    - ii. Valutare gli effetti dell'approssimazione sullo S.d.F.
    - iii. Sono trascurabili le approssimazioni conseguenti
  - (b) Discretizzazione del tempo
    - i. Scegliere un  $\tau$  opportuno
    - ii. Valutare gli effetti dell'approssimazione sull'evoluzione
    - iii. Sono trascurabili i fenomeni che avvengono a scale di tempo più piccole
2. Scelta di una funzione d'evoluzione
  - (a) Deve essere coerente con le traiettorie sullo S.d.F. continuo
    - i. Deve operare come l'approssimazione lineare delle traiettorie
    - ii. Deve operare lasciando invariati i volumi nello S.d.F
    - iii. Sono trascurabili le traiettorie che non rispettano queste condizioni
  - (b) Verifica delle condizioni di canonicità
    - i. Il tempo d'interazione tra particelle è breve
    - ii. Il tempo libero delle particelle è grande
    - iii. Sono trascurabili gli stati che non rispettano queste condizioni
  - (c) (\*) Verifica dell'ipotesi ergodica
    - i. Il sistema è decomponibile in "sottoinsiemi semplici"
    - ii. L'evoluzione si comporta come una permutazione ad un solo ciclo
    - iii. Sono trascurabili le condizioni iniziali che non rispettano questa condizione
3. Scelta dei pesi statistici
  - (a) La funzione è una distribuzione di probabilità sugli stati assumibili dal sistema
  - (b) La funzione è invariante sullo S.d.F espanso al tempo (teorema H)
  - (c) (\*) Se il sistema è all'equilibrio la funzione è invariante sullo S.d.F
  - (d) (\*) Se il sistema è ergodico ogni microstato è equiprobabile

Mentre tutti i passaggi sono generali per lo studio di un sistema e la sua evoluzione, le condizioni indicate con (\*) sono specifiche per l'equilibrio, che dovrà risultare un'analisi "semplificata" rispetto allo studio di un sistema instabile. Si noti inoltre che tutti questi passaggi sono in relazione tra loro: ad esempio la scelta dell'intervallo discreto determina tutta la possibilità o meno di avere una funzione d'evoluzione coerente, e l'ipotesi ergodica definisce i pesi statistici a meno della decomposizione scelta.

A questo punto, le effettive particolarità del sistema che si vuol descrivere influenzano le scelte per modellizzarlo. In particolare, la natura quantistica o meno del sistema rende molto differente il conteggio da fare sugli stati, poiché si applica di fatto a una descrizione dinamica sostanzialmente differente. Posto che il sistema è in equilibrio, lo studio del sistema procede quindi con gli strumenti della T.i.S.

#### 4. Definizione degli osservabili

- (a) Trovo una funzione per il conteggio dei microstati
  - i. Le sottoparti sono identiche o differenti?
  - ii. Le sottoparti sono distinguibili o indistinguibili?
- (b) Stabilire se il sistema è degenerare
  - i. Quali sono le condizioni di non degenerazione?
  - ii. Che rapporto c'è tra queste condizioni e quelle poste finora?
- (c) Definisco le variabili come distribuzioni di probabilità
  - i. Individuo dei parametri per descrivere i microstati
  - ii. Individuo dei "raggruppamenti" utili di microstati

#### 5. Verifica della consistenza del modello

- (a) Problemi per le scale dei tempi
  - i. Il sistema tende all'equilibrio in un tempo ragionevolmente osservabile
  - ii. Il sistema è reversibile solo per tempi non ragionevolmente osservabili
- (b) Problemi legati alla statistica
  - i. Le fluttuazioni sui valori degli osservabili sono trascurabili
  - ii. La popolazione di stati più probabile è "pressoché certa"
- (c) Problemi legati alle relazioni
  - i. È possibile definire le stesse quantità
  - ii. Il modello è ortodico (opera in accordo con la T.C.)

#### 6. Previsioni sul sistema all'equilibrio

- (a) Previsioni al variare di parametri microscopici
- (b) Previsioni al variare di parametri macroscopici
- (c) Previsioni al variare delle condizioni del sistema

## Capitolo 3

# Applicazioni della Termodinamica statistica

In questo capitolo si mostrerà come le idee e procedimenti discussi finora vengano applicati al caso di un gas perfetto. Mettendo in luce ogni passaggio del modello, si otterrà l'equazione di stato dei gas perfetti -a dimostrazione della consistenza del modello- e l'equazione di Maxwell-Boltzmann -a dimostrazione di come la T.i.S. sia in grado di legare osservabili macroscopici ad osservabili microscopici-.

Le equazioni usate sono quelle ricavate nel capitolo precedente, dove si specificherà che forma assumano in una situazione tipica: si cercherà dunque di mostrare in che modo la T.i.S. riesca a generalizzare la termodinamica classica, e cosa questo significhi nel caso di uno specifico sistema.

### 3.1 Dinamica di un gas perfetto

Il Gas Perfetto costituisce il più antico modello microscopico-statistico proposto nella termodinamica. Formalmente è l'approssimazione di un gas reale per cui valgano le seguenti proprietà<sup>1</sup>:

1. Le molecole sono puntiformi ed hanno pertanto un volume trascurabile.
2. Interagiscono tra loro e con le pareti del recipiente mediante urti perfettamente elastici.
3. Non esistono forze di interazione a distanza tra le molecole del gas.
4. Le molecole sono identiche tra loro.
5. Il moto delle molecole è caotico e disordinato in ogni direzione ma soggetto a leggi deterministiche.

---

<sup>1</sup>Da Wikipedia: *Gas ideale*, sez. *Proprietà di un gas ideale*.

Osserviamo subito che la 2, insieme alla condizione sugli urti elastici, è sostanzialmente la condizione canonica che vorremo verificare tramite le (2.15); la 3 si traduce in una condizione di chiusura del sistema, e in una condizione che le molecole siano "immutabili" (ovvero l'energia non viene "impiegata" per modificare lo stato interno delle molecole); la 1 è una condizione di approssimazione per la quale il volume delle molecole dev'essere ininfluente ai fini della descrizione del sistema; la 4 e la 5 stabiliscono delle proprietà statistiche e dinamiche che assumeremo per vere.

In accordo con queste, assumiamo quindi il sistema caratterizzato come segue:

1. Il sistema è chiuso (microcanonico)
2. Il sistema è scomponibile in  $N$  sottoparti:
  - (a) le  $N$  sottoparti sono tra loro identiche
  - (b) le  $N$  sottoparti sono tra loro distinguibili
  - (c) ogni sottoparte è descritta completamente dalla sola coppia di vettori  $(\bar{q}, \bar{p})$  e una massa  $m$
  - (d) le  $N$  sottoparti interagiscono tra loro in accordo con un potenziale di Lennard-Jones
3. Il sistema si evolve in accordo con le equazioni di Hamilton
4. Il sistema è vincolato ad occupare uno spazio di volume  $V$
5. Il sistema è soggetto ad un potenziale sulle posizioni  $U(q_i)$

Abbiamo quindi un sistema complessivamente descritto da

$$H(\bar{q}_i, \bar{p}_i) = \sum_i^N \left[ \frac{\bar{p}_i^2}{2m} + U(\bar{q}_i) + \text{"confinamento in } V\text{"}(\bar{q}_i) \right] + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} W_{LJ}(\bar{q}_i, \bar{q}_j) \quad (3.1)$$

per le quali varranno le equazioni del moto (2.1) sul vincolo  $H(\bar{q}_i, \bar{p}_i) = E$ .

Consideriamo il caso  $U(\bar{q}_i) = 0$  ed ignoriamo l'espressione del confinamento (che interverrà direttamente nel conteggio degli stati possibili), e valutiamo ora le due condizioni (2.15) che ne assicurano la canonicità: la prima condizione significa che ogni particella deve essere isolata (dunque la percentuale di "molecole" formate deve essere trascurabile), mentre la seconda è da valutare sulle proprietà dell'intero sistema.

Consideriamo quindi delle condizioni "tipiche" per un gas perfetto, valide ad esempio per un gas  $H_2$  alla temperatura di  $300K$  e alla pressione di  $1atm$ :

1. Il volume di una stanza nell'ordine di  $V \sim 100m^3$
2. Una densità di particelle di  $N/V \sim 10^{25}m^{-3}$  [KH, pag.65]
3. Una massa delle particelle di  $m \sim 10^{-23}g$
4. Un raggio efficace dell'interazione nell'ordine di  $10^{-10}m$  [KH, pag.65]
5. Una velocità media nell'ordine di  $10^3m/s$  [KH, pag.65]

Usando le (2.15), si verifica che a queste condizioni

$$\theta_{int} \sim 10^{-13} s \quad \theta_{lib} \sim 10^{-10} s \quad (3.2)$$

In un sistema così caratterizzato sono quindi soddisfatte tutte le condizioni stabilite fin qui, ed in particolare è soddisfatta la condizione di canonicità: verificato che il sistema soddisferà l'equazione dei gas perfetti, si vedrà nel paragrafo 3.8 che le condizioni canoniche possono esser messe in relazione con i parametri macroscopici  $P, V, T$ .

Si hanno così tutte le condizioni affinché il sistema sia discretizzabile, e trattabile come microcanonico composto da sottoparti canoniche.

## 3.2 Modello ad insiemi statistici del Gas Perfetto

Per quanto stabilito finora, abbiamo dunque un sistema di  $N$  particelle classiche, distinguibili ed identiche, che evolve in accordo con

$$H_{eff}(\bar{q}_i, \bar{p}_i) = \sum_i^N \frac{\bar{p}_i^2}{2m} \quad \text{con} \quad \Gamma(E, N) : \left\{ (\bar{q}_i, \bar{p}_i) \mid H_{eff}(\bar{q}_i, \bar{p}_i) = E; i : 1, \dots, N \right\} \quad (3.3)$$

dove  $i$  indicizza le  $N$  particelle (sottoparti). Scegliendo un tempo  $\tau$  nell'ordine di  $\theta_{int}$ , e la costante di Plank  $h \simeq 6,626 \times 10^{34} Js$  come costante di discretizzazione nello S.d.F., avremo dunque una discretizzazione dell'evoluzione fissato un intervallo  $\delta q$  o  $\delta p$  in accordo con  $\delta q \delta p = h$ . Si assumerà poi che ogni microstato appartenente a  $\Gamma(E, N)$ , indicato dalle  $3N$ -ple  $(q, p)$ , sia equiprobabile, ed abbiano quindi lo stesso peso nello S.d.F.

Si stabilisce quindi una distribuzione microcanonica

$$\mu(\bar{q}, \bar{p}; E, N) = 1/\mathcal{N}_{E,N} \quad (3.4)$$

Per ricavare gli step energetici  $\epsilon_\alpha$  delle singole sottoparti (particelle), si sfrutta la condizione stessa di discretizzazione sullo S.d.F, ovvero il principio di indeterminazione di Heisenberg  $\Delta x_i \Delta p_i \approx \hbar$ . Tenendo conto della  $\mu(E)$ , e del fatto che i valori  $\bar{q}$  non influiscono sull'energia totale  $E$  (perché appunto la superficie  $\Gamma(E, N)$  è definita dalle sole componenti degli impulsi) si può dire che le particelle tenderanno a distribuirsi isotropicamente sullo spazio accessibile. Dunque l'incertezza massima sulla misura spaziale sarà  $\Delta x_i \approx V^{1/3}$  e l'incertezza minima sulla misura degli impulsi sarà  $\Delta p_i = \hbar/V^{1/3}$ .

L'incertezza sull'energia -dunque il valore dell'intervallo che assumeremo come step- potrà quindi avere il valore minimo di

$$\Delta \epsilon \approx \frac{\bar{p}^2}{2m} \approx \frac{\hbar^2}{2mV^{2/3}} \quad (3.5)$$

A questo punto si può suddividere l'energia in gradini  $\epsilon_\alpha$  di grandezza  $\Delta \epsilon$ , e calcolare per ogni particella la molteplicità  $g_\alpha$  come conteggio sulle diverse combinazioni del vettore  $\bar{p}$

$$g_\alpha(\epsilon_\alpha) = \mathcal{N}^{sing} \left( \bar{p} \mid \frac{p_1^2 + p_2^2 + p_3^2}{2m} \in \left[ \epsilon_\alpha, \epsilon_\alpha + \frac{\hbar^2}{2mV^{2/3}} \right] \right) \quad (3.6)$$

Ricordando quanto detto nel par.2.9 risulterà tuttavia molto più comodo lavorare direttamente nel limite del continuo. Posto che valga la condizione (2.57), dunque che il sistema si troverà ad una temperatura  $T$  tale che  $\Delta\epsilon \ll k_b T$ , calcoliamo le molteplicità  $g(\epsilon)$  già sullo S.d.F. continuo.

Sebbene lo S.d.F. sia qui continuo, la "piastrellatura" in funzione di  $h$  ci darà modo di calcolare per ogni particella il numero  $\mathcal{N}^{sing}$ . Possiamo infatti *contare* il numero di microstatistati che si trova in una qualsiasi regione  $\Omega$ , rapportando il suo volume al volume della "piastrella" scelta:

$$\mathcal{N}^{sing}(\Omega) = \frac{\int_{(\bar{q}, \bar{p}) \in \Omega} d\bar{q}d\bar{p}}{h^N} \quad (3.7)$$

Rapportando questa quantità alla variazione infinitesima d'energia, si trova la molteplicità degli stati di una singola particella allo stato  $h^{sing}(\bar{q}, \bar{p}) \in [\epsilon, \epsilon + d\epsilon]$ :

$$g(\epsilon) = \frac{\partial \mathcal{N}^{sing}(\epsilon)}{\partial \epsilon} = \frac{1}{h^N} \frac{\partial}{\partial \epsilon} \int_{h^{sing}(\bar{q}, \bar{p}) < \epsilon} d\bar{q}d\bar{p} \quad (3.8)$$

Tramite questa, possiamo ripercorrere il procedimento del paragrafo 2.5, ottenendo la  $W_{Boltz}(n(\epsilon))$ . Poiché stiamo lavorando direttamente sullo spettro continuo di energia, la  $W_B$  sarà definita non su dei "vettori popolazione"  $\bar{n}$  bensì su delle funzioni di occupazione  $n(\epsilon)$ .

$$W_{Boltz}(n(\epsilon)) = N! \int_0^\infty \frac{g(\epsilon)^{n(\epsilon)}}{n(\epsilon)!} d\epsilon \quad (3.9)$$

ed allo stesso modo la probabilità  $P$  associata alla funzione di occupazione  $n(\epsilon)$

$$P(n(\epsilon)) = \frac{\int_0^\infty \frac{g(\epsilon)^{n(\epsilon)}}{n(\epsilon)!} d\epsilon}{\sum_{n'(\epsilon) \in \Gamma(E)} \int_0^\infty \frac{g(\epsilon)^{n'(\epsilon)}}{n'(\epsilon)!} d\epsilon} \quad (3.10)$$

che valutata direttamente sullo spazio continuo svolge evidentemente il ruolo di "pesare" la funzione di occupazione  $n(\epsilon)$ , dal rapporto di volume occupato nello S.d.F rispetto alle altre popolazioni  $n'(\epsilon)$  del vincolo  $\Gamma(E)$ .

Applicando il metodo dei moltiplicatori di Lagrange è ora possibile dimostrare l'esistenza di una funzione  $\hat{n}(\epsilon)$  massimale, il cui peso  $P(\hat{n}(\epsilon)) \approx 1$ : sarà la distribuzione di probabilità di stati delle singole componenti del sistema, dalla quale si possono ottenere informazioni microscopiche utili.

Con  $\rho(\hat{n}(\epsilon)) = \hat{n}(\epsilon)/N = e^{-\beta\epsilon}/Z_{can}$  posso infatti ricavare la probabilità di trovare una particella in un microstato  $\Delta$ , identificato dalla coppia  $(\bar{q}, \bar{p})$  o direttamente dall'energia  $\epsilon$

$$\rho(\bar{q}, \bar{p}) = \frac{e^{-\beta h(\bar{q}, \bar{p})}}{\int e^{-\beta h(\bar{q}', \bar{p}')} d\bar{q}'d\bar{p}'} \quad ; \quad \rho(\epsilon) = \frac{g(\epsilon)e^{-\beta\epsilon}}{\int g(\epsilon')e^{-\beta\epsilon'} d\epsilon'} \quad (3.11)$$

Queste formule hanno validità generale per qualsiasi sistema chiuso per il quale valgano le condizioni da 1-5 del paragrafo precedente, e che sia trattabile come un gas perfetto non degenerare nel limite del continuo. Sostituendo ad  $h(\bar{q}, \bar{p})$  l'hamiltoniana effettiva delle singole componenti, con l'eventuale dipendenza da un potenziale non nullo  $h(\bar{q}, \bar{p}) =$

$\frac{\bar{p}^2}{2m} + U(\bar{q})$  abbiamo diverse funzioni di distribuzione a seconda del diverso potenziale a cui il sistema è sottoposto.

In questo modo, con le stesse equazioni e procedimento, è possibile ad esempio ottenere la probabilità che una singola particella abbia una certa energia cinetica, sia nel caso di un gas libero che nel caso sia soggetto a un potenziale gravitazionale. Sarà inoltre possibile legare questa probabilità alla temperatura, com'è evidente tramite  $T = 1/\beta k_{boltz}$  nella dipendenza delle (3.11) dal parametro  $\beta$ .

### 3.3 Ergodicità di un Gas Perfetto

Nel caso dei gas perfetti, allo stato attuale della scienza non è ancora possibile dedurre interamente la termodinamica dai *soli* principi della dinamica: il punto in cui serve intervenire con un'assunzione ulteriore è proprio l'ipotesi ergodica, la cui dimostrazione dai soli assiomi della dinamica risulta già notevolmente complessa nel caso di sistemi ben più semplici.

Come detto in precedenza, da un punto di vista pratico è sufficiente accontentarsi di una dimostrazione *a posteriori*, dall'evidenza del fatto che posta l'ipotesi ergodica si riescono ad ottenere equazioni consistenti con gli esperimenti: l'ipotesi ergodica deve quantomeno essere una buona approssimazione del comportamento effettivo di un gas perfetto. Ciononostante, la possibilità di dimostrare l'ipotesi ergodica e l'indagine che si è sviluppata attorno ad essa, è di interesse matematico e modellistico, poiché riguarda in generale il comportamento macroscopico dei sistemi a molti corpi.

Per questa ragione, a partire dagli anni '30 del secolo scorso ha preso piede la cosiddetta "teoria ergodica" (T.E.), che si occupa in sostanza dello studio delle proprietà medie dei sistemi complessi nei medi e lunghi periodi.

Il primo sforzo fatto dalla T.E. è stato quello di definire matematicamente la domanda stessa: *cosa significa che un sistema è ergodico?* Come visto nel paragrafo 2.3 sono possibili formulazioni equivalenti dell'ipotesi ergodica, anche a seconda della descrizione stessa su cui si opera (ad esempio se continua o discreta); su questa definizione si deve tener conto che l'ipotesi ergodica nasce di fatto con l'intento di formalizzare il comportamento dei fenomeni termodinamici, in cui si assiste a una *perdita di memoria degli stati iniziali*: il comportamento macroscopico di un sistema dovrà dipendere nel lungo periodo solo dalle sue caratteristiche macroscopiche.

La definizione data nella T.E. è quella in cui

*Ipotesi ergodica: per grandi sistemi di particelle interagenti, all'equilibrio le medie temporali convergono alle medie sull'insieme degli stati*

che è evidentemente una sua versione che include la (2.6) e la (2.5):

$$\frac{1}{T} \int_0^T f(S^t x) dt \rightarrow \int_{s.d.f.} f(x) d\mu(x) \quad (3.12)$$

dove  $\mu(x)$  è la misura stazionaria scelta per l'equilibrio, e  $S^t$  descrive l'evoluzione del punto  $x$  nello spazio delle fasi.

Senza addentrarci nei dettagli della T.E. possiamo dire che i suoi successi consistono nell'aver legato la proprietà d'ergodicità così definita ad altre proprietà più facilmente dimostrabili<sup>2</sup>. In particolare, risulta fondamentale la cosiddetta *iperbolicità* di un sistema: i sistemi iperbolici sono quelli in cui le traiettorie che "partono vicine" si allontanano esponenzialmente nel tempo, e s'è potuto dimostrare che tali sistemi sono ergodici[TE]. In questo modo si è potuto stabilire formalmente il già intuitivo legame tra l'ergodicità ed il concetto di chaos molecolare

In generale quindi, le domande poste dalla T.E. saranno: quali sistemi sono ergodici? Come è possibile riconoscerli? E dunque: quali sono cause e conseguenze dell'ergodicità? Quali le proprietà legate ad essa?

Rispondendo a queste si son potuti sviluppare strumenti matematici piuttosto sofisticati nello studio dei sistemi a più parti interagenti, sebbene sia ancora lontana una visione generale e definitiva sull'evoluzione di fenomeni naturali.

Nella pratica, i risultati ottenuti riguardano i cosiddetti "biliardi", cui il gas perfetto è riconducibile: si tratta di superfici  $M$ -dimensionali, toroidali o a pareti elastiche, su cui interagiscono  $N$  sfere dure tramite urti istantanei.

S'è potuta dimostrare l'ergodicità nel caso in cui  $N = 2$  per un toroide  $M \geq 2$  [SdE] e nel caso in cui  $M = 2$  e  $N \geq 2$  ( $N$  dischi su una superficie piana), ma rimane ancora aperta l'"ipotesi ergodica Boltzmann-Sinai": *Un sistema di  $N$ -sfere dure su un toroide  $M = 2$  o  $M = 3$ , è ergodico?*

Dove possibile, le dimostrazioni sono state fornite cercando di porre assunzioni non troppo restrittive sui sistemi (ad esempio che le sfere dure interagiscano due alla volta e non di più), laddove è risultato che le condizioni iniziali sulle quali il sistema non è ergodico sono tuttalpiù trascurabili<sup>3</sup>

Intuitivamente, la dimostrazione per un biliardo con  $N = 1$  sta nel dire che quella sfera andrà nel tempo a trovarsi su tutti i punti della superficie accessibile (mentre la velocità si conserverà), mentre nel caso  $N$  arbitrario si può dire che *il sistema è ergodico nel caso in cui tutte le sfere si troveranno sui punti della superficie in ogni possibile posizione, in combinazione con tutte le velocità in accordo con il vincolo energetico*<sup>4</sup>.

Per quanto il biliardo sia chiaramente un caso molto più semplice di qualsiasi fenomeno reale, da quando è stata formulata (1963) non è ancora stato possibile dimostrare -se possibile- la congettura B-S di cui sopra. Oltre ad intuire la complessità dei problemi legati all'evoluzione, è da notare come la teoria ergodica abbia fornito prospettive nuove e più avanzate sull'evoluzione dei sistemi complessi, e sia per questo un campo della ricerca di frontiera.

---

<sup>2</sup>Per una panoramica storica sul suo sviluppo si veda [TE]

<sup>3</sup>Basti pensare a un biliardo bidimensionale rettangolare in cui tutte le sfere si trovino fin dall'inizio ad avere velocità tra loro parallele, e parallele a un lato del biliardo: non è necessario che tutte le traiettorie si comportino ergodicamente ma è necessario che le eccezioni siano statisticamente irrilevanti

<sup>4</sup>Nel caso di sistemi che ammettono integrali primi, vale un'affermazione equivalente con l'aggiunta che le combinazioni possibili non saranno più "tutte", ma quelle nella sottosuperficie identificata dall'integrale del moto



### 3.4 Variabili microscopiche e macroscopiche

Considerando il caso di un gas libero, otteniamo la molteplicità di stati della singola sottoparte (particella) sostituendo nella (3.8) l'hamiltoniana di una singola particella libera  $h^{sing}(\bar{q}, \bar{p}) = \bar{p}^2/2m$

$$g(\epsilon; V, m) = \frac{1}{h^3} \frac{\partial}{\partial \epsilon} \left( \int_{Vol} d\bar{q} \int_{\frac{\bar{p}^2}{2m} < \epsilon} d\bar{p} \right) = \frac{2\pi V (2m)^{3/2}}{h^3} \sqrt{\epsilon} \quad (3.13)$$

dove si nota la dipendenza sia dal parametro macroscopico  $V$  che dal parametro microscopico  $m$ .

Ammessi ora che il sistema si trova in una condizione per cui valga la (2.9), ovvero  $N \gg 1$  che assicura l'esistenza di  $\hat{n}(\epsilon)$  massimale, ricaviamo dalle (3.11) la distribuzione di come queste molteplicità siano statisticamente occupate

$$\rho(\bar{q}, \bar{p}) = \frac{\exp\left(\frac{-\bar{p}^2}{2mk_bT}\right)}{V(2\pi mk_bT)^{3/2}} \quad (3.14)$$

Possiamo ora definire tutte le variabili di stato in accordo con (2.42)

$$\langle F^{sing} \rangle = \int_{(\bar{q}, \bar{q}) \in \Gamma} \frac{\exp\left(\frac{-\bar{p}^2}{2mk_bT}\right)}{V(2\pi mk_bT)^{3/2}} F^{sing}(\bar{q}, \bar{p}) d\bar{q} d\bar{p} \quad (3.15)$$

Da questa tramite la (2.44), ed usando dove necessario l'approssimazione di Stirling per la quale  $N! = (N \ln N - N)[1 + o(1/N)]$ , si ottengono così i valori degli osservabili macroscopici<sup>5</sup>

$$\langle K^{sing} \rangle(T) = \frac{3}{2} k_b T \quad ; \quad K^{tot}(N, T) \approx N \frac{3}{2} k_b T \quad (3.16a)$$

$$\langle \epsilon \rangle = \langle K^{sing} \rangle \quad ; \quad E(N, T) = K^{tot}(N, T) \quad (3.16b)$$

$$\langle P^{sing} \rangle(V, T) = \frac{k_b T}{V} \quad ; \quad P^{tot}(N, V, T) \approx N \frac{k_b T}{V} \quad (3.16c)$$

mentre l'entropia media del singolo sottosistema è calcolata come  $\frac{k_b}{N} \int_0^\infty \rho(\epsilon) \ln g(\epsilon) d\epsilon$  con la probabilità (3.11) e la molteplicità (3.13).

$$\langle S^{sing} \rangle(V/N, T) = k_b \ln \left[ \frac{V(2\pi mk_bT)^{3/2} e^{5/2}}{Nh^3} \right] \quad (3.17)$$

$$S^{tot}(N, V, T) = N k_b \ln \left[ \frac{V(2\pi mk_bT)^{3/2} e^{5/2}}{Nh^3} \right] \quad (3.18)$$

---

<sup>5</sup>Questi risultati sono ottenuti applicando alla 3.15 il cosiddetto *teorema di equipartizione dell'energia*, per il quale ogni parametro lagrangiano al quadrato contribuisce con un termine  $\frac{1}{2}k_bT$  all'energia totale. È uno dei risultati fondamentali della T.S. e testimonia come le difficoltà di questa teoria non siano solo modellistiche ma anche pratiche e legate alla risoluzione analitica

Tramite queste, si potranno inoltre ottenere il calore specifico del gas come  $C_v = (\frac{\partial E}{\partial T})|_V$  e  $C_p = (\frac{\partial E}{\partial T})|_P$  e grandezze come il potenziale chimico  $\psi = (\frac{\partial E}{\partial N})|_{P,V}$ : in tutte queste variabili compariranno sia parametri microscopici che macroscopici, e sarà dunque possibile osservare il variare del comportamento dell'intero sistema al variare ad esempio della massa delle particelle che lo compongono.

### 3.5 La probabilità dei fenomeni termodinamici

È importante a questo punto soffermarsi su come la natura statistica del modello si ripercuota sulle variabili che abbiamo definito. La possibilità di calcolare un valore "esatto" per degli osservabili macroscopici ci è infatti data dalla preponderanza statistica con cui quell'osservabile si verificherà alla misura. Per le ragioni espresse nel paragrafo 2.5 la distinzione tra valore osservato e valor medio  $F^{tot} \approx \langle F^{tot} \rangle$  assume un significato più epistemologico/modellistico che pratico/utile: è pressoché certo che una misura in un istante qualsiasi di  $F^{tot}$  fornirà  $\langle F^{tot} \rangle$  come risultato.

Ciononostante, le deviazioni da questi valori medi sono sia calcolabili che misurabili. Usando la distribuzione  $P(n(\epsilon))$ <sup>6</sup> la deviazione dalla media è calcolabile come per una qualsiasi funzione pesata:

$$\langle F^{tot} \rangle = \sum_{n(\epsilon) \in \Gamma(E,N)} P(n(\epsilon)) F^{tot}(n(\epsilon))$$

$$\langle (F^{tot} - \langle F^{tot} \rangle)^2 \rangle = \sum_{n(\epsilon) \in \Gamma(E,N)} P(n(\epsilon)) [F^{tot}(n(\epsilon)) - \langle F^{tot} \rangle]^2$$

che sarà un valore come s'è detto trascurabile ma non nullo. Guardando inoltre la (3.10) vediamo che il rapporto  $W_{Boltz}(\hat{n}(\epsilon)) / \sum_{n(\epsilon) \in \Gamma(E,N)} W_{Boltz}(n(\epsilon))$  è tanto più piccolo quanto più piccolo sarà il numero di stati da conteggiare al denominatore: questi dipenderanno dal vincolo  $\Gamma(N, E)$  ed è così intuitivamente possibile stabilire delle condizioni in cui le deviazioni si fanno apprezzabili.

Per valori più piccoli dell'energia totale diminuisce infatti il numero di conformazioni che può assumere  $n(\epsilon)$ , e per una bassa quantità di particelle  $N$  diminuisce il numero di modi  $N!$  possono essere occupate da particelle distinguibili.

Ad una condizione di bassa energia (dunque bassa temperatura) e con un sistema di "poche" particelle, fermo restando che valgano le condizioni con cui la  $W_{Boltz}$  stessa è ottenuta, sarà quindi possibile misurare delle deviazioni dai valori medi  $\langle F^{tot} \rangle$ ; questo a testimonianza del fatto che per quanto sia tutto calcolabile, i valori usati "con ragionevole certezza" sono nonostante l'intuizione comune valori probabili.

Tra tutte le variabili ricavate nel paragrafo precedente, si nota in particolare che l'entropia stessa non dev'essere assunta come un valore esatto ed immutato, bensì come valore

---

<sup>6</sup>Si nota che affermare la "certezza" della distribuzione  $\hat{n}$  consiste nell'assumere  $P(n(\epsilon)) = \delta(n(\epsilon) - \hat{n}(\epsilon))$ , mentre per la  $P(n(\epsilon))$  calcolata secondo (3.10) i valori sul generico  $n(\epsilon)$  sono in realtà non nulli

probabile. L'entropia definita come  $S(n(\epsilon)) = k_b \ln W_{Boltz}(n(\epsilon))$  (su tutte le funzioni  $n(\epsilon)$  ed a prescindere dalla  $\hat{n}(\epsilon)$  ricavata) avrà il significato di valutazione di quanti sottostati sono contenuti nell'insieme di stati  $n(\epsilon)$  <sup>7</sup>.

Dato un sistema chiuso che evolve ergodicamente l'entropia varierà casualmente con probabilità stabilita dalla  $P(n(\epsilon))$ , come tutte le variabili definite; avrà quindi delle fluttuazioni anch'essa, e ci saranno degli istanti in cui sarà più bassa del valore medio (e massimale)  $S(\hat{n}(\epsilon))$ .

Intuitivamente questo corrisponde all'idea che, ad esempio, *dato gas perfetto in una stanza, che evolve ergodicamente ed in accordo con un modello ad insiemi statistici, sarà prima o poi possibile osservare tutte le particelle andare a finire in un solo angolo della stanza*; in accordo con le (3.5) quel "prima o poi" sarà tuttavia talmente improbabile che di fatto è ragionevolmente certo non osservar mai il verificarsi di tale evento.

A tal proposito si possono ora riprendere le considerazioni del paragrafo 2.7 sulla reversibilità del sistema. Considerando il sistema "quotidiano" definito nel par.3.1 ed un tempo  $\tau \sim \theta_{interazione}$  possiamo calcolare che per osservare il sistema occupare progressivamente tutti gli stati accessibili dal vincolo, dovremo osservarlo per un tempo nell'ordine di [G3]

$$\Theta_{riv} = \tau \mathcal{N}_{(N,E,V,T)} \sim 10^{10^{19}} \text{anni} \quad (3.19)$$

Dopo questo tempo astronomico avremo osservato il sistema trovarsi nello stato "ad angolo" e in tutti gli stati accessibili, tornando dunque allo stato iniziale e ripetendo la sua evoluzione periodica; in un certo senso quindi la "probabilità preponderante" dello stato massimale  $\hat{n}(\epsilon)$  "nasconde" la reversibilità del sistema: partendo da uno stato "improbabile" come il gas chiuso in un recipiente lo si vedrà diffondere verso lo stato più "probabile" in cui occupa isotropicamente la stanza, e non si avrà mai abbastanza tempo per vederlo tornare "per coincidenza" dentro il recipiente.

Considerando quindi l'enormità del tempo stimato (rispetto all'età dell'universo che è di "soli"  $\sim 10^{10}$  anni) possiamo dire che nella sua natura statistica la T.i.S. riesca di fatto in due intenti apparentemente opposti:

1. Evidenziare che i fenomeni termodinamici non sono esatti e deterministici come si pensava, bensì da assumersi come epistemologicamente statistici
2. Giustificare con considerazioni statistiche l'esperienza comune e la termodinamica classica, nella loro apparente "determinabilità ed esattezza"

La T.i.S. riesce così nel controverso intendo non solo di *prevedere* nuovi fenomeni ma anche di *spiegare* quelli noti, partendo da paradigmi sostanzialmente opposti ed arrivando a conclusioni diverse ma non incompatibili.

---

<sup>7</sup>Per approfondire il *significato* dell'entropia, si leggano [J] e [Inf], dove se ne evidenzia il valore "informatico" e il legame con l'entropia di Shannon

### 3.6 Consistenza del modello ed ortodicità

Il punto d'incontro tra dinamica e termodinamica si realizza formalmente verificando l'effettiva ortodicità dell'insieme microcanonico, dunque che le grandezze definite in (3.16) verifichino effettivamente le stesse relazioni intercorrenti tra le omonime grandezze della termodinamica classica. Riprendendo la condizione (2.56) abbiamo

$$\frac{dE^{tot} + P^{tot}dV}{\langle K^{sing} \rangle} = \frac{\frac{3}{2}Nk_b dT + Nk_b T \frac{dV}{V}}{\frac{3}{2}k_b T} = N \left[ \frac{dT}{T} + \frac{2}{3} \frac{dV}{V} \right] \quad (3.20)$$

che è la somma di due differenziali esatti. Come detto nel paragrafo 2.8 la relazione (2.56) individua una proporzionalità lineare tra l'energia scambiata sotto forma di calore, e l'energia cinetica delle particelle: dall'espressione di  $\langle K^{sing} \rangle = \frac{3}{2}k_b T$  è infatti evidente che questa sarà direttamente proporzionale alla temperatura del sistema. Dal modello così costruito si ottiene che per un Gas Perfetto questo legame è lampante: *tutto il comportamento termodinamico del sistema, e in particolare gli scambi di calore, sono riconducibili semplicemente al comportamento statistico dell'energia cinetica scambiata per urti.*

Si noti a questo punto che le variabili così ricavate, effettivamente dedotte dalla sola dinamica, riproducono l'equazione di stato dei gas perfetti

$$P^{tot}V \approx \langle P^{tot} \rangle V = Nk_b T \quad \text{con} \quad n_{mol}R = Nk_b \quad (3.21)$$

Ricavata direttamente da  $P^{tot} \approx \langle P^{tot} \rangle = N \langle P^{sing} \rangle$ : da un lato riesce a "motivare" e generalizzare la nota equazione di stato, dall'altro mette in evidenza l'effettiva natura probabilistica insita nelle leggi della termodinamica <sup>8</sup>

### 3.7 La distribuzione di Maxwell-Boltzmann

La (3.14) può essere usata in particolare per ricavare la distribuzione delle velocità tra le particelle del sistema. Integrando rispetto alle coordinate spaziali  $\rho(\bar{p}) = \int_{Vol} \rho(\bar{q}, \bar{p}) d\bar{q}$  con  $\bar{v} = \bar{p}/m$  si ha

$$\rho(\bar{v}) = \prod_{i=x,y,z} \left[ \left( \frac{m}{2\pi k_b T} \right)^{1/2} e^{-\frac{mv_i^2}{2k_b T}} \right] \quad (3.22)$$

conosciuta come l'equazione di Maxwell-Boltzmann. Rappresenta sostanzialmente la probabilità che

*(3.22\*) effettuata la misura di una particella in un istante qualsiasi del sistema all'equilibrio, si rilevino i valori  $\bar{v}$  delle sue componenti*

È una gaussiana sulla componente vettoriale  $\bar{v}$ , centrata sullo zero e normalizzata in funzione della temperatura e della massa. Usando le coordinate sferiche, con il modulo

---

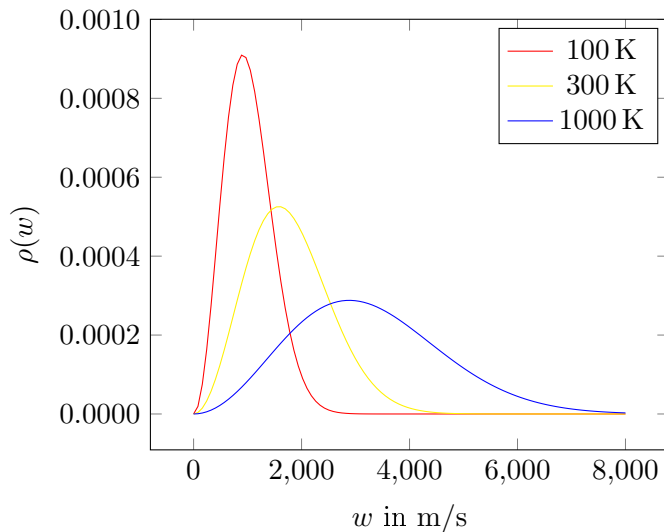
<sup>8</sup>È inoltre chiara l'arbitrarietà della  $k_b$ , la cui scelta è dovuta a comodità pratica tanto quanto la  $R$  dei gas perfetti

della velocità  $w = \sqrt{v_1^2 + v_2^2 + v_3^2}$  otteniamo la distribuzione di Maxwell-Boltzmann in funzione del modulo della velocità

$$\rho(w) = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi k_b T} \right)^{3/2} w^2 e^{-\frac{mw^2}{2k_b T}} \quad (3.23)$$

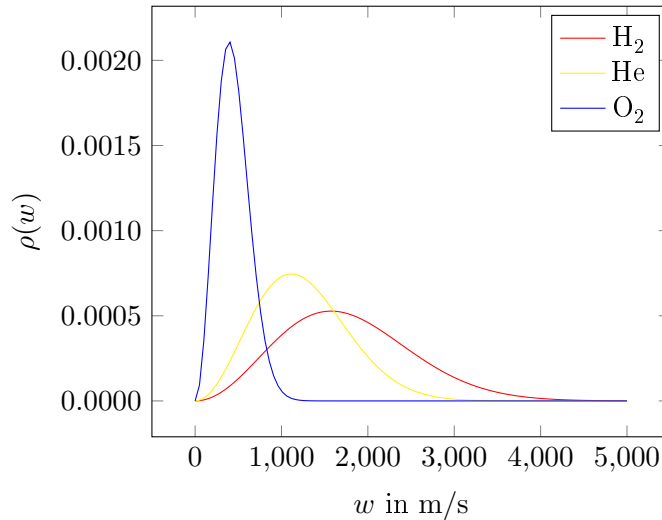
non più gaussiana, e con un valore massimo in corrispondenza di  $w_T = \sqrt{2k_b T/m}$  che aumenta in funzione della temperatura. Si nota da questa che per una temperatura  $T \approx 300K$  con  $m \sim 10^{-23}g$  si ottiene  $w_T \sim 10^5 cm/s$ , che rappresenta di fatto l'ordine di grandezza della velocità del suono.

*Distribuzione di Maxwell-Boltzmann al variare della temperatura*



È una funzione di fondamentale importanza, poiché legando le proprietà microscopiche delle particelle (la loro velocità) alle proprietà macroscopiche del sistema (la temperatura) permette indirettamente la verifica dell'ipotesi atomica dalla quale si è partiti nel par.3.1 per la costruzione del modello: storicamente è stata un passaggio importante sia nella teoria atomica che nel verificare la funzionalità dei modelli statistici.

Lega peraltro la velocità alla massa stessa delle particelle, affermando così che diversi gas -fintantoché sono approssimabili come gas ideali- hanno proprietà diverse anche alla stessa temperatura.

*Distribuzione di Maxwell-Boltzmann al variare delle masse molecolari*

Nella moderna meccanica statistica, questa distribuzione è utilizzabile anche per altri sistemi, fintantoché valgono le condizioni da cui è ricavata. Estrapolando queste condizioni significative, si ha una distribuzione di Maxwell-Boltzmann in qualsiasi sistema composto come nel paragrafo 3.1 (in special modo è necessario che le particelle/sottoparti siano distinguibili ed identiche) per le quali valgono <sup>9</sup>:

1. *Isotropia*. Qui evidentemente verificata per l'assenza di un campo esterno.
2. *Caos molecolare*, ovvero la probabilità degli spostamenti è una distribuzione gaussiana centrata sullo zero. Qui verificata appunto dalla (3.14).
3. *Evoluzione markoviana*, per la quale ad ogni step l'evoluzione dipende solo dalla condizione subito precedente e non dalla storia del sistema. È un'assunzione implicita nell'ipotesi ergodica, che implica di fatto sia questa condizione che quella di caos molecolare.
4. *Sistema infinito e continuo*, poiché la distribuzione è definita su tutto l'asse reale. È soddisfatta in questo caso dall'applicazione del L.C. nel limite termodinamico  $V \rightarrow \infty$  fintantoché  $V/N \rightarrow cost$ .

La (3.22) rappresenta quindi un ottimo esempio di come da un sistema divisibile in molte sottoparti, e che può assumere in maniera "casuale" uno qualsiasi dei microstati possibili, possa emergere con certezza statistica un comportamento non solo misurabile ma soprattutto calcolabile.

---

<sup>9</sup>Da Wikipedia: *Distribuzione di Maxwell-Boltzmann*, sez. *Validità della distribuzione in sistemi reali*

### 3.8 Condizioni di applicabilità e limiti del modello

Nel corso della costruzione si sono poste varie condizioni all'applicabilità del modello, che devono essere soddisfatte affinché le equazioni ricavate siano valide.

La prima tra queste è che il sistema sia effettivamente trattabile come un gas perfetto: in quest'assunzione è implicata la canonicità stessa delle particelle che lo compongono, assumendo che le variazioni di energia delle particelle siano trattabili come urti elastici istantanei.

Come si è ricavato nel paragrafo 3.1 questa condizione è quantificabile tramite le (2.15); usando le relazioni stesse ricavate nel modello possiamo ora mettere in corrispondenza le variabili coinvolte e gli osservabili macroscopici.

Con  $\langle K_{rel} \rangle = \frac{1}{2m} \langle \bar{v}_i - \bar{v}_j \rangle^2$  ed usando la distribuzione (3.22) si ha infatti che  $\langle K_{rel} \rangle \propto T$ ; Usando invece la legge di stato dei gas perfetti otteniamo  $V/N \propto T/P$ . Le due condizioni canoniche stanno quindi stabilendo che

1. *La temperatura dev'esser sufficientemente alta, da far sì che l'agitazione termica impedisca alle particelle di legarsi in molecole, almeno in quantità apprezzabile*

Nel caso contrario abbiamo infatti che il sistema non si trova più in uno stato gassoso, bensì in uno stato liquido per  $K_{rel} \ll |\min W_{intr}|$ , o in una transizione di fase (stato misto gas-liquido) per  $K_{rel} \approx |\min W_{intr}|$ . In questi casi la dinamica sarà diversa da quella di urti elastici, e il sistema dovrà essere descritto altrimenti: uno degli obbiettivi della T.i.S. moderna è proprio quello di ricavare una trattazione generale per le varie fasi della materia, ed in particolare i punti critici delle transizioni di fase

2. *Il gas in analisi dev'essere sufficientemente rarefatto, da far sì che le variazioni seguenti agli urti siano effettivamente trattabili come "casuali"*

Nel caso contrario potrebbero formarsi regioni in cui le particelle tendono a legarsi, o in generale si hanno proprietà diverse da quelle attese se gli urti fossero casuali. È un'assunzione che rende appunto ragionevole l'ipotesi ergodica, per la quale non ci sono "tendenze" nel comportamento e tutti gli stati sono equiprobabili nell'evoluzione

Proseguendo notiamo che tutto il modello si è sviluppato nel limite del continuo discusso nel paragrafo 2.9. La condizione (2.57) è quindi valutabile con la  $\Delta\epsilon \approx \frac{\hbar^2}{2mV^{2/3}}$  ricavata dal principio d'indeterminazione. Vediamo che per  $V \rightarrow \infty$  nel caso del limite termodinamico, dunque di applicazioni quotidiane, la  $\Delta\epsilon \rightarrow 0 \ll k_b T$ . Le due quantità diventano confrontabili solo se  $T \rightarrow 0$ , ma in tal caso già la condizione di canonicità sarebbe compromessa.

Quest'assunzione stabilisce intuitivamente che

*Le variazioni discrete d'energia del sistema sono "non rilevabili e/o trascurabili" rispetto all'ordine di grandezza in cui stiamo osservando le energie coinvolte*

Questa condizione si può effettivamente interpretare come la scelta di descrivere il sistema con gli strumenti della meccanica classica, e trascurare la sua natura quantistica:

si stabilisce infatti che gli effetti dovuti all'indeterminazione di Heisenberg sono irrilevanti rispetto alle misure che ci interessano.

Una condizione usata invece sui conteggi degli stati è quella per la quale il gas non dev'essere degenerare, ovvero dev'esser trascurabile la probabilità che due particelle occupino lo stesso stato  $(\epsilon, g(\epsilon))$ . Mettendo in corrispondenza la (2.34) con le espressioni esplicite di  $g(\epsilon)$  ed  $\hat{n}(\epsilon)$  ricavate, otteniamo un parametro utile a quantificare la "degenerazione" del gas:

$$\eta = \frac{h^3 N}{V(2\pi m k_b T)^{3/2}} \ll 1 \quad (3.24)$$

Questa condizione esprime l'idea che

*Gli stati accessibili alle particelle devono esser molti più di quelli che complessivamente vanno ad occupare*

Sebbene sia una condizione di natura più "tecnica" è nondimeno fondamentale per assicurarsi la consistenza del modello. Vediamo infatti che il parametro  $\eta$  compare direttamente nell'espressione dell'entropia  $S = k_b \ln \left[ \frac{e^{5/2}}{\eta} \right]$ , che assumerà valori negativi nel caso in cui  $\eta \gg 1$ : risulterà  $W_{Boltz} < 1$ , che dovendo conteggiare gli stati possibili non è chiaramente un valore accettabile.

È quindi evidente come la scelta di come conteggiare gli stati, legata a parametri micro e macroscopici, influenzi poi tutte le quantità e relazioni ricavate: l'intero modello si basa sul conteggio di stati, le loro probabilità di essere osservati e le condizioni sotto cui la realizzazione di questo procedimento è effettivamente praticabile.



## Capitolo 4

# Conclusioni

Si è dunque visto come nella costruzione di un modello micro-discreto-statistico sia necessario prendere una serie di accortezze: si tratta di assunzioni matematiche, che rappresentano idee sul comportamento del sistema e sono formalizzate in approssimazioni e condizioni.

Il modello macro-continuo-deterministico a cui ci si vuole ricondurre costituisce una *direzione e guida* a queste assunzioni (com'è chiaro nel discorso sull'ergodicità del sistema): erano già note delle leggi per i fenomeni termodinamici, e l'operazione svolta nel corso di un secolo di Termodinamica Statistica è stata quella di intuire *che strada percorrere* per collegare le due visioni.

La difficoltà reale nella meccanica statistica, in particolare per sistemi fuori dall'equilibrio, sta quindi nell'adozione di una struttura formale adatta a trattare in maniera utile un gran numero di sottoparti ed interazioni tra queste; questa struttura è costituita dalla Teoria degli insiemi statistici nel caso dei sistemi all'equilibrio, mentre per sistemi fuori dall'equilibrio si può tuttalpiù dire che si sono poste basi ragionevoli.

Cercando di estrapolare i nodi centrali di quanto detto, si può pensare che il procedimento con cui si è realizzato il modello statistico della termodinamica è dato fondamentalmente da

1. Una descrizione utile e coerente di tutti i microstati, dunque *l'insieme stati assumibili dalle sottoparti del sistema*
2. Una descrizione utile e coerente di come i microstati evolvono, dunque *l'insieme delle relazioni con cui le sottoparti interagiscono tra loro*
3. Raggruppamenti di microstati categorizzati da proprietà utili a quel che vogliamo osservare, dunque *l'insieme delle quantità attribuibili agli stati del sistema*
4. Definizioni e strumenti matematici al fine di trarre informazioni e previsioni sul sistema, dunque *l'insieme di relazioni tra le quantità attribuibili agli stati del sistema*
5. le condizioni d'applicabilità e approssimazioni che si sono rese necessarie in questo procedimento, dunque *l'insieme degli esperimenti ed osservazioni che possono essere svolte aspettandoci una consistenza con il modello stabilito*

Da queste è più chiaro cosa si possa intendere per "livelli" di descrizione: le leggi (relazioni) con cui interagiscono le sottoparti sono diverse dalle leggi (relazioni) con cui interagiscono le grandezze macroscopiche, e la capacità del modello è quella di mettere in luce come da un lato le seconde emergano dalle prime, dall'altro come le prime siano deducibili dalle seconde.

L'emergenza di queste proprietà macroscopiche è un fenomeno a cui si assiste quotidianamente in molti fenomeni della natura, ma riuscire a descrivere quest'emergenza richiede sia (1) una ottima comprensione dei meccanismi microscopici che (2) una certa abilità matematica nel descrivere le interazioni di un gran numero di quest'ultime.

Nel caso della termodinamica, e nello specifico del gas perfetto la (1) è data conoscenza delle leggi classiche o quantistiche con cui le particelle interagiscono meccanicamente, mentre la (2) è appunto l'argomento della Teoria degli insiemi statistici, della teoria ergodica, nonché di questa tesi.

È dunque importante notare, alla luce di quanto detto, come la strategia usata per realizzare i punti 1-5 di cui sopra può essere un procedimento generale con cui affrontare un sistema complesso: quel che cambia possono essere il tipo di sottoparti, la loro varietà, le loro interazioni o anche il numero di "livelli" di descrizione necessaria. Come detto nelle pagine precedenti la potenza in sé del paradigma micro-discreto-statistico sta nel fatto che i "raggruppamenti" di microstati permettono di focalizzare a nostra scelta quali dettagli ignorare e quali variabili considerare: una volta stabilite le interazioni e "pesi statistici" di ogni raggruppamento di stati il modello è molto versatile nel collegare parametri micro e macroscopici a previsioni probabili, permettendo molta libertà nell'analisi di un fenomeno così come in eventuali applicazioni pratiche

Trovo quindi interessante riflettere su come il procedimento discusso in questa tesi, o se non altro una sua parte, possa essere applicato anche a sistemi ecologici, sistemi biologici, o qualsiasi sistema composto: una cellula può esser pensata come un macrostato probabile che emerge da un sistema di molecole a certe condizioni, ed un organismo può esser pensato come un macrostato probabile che emerge da un sistema di diversi tipi di cellule a certe condizioni.

I limiti in questo caso vengono sia dalla conoscenza di certi sistemi che dalla complessità delle interazioni che la natura ci propone, ma trovo sensato riflettere su quali siano le caratteristiche fondamentali di un modello che possa permettere di descrivere la complessità di tali sistemi.

In quest'ottica, la termodinamica statistica rappresenta non solo un ottimo obiettivo raggiunto dalla scienza, ma anche un riferimento eloquente di come costruire modelli ancora più avanzati per fenomeni ancora più complessi.

# Bibliografia

- [G1] Gallavotti Giovanni *Meccanica statistica classica*; Enciclopedia Italiana delle Scienze Fisiche (febbraio 1986)
- [G2] Gallavotti Giovanni *Insiemi statistici*; Enciclopedia Italiana delle Scienze Fisiche (febbraio 1986)
- [G3] Gallavotti Giovanni *Teoria ergodica*; voce per l'Enciclopedia del Novecento dell'Istituto della Enciclopedia Italiana (dicembre 1986)
- [F] Ferrari Loris *Elementi di Termodinamica Statistica*; dispensa del corso "Fisica della materia" (2016-2017); reperibile su AMS campus, URL: <http://campus.unibo.it/214129/>
- [KH] Kerson Huang, *Introduction to Statistical Physics-second edition*; Chapman and Hall (2010)
- [Ent] Laurence Benguigui *The different paths to entropy*; (settembre 2012) reperibile su ArXive, URL: <https://arxiv.org/abs/1209.2268>
- [J] Edwin Thomson Jaynes *Informational Theory and Statistical Mechanics*; The Physical Review, Vol 106, N°4, 620-630 (15 maggio 1957)
- [Inf] Roger Balian *Information in statistical physics*; Studies in History and Philosophy of Modern Physics (2005); URL: <http://www.mdpi.org/lin/entropy/Balian-2005.pdf>
- [HoC] Fumihiko Ishikawa, Syngge Todo *Localized mode and nonergodicity of a harmonic oscillator chain*; Physical Review E 98, 062140 (2018)
- [SdE] N'andor Sim'anyi *Ergodicity of Hard Spheres in a Box*; Bolyai Institute of Mathematics The University of Szeged Szeged, Aradi V'ertanuk tere 1. H-6720 Hungary (aprile 1998); reperibile su ArXive, URL: [arXiv:math/9703213v1](https://arxiv.org/abs/math/9703213v1)
- [TE] Domokos Szasz *Boltzmann's Ergodic Hypothesis, a Conjecture for Centuries?*; Studia Scientiarum Mathematicarum Hungarica (January 1996); reperibile su ResearchGate, URL: <https://www.researchgate.net/publication/266698979>