

## Distribuzioni Statistiche

### - Definizioni -

#### **Sistema statistico**

Il sistema che vogliamo studiare è un sistema formato da un numero elevato di elementi, detti 'componenti del sistema', tutti uguali tra loro.

Caratterizzeremo le componenti (unicamente) con la loro energia, che supporremo (quasi sempre) quantizzata.

#### **Stato di equilibrio**

Lo definiamo come lo stato del sistema in cui i numeri di occupazione di ogni livello d'energia (cioè il numero di componenti che hanno quell'energia) siano tutti indipendenti dal tempo (o almeno fluttuanti attorno a dei valori medi costanti nel tempo)

#### **Ipotesi di debole interazione**

Supponiamo che le componenti del sistema interagiscano debolmente tra loro, in modo da approssimare l'energia totale del sistema come la somma delle energie delle componenti. Questa interazione deve però comunque esistere perché se non ci fosse interazione tra le componenti e il sistema è isolato (come supporremo spesso), l'energia delle varie componenti non potrebbe mai variare.

#### **Funzione di distribuzione all'equilibrio**

Descrive i numeri di occupazione dei vari stati del sistema, in funzione dell'energia degli stati.

Attenzione a quanto detto nella nota precedente.

Se ogni livello energetico contiene un solo stato, questa definizione va bene, ma se, più in generale, ci sono più stati che hanno la stessa energia, bisogna precisare che la distribuzione all'equilibrio non esprime il numero di componenti che (all'equilibrio) possiedono una certa energia, ma esprime il numero di componenti che (all'equilibrio) si trovano in ognuno degli stati che hanno una certa energia.

#### **Nota sulla degenerazione e la densità in energia**

Il fatto che lo stato delle componenti è caratterizzato solo dalla loro energia è una semplificazione.

Anche se per questo primo approccio la prendiamo per buona, bisogna tener presente che in generale ogni componente del sistema può avere diversi stati tutti con la stessa energia (degenerazione).

Un esempio di questa situazione si può vedere già nella trattazione del gas perfetto (vedi).

Nel caso continuo, cioè nel caso in cui le energie delle componenti formano un continuo, bisogna passare dal concetto di 'degenerazione' del livello energetico al concetto di densità degli stati in energia.

In altre parole anziché dire che per ogni livello energetico potrebbero esserci più stati, diciamo che nell'intervallo di energia  $[E, E+dE]$  potrebbe esserci un numero di stati variabile, che dipende da  $E$ .

#### **• Distribuzioni statistiche (calcolo non-standard)**

### - Distribuzione classica (Maxwell Boltzmann) -

#### **Interazione tra due componenti**

(Schematizziamo l'interazione come un urto tra le componenti)

Queste interazioni sono la causa del cambiamento dei numeri di occupazione, cioè della variazione della popolazione dei livelli energetici.

#### **Velocità di transizione per interazione elementare**

Numero dei processi di interazione che nell'unità di tempo, portano due componenti dagli stati  $i$  e  $j$  agli stati  $k$  e  $l$ . Questa velocità di transizione sarà proporzionale :

alla velocità relativa delle componenti, chiamiamola  $V_{ij}$

al numero di componenti nello stato  $i$  e nello stato  $j$ , chiamiamoli  $N_i$  e  $N_j$  rispettivamente

ad una 'sezione d'urto' relativa al processo di interazione  $ij \rightarrow kl$ , chiamiamola  $T_{ij \rightarrow kl}$

$$R_{ij \rightarrow kl} = V_{ij} N_i N_j T_{ij \rightarrow kl}$$

nota mia: questa velocità di transizione dipende dai numeri di occupazione dei livelli 'di partenza' (e non, per esempio dai numeri di occupazione dei livelli di arrivo, o altro) perché a seconda di quante componenti si trovano in quei due stati (con quelle due energie), è più o meno probabile, e quindi frequente, un processo di interazione  $ij \rightarrow kl$ .

possiamo mettere insieme velocità relativa e sezione d'urto, definendo una velocità di transizione per singola componente, scrivendo quindi

$$R_{ij \rightarrow kl} = N_i N_j T_{ij \rightarrow kl}$$

(velocità di transizione elementare).

Analogamente possiamo definire le velocità di uscita ed ingresso

### Velocità di transizione in uscita

E' la velocità con cui diminuisce il numero di occupazione dello stato  $i$ -esimo :

$$R_{i \text{ USC}} = N_i \sum_{jkl} N_j T_{ij \rightarrow kl}$$

### Velocità di transizione in ingresso

E' la velocità con cui aumenta il numero di occupazione dello stato  $i$ -esimo :

$$R_{i \text{ ING}} = \sum_{jkl} N_k N_l T_{kl \rightarrow ij}$$

Supponendo che i processi di interazione siano invarianti per inversione temporale (cosa vera per tutti i tipi di interazione che ci interessano) allora deve essere

$$T_{ij \rightarrow kl} = T_{kl \rightarrow ij}$$

Siamo interessati allo stato di **equilibrio**, quindi imponiamo che per tutti gli stati siano uguali le velocità di transizione in ingresso ed in uscita :

$$\forall i, R_{i \text{ USC}} = R_{i \text{ ING}}$$

$$\forall i, N_i \sum_{jkl} N_j T_{ij \rightarrow kl} = \sum_{jkl} N_k N_l T_{kl \rightarrow ij}$$

### Ipotesi del bilancio dettagliato

Introduciamo l'ipotesi semplificativa che, presa la coppia di stati 'di partenza'  $i$  e  $j$ , e la coppia di stati 'di arrivo'  $k$  e  $l$ , valga anche

$$N_i N_j T_{ij \rightarrow kl} = N_k N_l T_{kl \rightarrow ij}$$

in altre parole ipotizziamo che l'ultima equaglianza tra sommatorie sia soddisfatta perché le somme sono uguali termine a termine.

Allora, mettendo insieme questa equazione con l'uguaglianza tra le velocità di transizione per singola componente  $T_{ij \rightarrow kl} = T_{kl \rightarrow ij}$  si ha, all'equilibrio

$$N_i N_j = N_k N_l$$

Ricapitolando, questo risultato ci dice che : date due componenti interagenti, il prodotto tra i numeri di occupazione dei due stati di partenza (cioè prima dell'interazione) è uguale al prodotto tra i numeri di occupazione dei due stati di arrivo (cioè dopo l'interazione).

nota : qui stiamo supponendo che il tipo di interazione sia a due componenti. Per quello che ci serve, va bene anche un'ipotesi di interazione a tre o più componenti.

Passando ai logaritmi i prodotti diventano somme :

$$\ln(N_i N_j) = \ln(N_k N_l)$$

$$\ln N_i + \ln N_j = \ln N_k + \ln N_l \quad (1)$$

### **Ipotesi di conservazione dell'energia**

Se supponiamo che l'energia si conserva in ogni interazione (urto perfettamente elastico) deve valere anche

$$E_i + E_j = E_k + E_l \quad (2).$$

A questo punto finalmente possiamo trovare una relazione tra l'energia e il numero di occupazione di ogni stato, imponendo che valga (1) e (2).

La relazione più semplice è la relazione di proporzionalità tra l'energia e il logaritmo del numero di occupazione di ogni stato :

$$\forall i, C \ln N_i = E_i.$$

Passando agli esponenziali si ha

$$N_i = e^{-C} e^{E_i}$$

$$N_i = e^{E_i}.$$

infine, includendo in  $\Omega$  il volume, possiamo passare dal ‘numero di occupazione per unità di volume’  $N_i$  al ‘numero di occupazione’  $n_i$ :

$$n_i = e^{-\beta E_i}$$

(distribuzione classica o di Maxwell - Boltzmann)

che è la **funzione di distribuzione all’equilibrio per sistemi classici**, o distribuzione di **Maxwell-Boltzmann**.

Ricapitolando, questa formula esprime, per ciascuno stato del sistema, il numero di componenti che all’equilibrio stanno in quello stato, in funzione dell’energia di quello stato.

In altre parole, questa relazione esprime la distribuzione delle componenti nei vari stati del sistema, e ci dice che questa distribuzione dipende dall’energia dei vari stati.

Attenzione alla distinzione tra ‘stato del sistema’ e ‘livello energetico’ del sistema. Potrebbero esserci in generale più stati con la stessa energia.

Questa relazione è molto importante. Questo appena visto è un ‘metodo veloce’ per ricavarla.

In seguito vedremo un altro modo, più rigoroso, per ricavarla, che consiste nell’andare a considerare le varie distribuzioni, i vari stati microscopici corrispondenti ad una certa  $E$  totale, e di andare a prendere, per quello di equilibrio, quello più probabile.

### - Relazione tra parametri macroscopici e microscopici

Abbiamo dunque trovato quello che cercavamo, e cioè la funzione di distribuzione delle componenti del sistema nei vari stati (energetici) disponibili.

Questa funzione di distribuzione (che per sistemi classici è la distribuzione di Maxwell - Boltzmann) descrive lo stato microscopico (in particolare lo stato di equilibrio) del sistema (almeno nel ‘microcanonico’, controllare), quando siano specificati i due parametri  $\beta$  e  $\Omega$ .

Lo stato macroscopico è descritto fissando il numero totale di particelle  $N$ , e l’energia totale del sistema  $E$ .

Vogliamo dunque trovare delle relazioni tra i parametri macroscopici e quelli microscopici.

Lo possiamo fare tramite le seguenti due condizioni che esprimono due leggi di conservazione : della massa, e dell’energia :

$$\begin{cases} \sum_i N_i = N \\ \sum_i E_i N_i = E \end{cases}$$

e cioè

$$\begin{cases} \sum_i e^{-\beta E_i} = N \\ \sum_i E_i e^{-\beta E_i} = E \end{cases}$$

Dalla prima (che è una sorta di condizione di normalizzazione) otteniamo la seguente espressione di  $\langle E \rangle$  (che quindi può essere vista come una costante di normalizzazione) :

$$\sum_i e^{-\beta E_i} = N$$

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_i E_i e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}} \quad (\text{espressione di } \langle E \rangle)$$

La sommatoria che compare al denominatore si chiama **funzione di partizione**.

Per ricavare  $\langle E \rangle$  dobbiamo fare l'ipotesi che i livelli energetici delle singole componenti (abbiamo ipotizzato che l'energia sia quantizzata) siano equispaziati e molto fitti.

Notiamo che se i livelli non fossero equispaziati dovremmo aggiungere una densità degli stati, funzione dell'energia. Questa considerazione è analoga a quella fatta sulla degenerazione nella nota all'inizio di questo documento. Un esempio di sistema in cui i livelli non sono equispaziati, e quindi bisogna tenere conto della densità degli stati è il gas perfetto (vedi).

Fatte queste precisazioni possiamo esprimere le due leggi di conservazione con degli integrali :

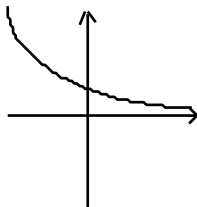
$$\int_0^{\infty} e^{-\beta E} dE = N$$

$$\int_0^{\infty} E e^{-\beta E} dE = \langle E \rangle$$

Notiamo che l'intervallo di integrazione deve prendere tutte le energie.

(?) perché le energie negative no? credo, alla luce di quanto visto quando si confronta l'energia media per particella di un gas perfetto con il calore specifico a volume costante (vedi file sul gas perfetto) che il motivo sia che lo zero dell'energia si mette per temperatura pari allo zero assoluto).

**Segno di  $\beta$**  : se l'energia del sistema non è limitata, affinché gli integrali siano finiti, la costante  $\beta$  deve essere negativa, in modo che l'esponenziale si annulli a  $+\infty$  :



Se l'energia del sistema fosse limitata superiormente, nulla si può dire sul segno di  $\beta$ .

**nota** : questo integrale è fatto supponendo che ogni 'livello energetico' 'contenga' un solo stato, cioè che ogni stato ha una differente energia. Questo non è in generale vero. Per un contro-esempio si veda il caso del gas perfetto, per trattare il quale occorre anche calcolare la 'degenerazione', ossia quanti stati ci sono per ogni livello energetico, o meglio quanti stati hanno un'energia compresa tra  $E$  e  $E+dE$  (vedi).

Calcoliamo gli integrali :

$$\int_0^{\infty} e^{-E_i} dE_i = \left[ -e^{-E_i} \right]_0^{\infty} = - (0 - 1) = 1$$

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} E_i e^{-E_i} dE_i &= \left\{ \left[ E_i \frac{e^{-E_i}}{-1} \right]_0^{\infty} - \int_0^{\infty} \frac{e^{-E_i}}{-1} dE_i \right\} = \left\{ (0 - 0) - \left[ \frac{1}{-1} e^{-E_i} \right]_0^{\infty} \right\} = \\ &= - \left( 0 - \frac{1}{-1} \right) = \frac{1}{2} \end{aligned}$$

quindi

$$\boxed{\begin{cases} N = \dots \\ E = \frac{1}{2} \end{cases}}$$

Queste due equazioni esprimono dunque la relazione tra i parametri macroscopici e quelli microscopici.

**- Significato fisico di**

Utilizzando la prima nella seconda si ha

$$E = \frac{1}{2} N = \frac{N}{2}$$

da cui

$$= \frac{N}{2}$$

Da questa relazione si ha anche

$$\frac{1}{2} = \frac{E}{N} = \langle E_i \rangle \quad (\text{energia media per componente}).$$

Poniamo

$$-\frac{1}{T} \equiv K_B \quad (\text{temperatura})$$

e convinciamoci che questa posizione ha senso, dimostrando che questa quantità soddisfa il principio zero della termodinamica.

Consideriamo due sistemi **a** e **b**, dapprima isolati :

$$N_a = \sum_i^a e^{-\beta E_i^a} \quad N_b = \sum_i^b e^{-\beta E_i^b}$$

$$E_a = \sum_i^a E_i^a e^{-\beta E_i^a} \quad E_b = \sum_i^b E_i^b e^{-\beta E_i^b}$$

Mettiamo i sistemi a contatto. All'equilibrio

$$N_{a+b} = \sum_i e^{-\beta E_i} = N_a + N_b$$

$$E_{a+b} = \sum_i E_i e^{-\beta E_i} = E_a + E_b$$

D'altra parte deve essere

$$-\beta = \frac{N_a}{E_a} \quad ; \quad -\beta = \frac{N_b}{E_b}$$

e, considerando il sistema complessivo all'equilibrio, deve essere anche

$$-\beta = \frac{N_{a+b}}{E_{a+b}} = \frac{N_a + N_b}{E_a + E_b}.$$

Allora,

[...]

### - Espressione definitiva della distribuzione di Maxwell - Boltzmann

Possiamo utilizzare le espressioni trovate in precedenza per  $\beta$  (vedi) e appena adesso per  $-\beta$  (inverso della temperatura), per riscrivere la distribuzione di Maxwell - Boltzmann.

Otteniamo così una formula che secondo me è un po' ibrida, perché contiene sia quantità macroscopiche (l'energia di singolo stato) che quantità macroscopiche (temperatura), ma è sicuramente più espressiva.

A partire da

$$N_i = e^{-\beta E_i}$$

sostituendo abbiamo

$$N_i = \frac{N e^{-\frac{E_i}{KT}}}{\sum_i e^{-\frac{E_i}{KT}}}$$

Se poi dividiamo tutto per il numero totale di componenti del sistema  $N$ , abbiamo la distribuzione che esprime la frazione di componenti in ogni stato :

$$n_i = \frac{e^{-\frac{E_i}{KT}}}{\sum_i e^{-\frac{E_i}{KT}}}$$

(espressione definitiva della distribuzione di Maxwell-Boltzmann)

### - Distribuzioni quantistiche -

Fin'ora abbiamo studiato un sistema classico.

Se consideriamo un sistema quantistico, dobbiamo apportare alcune modifiche.

Ciò che cambia è che non possiamo più supporre che la velocità di transizione dipende solo dal numero di occupazione degli stati 'di provenienza'.

E' immediato convincersene per i fermioni, a causa del principio di Pauli, poiché se lo stato 'di arrivo' è occupato, non ci può essere transizione. Quindi i numeri di occupazione saranno solo 0 o 1.

Osserviamo che in realtà i numeri di occupazione sono da considerarsi *valori medi* (sul volume e nel tempo(?)), e ciò dà senso a numeri di occupazione non interi.

Per i fermioni i numeri di occupazione avranno dunque un valore compreso tra 0 e 1.

Se un certo stato 'di arrivo' ha un certo numero di occupazione (che è  $0 < n < 1$ ), la probabilità che il processo avvenga è il complemento ad 1 di tale quantità, e quindi la velocità di transizione per i **fermioni** è

$$R_{ij \rightarrow kl} = T_{ij \rightarrow kl} n_i n_j (1 - n_k) (1 - n_l)$$

La velocità di transizione per i **bosoni** è invece

$$R_{ij \rightarrow kl} = T_{ij \rightarrow kl} n_i n_j (1 + n_k) (1 + n_l)$$

infatti [...] (vedi modello di Einstein per i bosoni, sennò non si capisce. In particolare vedi processi spontanei e processi indotti)[...]

Vediamo che conseguenze ha ciò sulla distribuzione di equilibrio.

Si tratta di rifare un ragionamento fatto in precedenza.

La velocità di transizione in uscita da un certo stato  $i$  sarà:



$$R_{i\text{ USC}} = n_i \sum_{jkl} T_{ij \rightarrow kl} n_j (1 - n_k) (1 - n_l)$$

e la velocità di transizione in ingresso nello stato  $i$  sarà:

$$R_{i\text{ ING}} = (1 - n_i) \sum_{jkl} T_{ij \rightarrow kl} n_k n_l (1 - n_j)$$

Siamo interessati allo stato di equilibrio, quindi imponiamo che per tutti gli stati siano uguali le velocità di transizione in ingresso ed in uscita :

$$\forall i, R_{i\text{ USC}} = R_{i\text{ ING}}$$

$$\forall i, n_i \sum_{jkl} T_{ij \rightarrow kl} n_j (1 - n_k) (1 - n_l) = (1 - n_i) \sum_{jkl} T_{ij \rightarrow kl} n_k n_l (1 - n_j).$$

Introducendo l'ipotesi del bilancio dettagliato l'uguaglianza diventa termine a termine :

$$T_{ij \rightarrow kl} n_i n_j (1 - n_k) (1 - n_l) = T_{ij \rightarrow kl} n_k n_l (1 - n_i) (1 - n_j)$$

Infine, supponendo l'invarianza per inversione temporale si ha  $T_{ij \rightarrow kl} = T_{kl \rightarrow ij}$  e, mettendo insieme si ha, all'equilibrio

$$n_i n_j (1 - n_k) (1 - n_l) = n_k n_l (1 - n_i) (1 - n_j)$$

$$\frac{n_i}{1 - n_i} \frac{n_j}{1 - n_j} = \frac{n_k}{1 - n_k} \frac{n_l}{1 - n_l}.$$

Passando ai logaritmi

$$\ln \frac{n_i}{1 - n_i} + \ln \frac{n_j}{1 - n_j} = \ln \frac{n_k}{1 - n_k} + \ln \frac{n_l}{1 - n_l}.$$

Ora vogliamo trovare una relazione tra numero di occupazione e energia di ogni stato che soddisfi quest'ultima equazione, insieme alla conservazione dell'energia per ogni singola interazione, che è

$$E_i + E_j = E_k + E_l.$$

La relazione più semplice è quella di proporzionalità 'termine a termine':

$$C \ln \frac{n_i}{1 - n_i} = E_i$$

e, passando agli esponenziali

$$\frac{n_i}{1 \mp n_i} = e^{E_i}$$

$$n_i = e^{E_i \mp n_i} e^{E_i}$$

$$n_i (1 \pm e^{E_i}) = e^{E_i}$$

$$n_i = \frac{e^{E_i}}{1 \pm e^{E_i}}$$

Ora, posto

$$= e^{-\mu}$$

si ha

$$n_i = \frac{e^{-\mu} e^{E_i}}{1 \pm e^{-\mu} e^{E_i}} = \frac{e^{(E_i-\mu)}}{1 \pm e^{(E_i-\mu)}} = \frac{e^{(E_i-\mu)} e^{(\mu-E_i)}}{e^{(\mu-E_i)} \pm e^{(E_i-\mu)} e^{(\mu-E_i)}} = \frac{1}{e^{(\mu-E_i)} \pm 1}$$

$$n_i = \frac{1}{e^{(E_i-\mu)/kT} \pm 1}$$

(distribuzione all'equilibrio per sistemi quantistici)

Questa formula descrive dunque la **distribuzione all'equilibrio per sistemi quantistici**. Il '+' vale per i fermioni e dà la distribuzione di **Fermi-Dirac**, e il '-' vale per i bosoni e dà la distribuzione di **Bose-Einstein**.

[...] (commenti sul significato di  $\mu$ . Per i fermioni  $\mu$  = energia di Fermi: massima energia occupata dai fermioni quando il sistema sta allo zero assoluto. Infatti facendo il limite per  $T \rightarrow 0$ , se sto sopra a  $\mu$  l'esponenziale è negativo e  $n$  tende a zero...tutti gli stati con energia minore di  $\mu$  l'occupazione è 1, per gli altri è 0) [...]

• **Distribuzione particelle classiche (calcolo standard)** •

(B805)

Abbiamo detto in precedenza che il modo con cui abbiamo ricavato le distribuzioni all'equilibrio era il più diretto, ma non l'unico. Vediamo ora un modo alternativo di ricavare le distribuzioni all'equilibrio.

Ora vogliamo riottenere gli stessi risultati con un altro approccio (che è più tradizionale).

Definizioni :

Microstato = stato del sistema, descritto specificando lo stato (in particolare il livello energetico) di ogni componente.

Stato macroscopico o macrostato = stato descritto specificando alcune (due) grandezze macroscopiche, come

energia totale e # di particelle.

Cominciamo col pensare ad un sistema classico.

Abbiamo quindi un sistema di particelle identiche ma distinguibili!

Uno stato macroscopico, cioè uno stato del sistema, è caratterizzato dal numero totale di particelle e dall'energia totale.

Se abbiamo a che fare con particelle classiche, che sono distinguibili, ad uno stato macroscopico corrispondono diversi microstati!

Postuliamo che la distribuzione all'equilibrio è quella con la massima probabilità.

Dobbiamo dunque attribuire a ciascun microstato una certa probabilità.

Per fare questo dobbiamo introdurre la seguente ipotesi :

Tutti i microstati corrispondenti alla stessa energia totale sono equiprobabili.

In realtà quest'ipotesi è falsa!

In realtà non è vero che l'equilibrio sia caratterizzato dalla sola specificazione dell'energia. Esistono degli ulteriori vincoli, altre leggi di conservazione, che fanno sì che alcuni (micro)stati, con la stessa energia totale, non siano permessi, o comunque siano meno probabili.

Per fare un esempio, se vogliamo tener conto della conservazione della quantità di moto, non posso considerare sullo stesso piano, cioè equiprobabili, degli stati in cui il centro di massa è in quiete o è in moto. Pensiamo per esempio ad un gas (perfetto) all'equilibrio termodinamico. Sebbene l'energia totale sia la stessa, è molto improbabile che tutte le molecole si mettano d'accordo spostandosi tutte in una stessa direzione, e spostando così il centro di massa del sistema! ((?))c'entra la conservazione della quantità di moto, ma non ho capito come interviene).

Comunque questi stati "non probabili" sono pochi; sono in numero così ridotto che se li consideriamo equiprobabili agli altri facciamo un errore trascurabile.

Inoltre c'è un altro aspetto: i vari valori delle probabilità dei vari stati sono molto piccati attorno al valore massimo. Quindi, se considero solo gli stati con il massimo valore della probabilità, pratamente li prendo tutti.

Vogliamo dunque definire la probabilità di ciascun microstato (vedremo che questa probabilità, all'equilibrio, coincide con l'entropia).

Ogni microstato è specificato dicendo quante componenti (particelle) stanno nel livello energetico 1, quante nel livello 2, etc.

Per avere la probabilità di un microstato, nell'ipotesi di equiprobabilità fatta prima, basta contare il numero di modi in cui posso realizzare il microstato.

Per passare dal numero di modi alla probabilità, basta aggiungere una costante moltiplicativa che normalizza all'unità la somma di tutte le probabilità (la probabilità di avere uno qualunque degli stati è 1!)

Allora, supponiamo che il numero totale delle componenti sia  $N$ , e che ci sia un certo numero  $n$  di livelli occupati, con certi numeri di occupazione:  $N_1, N_2, \dots, N_n$ .

Immaginiamo il processo di riempimento.

Primo livello

Ho  $N$  modi per scegliere la prima componente nel primo livello,  $(N-1)$  modi per scegliere la seconda e ...  $(N-N_1+1)$  modi per scegliere l' $N_1$ -esima e ultima componente del primo livello.

In totale, i modi per riempire il primo livello sembrerebbero essere

$$N(N-1)(N-2)\dots(N-N_1+1) = \frac{N(N-1)(N-2)\dots 1}{(N-N_1)(N-N_1-1)\dots 1} = \frac{N!}{(N-N_1)!}$$

(quest'uguaglianza sta solo dicendo che il prodotto degli ultimi  $N_1+1$  numeri (da quello subito dopo  $N-N_1$  fino a

$N$ ), la si può scrivere come il rapporto tra il prodotto di tutti i numeri da 1 a  $N$ , fratto il prodotto tra i primi (cioè quelli che non vogliamo, si semplificano).

Ricordiamo però che le particelle classiche sono identiche ma distinguibili.

Dunque nel contare i modi possibili di ‘costruire’ il microstato abbiamo contato, come due diversi modi, il caso in cui mettevamo *prima* la particella ‘a’ e *poi* la particella ‘b’ e il caso in cui mettevamo *prima* la particella ‘b’ e *poi* la particella ‘a’. In realtà non dobbiamo considerarli come due modi distinti, perché ai fini dell’energia conta solo che le due particelle stanno nel primo livello. Abbiamo cioè sovrastimato la probabilità. Dividiamo dunque per il numero di modi in cui possiamo ordinare le  $N_1$  particelle. Tale numero (numero di permutazioni di  $N_1$  oggetti) è  $N_1!$ .

Allora la nostra probabilità è

$$\frac{N!}{(N - N_1)! N_1!}$$

che poi è il coefficiente binomiale  $\binom{N}{N_1}$ : numero di combinazioni semplici di  $N$  oggetti di classe  $N_1$ , vedi manabile pag104.

### Secondo livello

Ripetiamo il discorso fatto per il primo livello.

Ho  $(N - N_1)$  modi per scegliere la prima componente nel primo livello,  $(N - N_1 - 1)$  modi per scegliere la seconda e ...  $(N - N_1 - N_2 + 1)$  modi per scegliere l’ $N_2$ -esima e ultima componente del secondo livello. In totale, i modi per riempire il secondo livello sono

$$\begin{aligned} & (N - N_1)(N - N_1 - 1)(N - N_1 - 2) \dots (N - N_1 - N_2 + 1) = \\ & = \frac{(N - N_1)(N - N_1 - 1)(N - N_1 - 2) \dots 1}{(N - N_1 - N_2)(N - N_1 - N_2 - 1) \dots 1} = \frac{(N - N_1)!}{(N - N_1 - N_2)!} \end{aligned}$$

Dividiamo dunque per il numero di modi in cui possiamo ordinare le  $N_2$  particelle (vedi sopra):

$$\frac{(N - N_1)!}{(N - N_1 - N_2)! N_2!}$$

### Terzo livello

Sarà analogamente:

$$\frac{(N - N_1 - N_2)!}{(N - N_1 - N_2 - N_3)! N_3!}$$

### K-esimo livello

$$\frac{\binom{N - \sum_{i=1}^{k-1} N_i}{k-1}}{\binom{N - \sum_{i=1}^{k-1} N_i - N_k}{k-1} N_k!}$$

Arrivati all'ultimo livello occupato, l'n-esimo, ricordando che  $0!=1$  si ha:

$$\frac{\binom{N - \sum_{i=1}^{n-1} N_i}{n-1}}{\binom{N - \sum_{i=1}^n N_i}{n-1} N_k!} = \frac{\binom{N - \sum_{i=1}^{n-1} N_i}{n-1}}{(N - N_k)! N_k!} = \frac{\binom{N - \sum_{i=1}^{n-1} N_i}{n-1}}{0! N_k!} = \frac{\binom{N - \sum_{i=1}^{n-1} N_i}{n-1}}{N_k!}$$

Se scriviamo questa espressione per i livelli successivi, poiché i numeri di occupazione successivi sono tutti nulli e usando  $0!=1$ , otteniamo tutti 1.

Concludendo, il numero complessivo di modi di riempimento di tutti i livelli (che è proporzionale alla **probabilità di un certo microstato**) è il prodotto di questi modi (di riempimento) dei vari livelli :

$$\frac{N!}{(N - N_1)! N_1!} \cdot \frac{(N - N_1)!}{(N - N_1 - N_2)! N_2!} \cdot \frac{(N - N_1 - N_2)!}{(N - N_1 - N_2 - N_3)! N_3!} \cdots \frac{\binom{N - \sum_{i=1}^{k-1} N_i}{k-1}}{\binom{N - \sum_{i=1}^{k-1} N_i - N_k}{k-1} N_k!} \cdots$$

$$\cdots \frac{\binom{N - \sum_{i=1}^{k-2} N_i}{k-2}}{\binom{N - \sum_{i=1}^{n-2} N_i - N_{n-1}}{n-2} N_{n-1}!} \cdot \frac{\binom{N - \sum_{i=1}^{n-1} N_i}{n-1}}{N_n!} \cdot 1 \cdot 1 \cdots$$

il numeratore della seconda frazione si semplifica con il primo fattore del denominatore della prima frazione, e così via.

Rimane :

$$W = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_n!} = N! \prod_i^{\text{occupati}} \frac{1}{N_i!}$$

(questa quantità è pari al numero di permutazioni con ripetizione di  $N$  oggetti tra cui  $N_1$  sono uguali tra loro,  $N_2$  sono uguali tra loro, etc..)

Questa quantità è proporzionale alla probabilità, a meno di una costante di normalizzazione.

La normalizzazione consiste nel richiedere che la probabilità che si abbia uno qualunque di tutti i possibili microstati sia l'unità.

Per "tutti i possibili microstati" si intende tutti i possibili microstati che si ottengono facendo variare i numeri di occupazione, ferme restando le due costanti che caratterizzano l'equilibrio, e cioè il numero totale di particelle e

l'energia totale.

Attualmente, senza normalizzare, questa probabilità complessiva non è l'unità. Infatti è la somma delle probabilità di ciascun microstato, sommate su tutte le possibili scelte dei numeri di occupazione, con il vincolo che

$\sum_{i=1}^n N_i E_i = E$ , e la sua espressione è

$$\sum_{\{N_1 \dots N_n\}} W = \sum_{\{N_1 \dots N_n\}} N! \prod_i \frac{1}{N_i!}.$$

occupati

[...]

La costante di normalizzazione è dunque il numero di modi in cui si può ottenere l'energia totale del sistema, cioè quanti sono i modi in cui posso suddividere le  $N$  particelle nei vari livelli energetici, ottenendo la stessa energia totale. In altre parole, poiché l'energia totale del sistema è

$$E = \sum_{i=1}^n N_i E_i$$

devo chiedermi in quanti modi posso scegliere i numeri  $N_1, N_2$ , etc. in modo che sia verificata questa relazione.

In realtà potremo lavorare con  $W$ , rinunciando alla normalizzazione (perché noi vogliamo solo trovare la massima probabilità).

### Massima probabilità

Ultima considerazione; poiché vogliamo trovare il massimo di  $W$ , dimostriamo che il massimo di una funzione coincide col massimo del logaritmo della funzione.

Data  $f(x)$ , per trovare un massimo imponiamo che si annulli la derivata prima:

$$\frac{\partial f(x)}{\partial x}.$$

Per trovare il massimo di  $\log f(x)$  impongo che si annulli la quantità

$$\frac{\partial \log f(x)}{\partial x} = \frac{1}{f(x)} \frac{\partial f(x)}{\partial x}.$$

Ma questa quantità si annulla o quando si annulla la derivata prima, o quando la funzione diverge. Poiché nel nostro caso  $W$  è una quantità finita (se lo è il numero di particelle) allora le due cose coincidono.

[...]

Ricapitolando, abbiamo ricavato le funzioni di distribuzione di Maxwell-Boltzmann, di Fermi-Dirac e di Bose-Einstein, cioè l'espressione del numero di occupazione dei vari livelli energetici all'equilibrio termodinamico in

funzione dei due parametri macroscopici  $\beta$  e  $\mu$ , rispettivamente per sistemi classici, sistemi di fermioni e sistemi di bosoni.

Abbiamo ricavato dapprima queste funzioni di distribuzione con un veloce ragionamento.

Abbiamo poi deciso di ricalcolare queste funzioni di distribuzione con un metodo più tradizionale, che consiste nel postulare che il microstato di equilibrio è quello con la massima probabilità.

Abbiamo cominciato col cercare un'espressione della probabilità di un certo microstato per un sistema classico.

Siamo arrivati alla quantità

$$W = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_n!} = N! \prod_i \frac{1}{N_i!}$$

occupati

che abbiamo dimostrato essere proporzionale alla probabilità del microstato.

Avevamo concluso che trovare la massima probabilità del generico microstato, nel caso di un sistema classico, significa annullare la derivata prima di questa quantità.

Si tratta di un problema di estremo vincolato, in quanto dobbiamo imporre che le costanti che caratterizzano il sistema, numero totale di particelle ed energia totale, non cambino:

$$\sum_{i=1}^n N_i = N \quad \text{numero totale}$$

$$\sum_{i=1}^n N_i E_i = E \quad \text{energia totale}$$

Ma trovare il massimo di quell'espressione non è banale, soprattutto per la presenza dei fattoriali. Cerchiamo quindi di semplificarci il compito.

Abbiamo dimostrato che trovare il massimo di  $W$  è equivalente a trovare il massimo di  $\log W$ :

$$\begin{aligned} \log W &= \log \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_n!} = \log N! - \log (N_1! N_2! \dots N_n!) = \\ &= \log N! - \sum_i \log N_i! \end{aligned}$$

Ora si tratta di trovare una forma più semplice per il logaritmo del fattoriale.

### Formula di Stirling

(si tratta di un'approssimazione!)

[...]

vedi Bowler per la dimostrazione

[...]

$$\log N! \approx N \log N - N.$$

[...]

Torniamo dunque al problema di estremo condizionato, e affrontiamolo col metodo dei moltiplicatori di Lagrange.

[...]

tenendo anche conto dell'eventuale degenerazione dei livelli energetici, detta  $g_i$  la molteplicità della degenerazione dell' $i$ -esimo livello, riotteniamo l'espressione della funzione di distribuzione di Maxwell-Boltzmann

$$\frac{N_i}{g_i} = e^{-\beta E_i}$$

Applichiamo ora il metodo 'della massima probabilità anche ai sistemi quantistici di fermioni e di bosoni.

[...]

funzione di distribuzione di Fermi-Dirac

$$N_i = \frac{g_i}{e^{(\mu - E_i)/kT} + 1}$$

[...]

funzione di distribuzione di Bose-Einstein

$$N_i = \frac{g_i}{e^{(\mu - E_i)/kT} - 1} .$$

(A 088)

**Analisi critica**

che succede se cambiamo di poco i numeri di occupazione?

[...]