



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI MILANO  
DIPARTIMENTO DI FISICA “Aldo Pontremoli”

# L'equazione di Boltzmann

## Termodinamica - Corso B

*Stefano Olivares*

*Quantum Technology Lab  
Dipartimento di Fisica “Aldo Pontremoli”  
Università degli Studi di Milano, Italy*

[stefano.olivares@unimi.it](mailto:stefano.olivares@unimi.it)  
<http://users.unimi.it/aqm>



Scienze e Tecnologie  
Termodinamica

<https://solivarest.ariel.ctu.unimi.it>



**Termodinamica – a.a. 2019-2020**

# Probabilità e disordine

Il **primo principio** è legato alla **conservazione dell'energia**.

Studiando l'energia media dei **costituenti microscopici** abbiamo dato una interpretazione dei **parametri termodinamici macroscopici**.

Il **secondo principio** è legato invece all'**evoluzione** dei sistemi isolati (compatibile con una data energia fissata).

Un sistema isolato evolve verso una configurazione in cui l'**entropia è massima**.

È possibile dare una **interpretazione statistica** del secondo principio:

*a parità di energia, ogni sistema tende a raggiungere **spontaneamente** quella **configurazione** cui corrisponde il **massimo disordine**.*



# Probabilità e disordine

Ordine e disordine:



Di solito con “ordine” si intende una **configurazione eccezionale, poco probabile...**

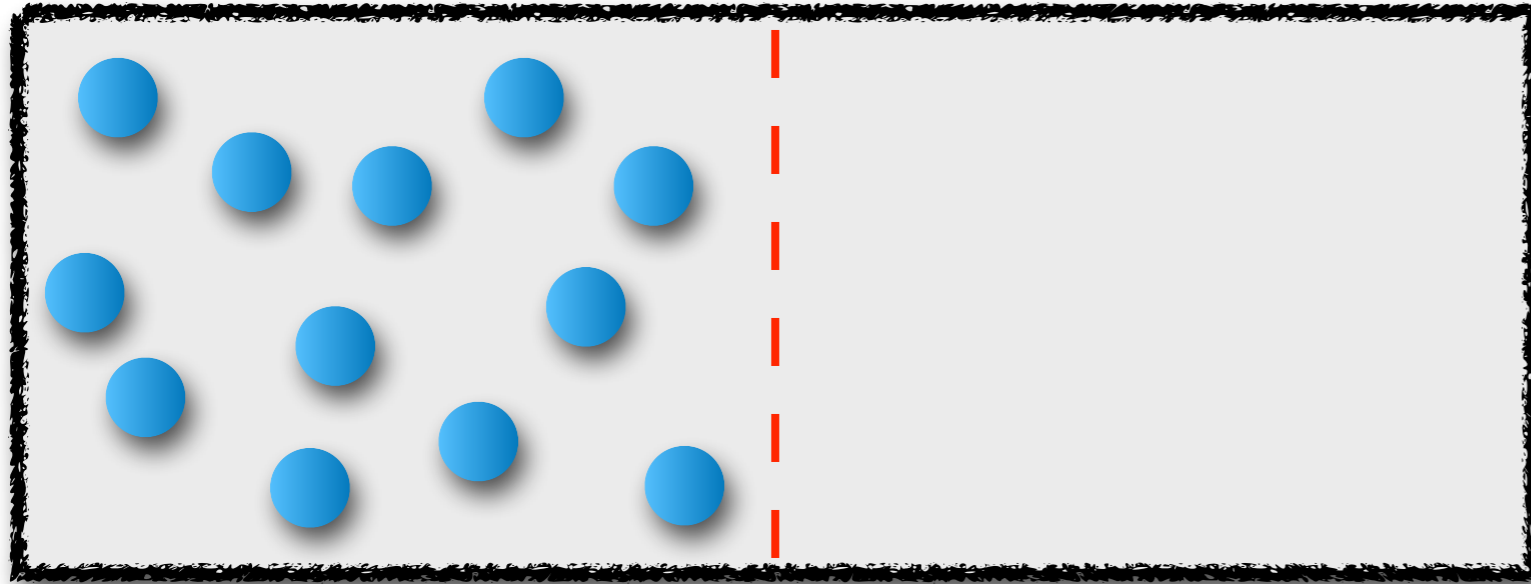
Per un mazzo di 52 carte:

$$52! \approx 10^{68}$$

e noi chiamiamo “ordinata” solo una di queste...



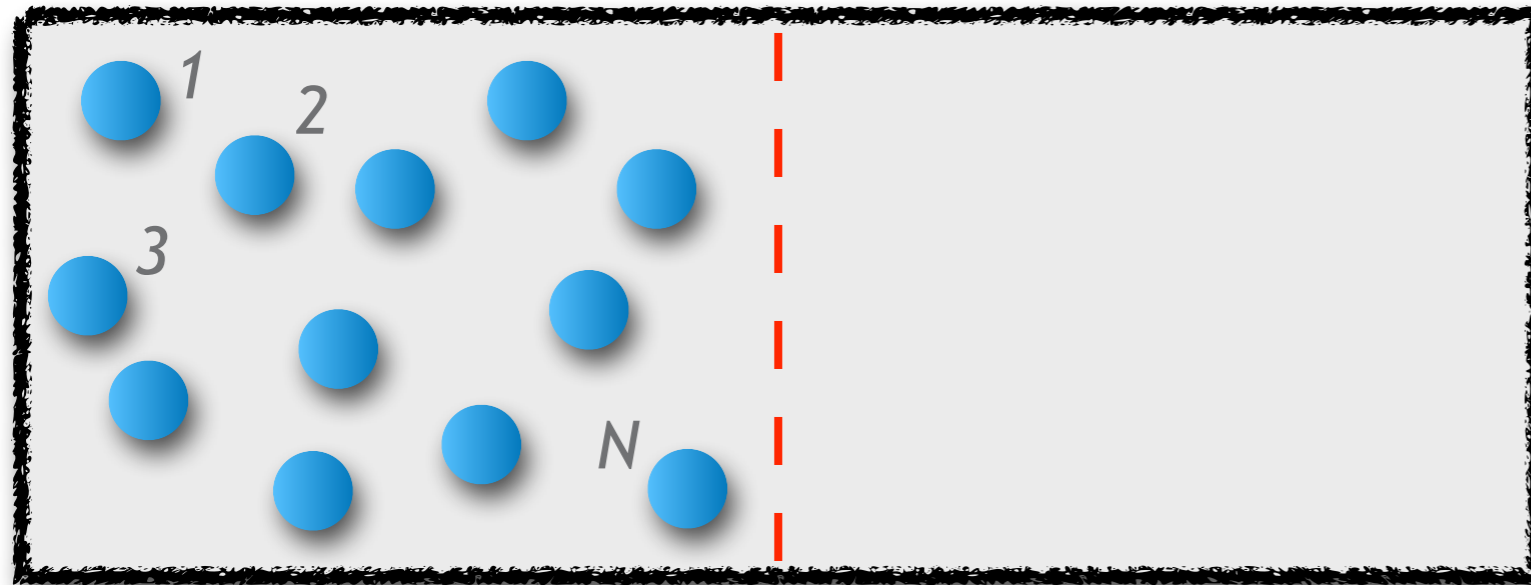
# Palline e gas (espansione libera di Joule)



La **configurazione** con **tutte** le palline (molecole) **in una metà** della scatola si può realizzare in **un solo modo**.



# Palline e gas (espansione libera di Joule)

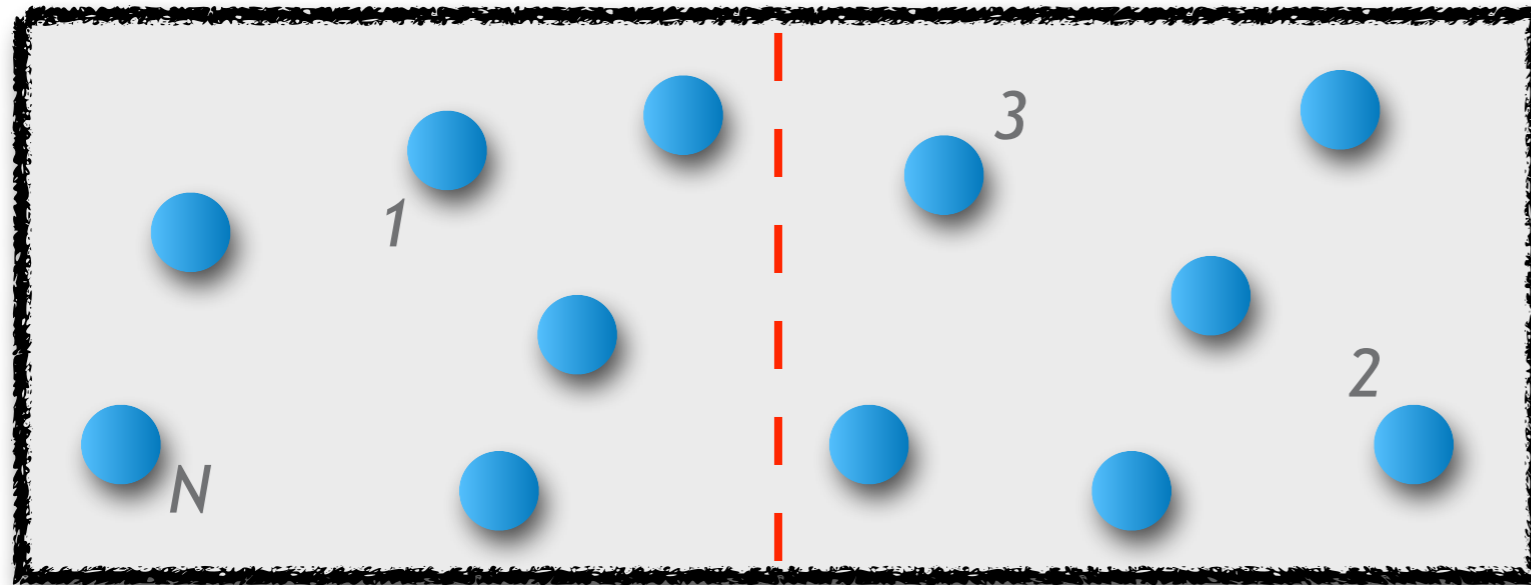


$N$  molecole

0 molecole

La **configurazione** con **tutte** le palline (molecole) **in una metà** della scatola si può realizzare in **un solo modo**.

# Palline e gas (espansione libera di Joule)

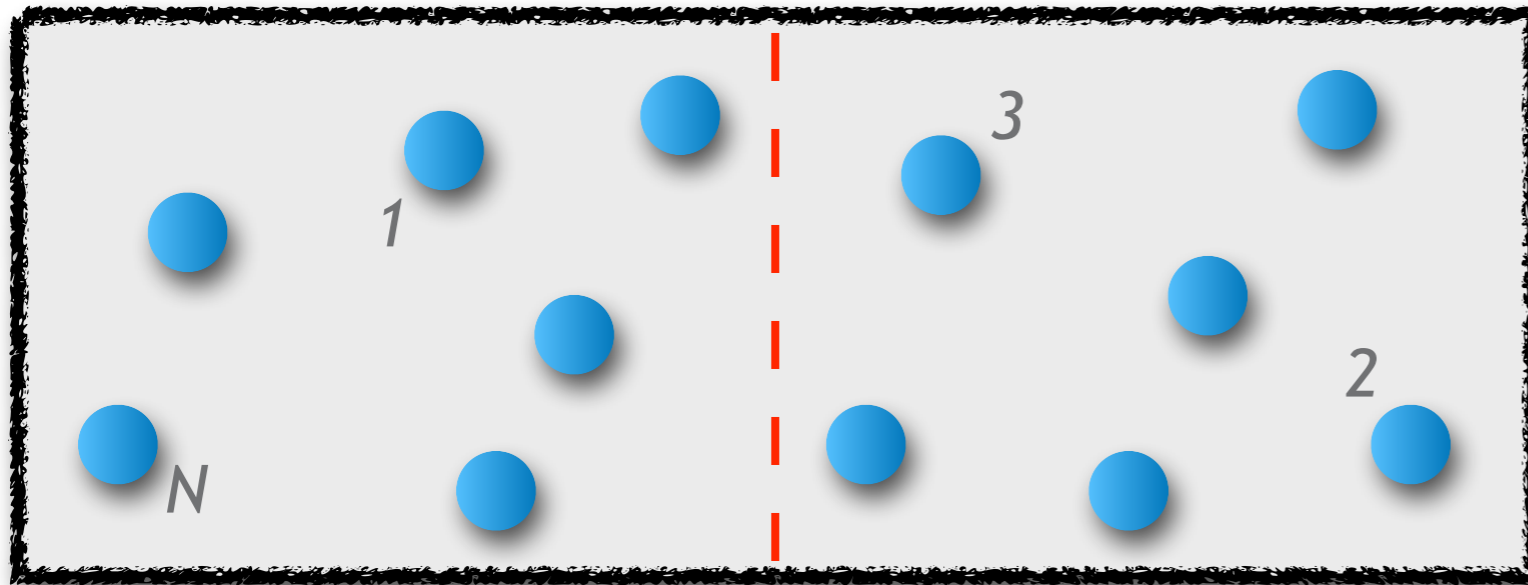


$N/2$  molecole

$N/2$  molecole

Dopo l'**espansione libera**, entrambi gli spazi sono occupati e ci aspettiamo  **$N/2$  molecole** per parte.

# Palline e gas (espansione libera di Joule)



Dopo l'**espansione libera**, entrambi gli spazi sono occupati e ci aspettiamo  **$N/2$  molecole** per parte.

Se assumiamo le molecole identiche ma **distinguibili**, allora il **numero di modi** in cui le molecole si possono dividere in due gruppi di  $N/2$  è data da:

$$W = \frac{N!}{\left(\frac{N}{2}\right)! \left(\frac{N}{2}\right)!} = \binom{N}{N/2}$$

# Combinazioni semplici

Consideriamo un insieme di  $N$  oggetti: se ne disponiamo  $n < N$  scelti a caso, il numero di possibilità è dato da:

$$N(N - 1)(N - 2) \cdots (N - n + 1) = \frac{N!}{(N - n)!}$$

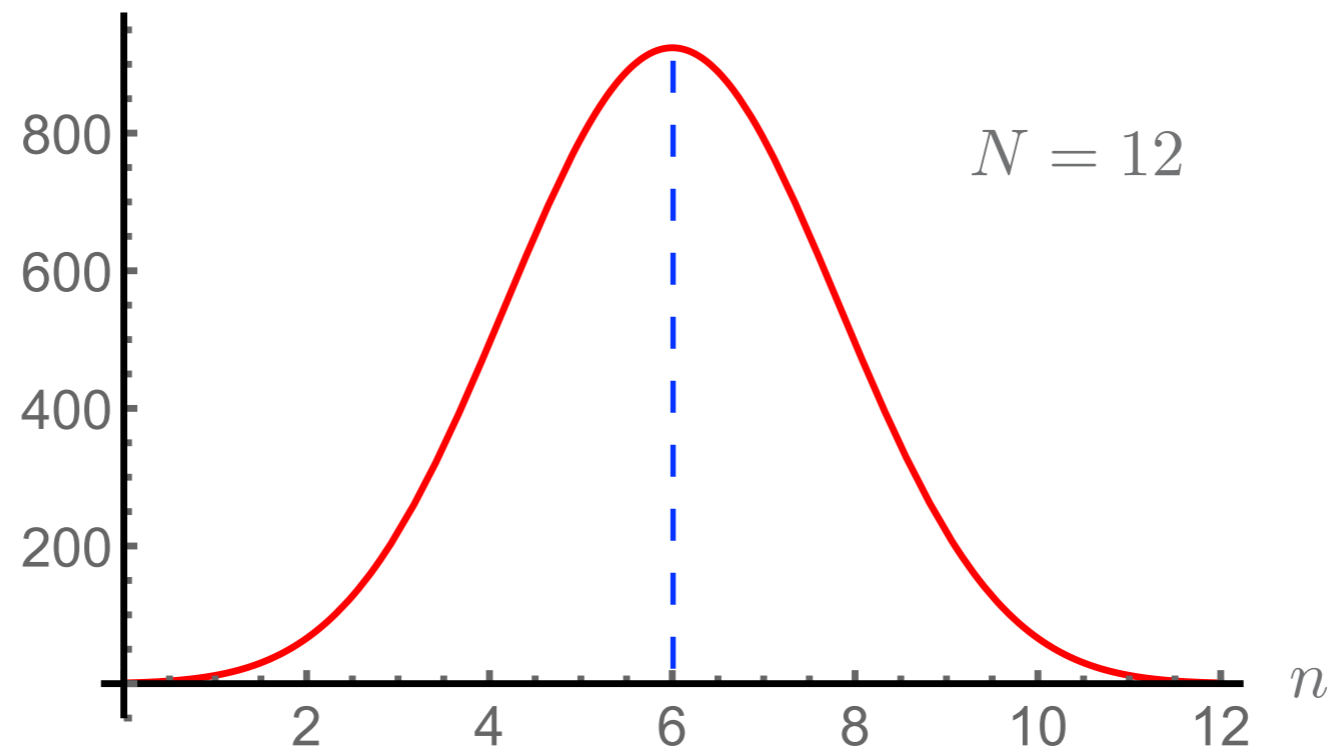
Così facendo, però, ogni disposizione compare  $n!$  volte, ovvero il numero di disposizioni con gli stessi elementi ma con ordine differente.

Il numero effettivo di combinazioni differenti è:

$$\frac{1}{n!} \frac{N!}{(N - n)!} = \binom{N}{n}$$



# Combinazioni semplici

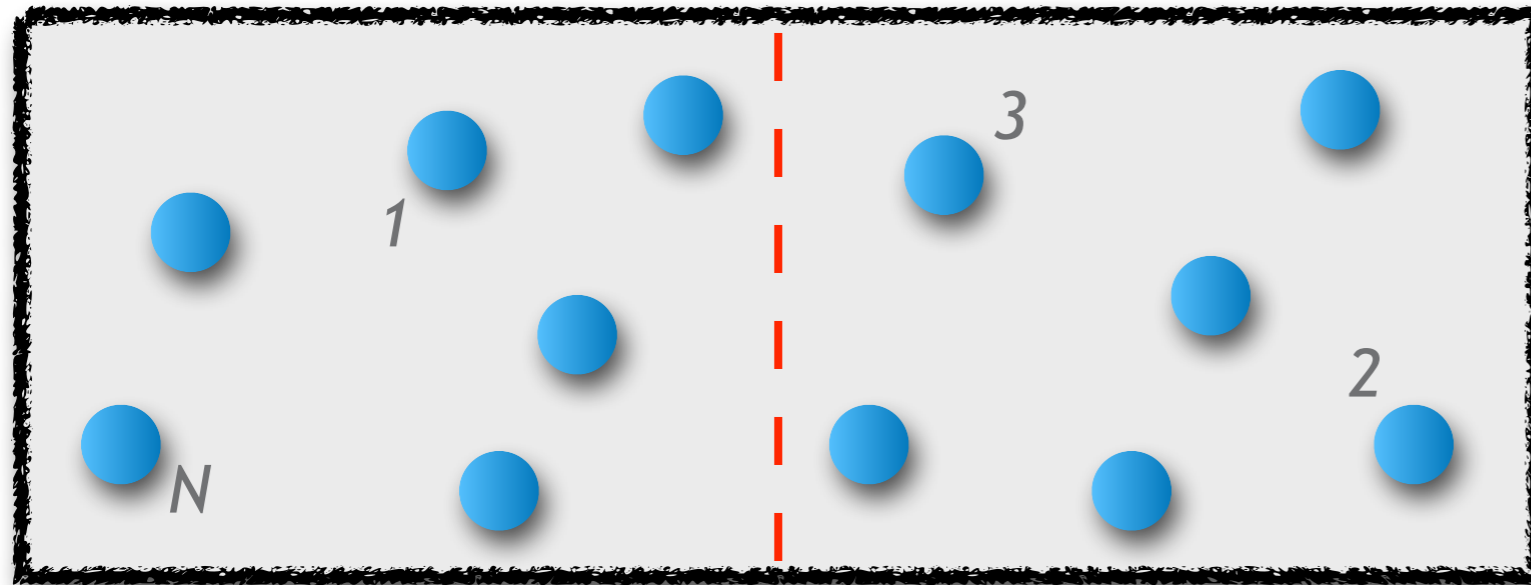


Il numero effettivo di **combinazioni** differenti è:

$$\frac{1}{n!} \frac{N!}{(N-n)!} = \binom{N}{n}$$

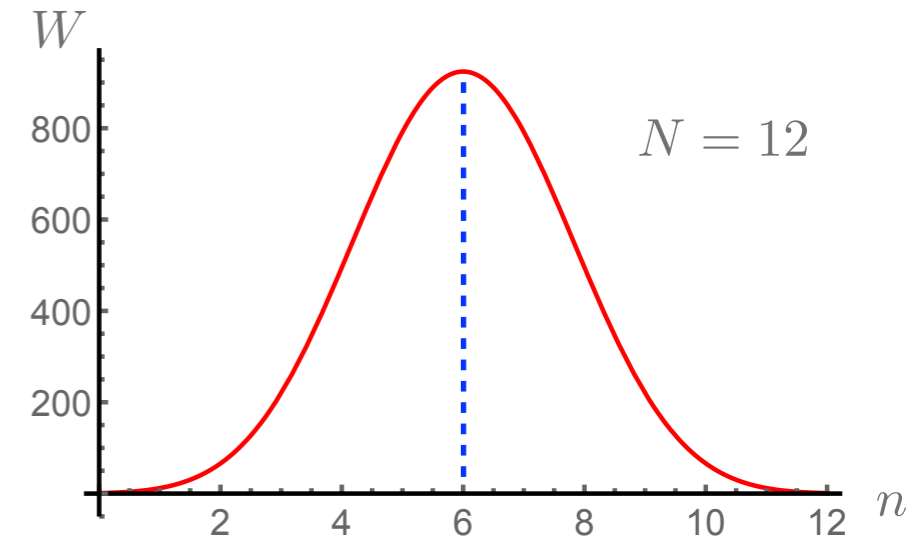


# Palline e gas (espansione libera di Joule)



$N/2$  molecole

$N/2$  molecole



Se assumiamo le molecole identiche ma **distinguibili**, allora il **numero di modi** in cui le molecole si possono dividere in due gruppi di  $N/2$  è data da:

$$W = \frac{N!}{\left(\frac{N}{2}\right)! \left(\frac{N}{2}\right)!} = \binom{N}{N/2}$$

*Probabilità dello stato termodinamico*

# Equilibrio, entropia e probabilità

Un **sistema isolato** evolve spontaneamente verso stati a entropia maggiore: raggiunto il **massimo dell'entropia** si ha l'equilibrio termodinamico.

Dall'esempio studiato possiamo anche affermare che lo stato di equilibrio corrisponde allo stato con **massima probabilità**.

Possiamo **supporre** che lo **stato di equilibrio** di un sistema sia quello con **probabilità massima** (assegnata una data energia).

**Deve esistere una relazione funzionale tra  $S$  e  $W$ ...**



# L'equazione di Boltzmann

Boltzmann ha mostrato che la **probabilità** di uno stato di un sistema termodinamico è connessa alla sua **entropia** tramite una **semplice relazione**.

Assumiamo che tale relazione esista:

$$S = S(W)$$

e ricaviamone l'espressione analitica.



Ludwig Boltzmann

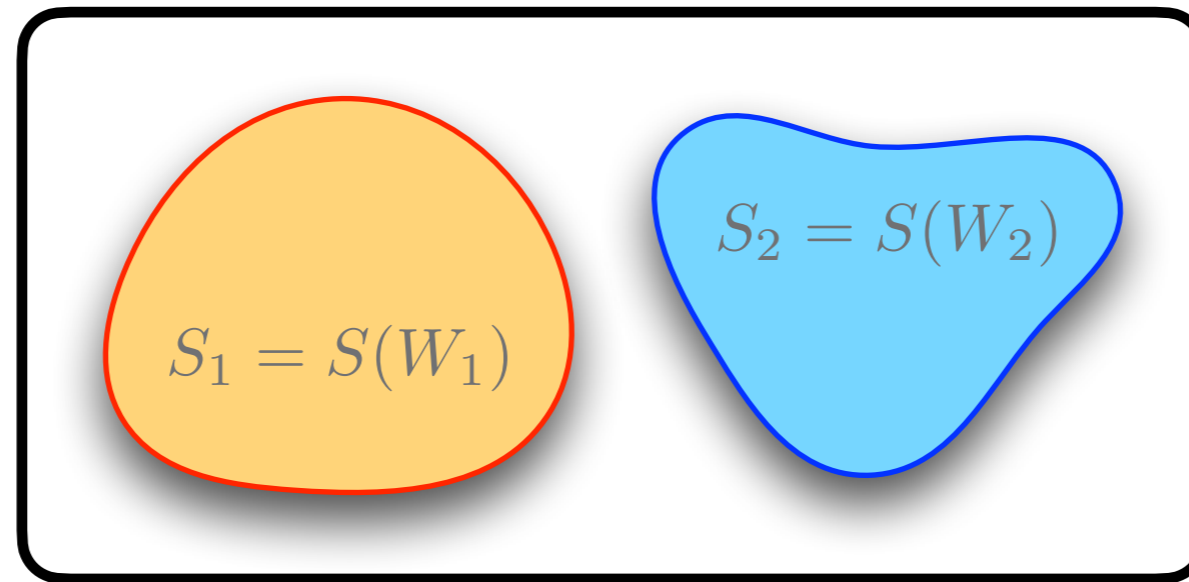
A tal fine utilizzeremo l'**additività** dell'entropia.



# L'equazione di Boltzmann

Assumiamo che tale relazione esista:

$$S = S(W)$$



$$S_{\text{tot}} = S_1 + S_2$$

*entropia  
totale*

$$W_{\text{tot}} = W_1 W_2$$

*probabilità  
totale*

$$S_{\text{tot}} = S(W_{\text{tot}}) \quad \Rightarrow \quad S(W_1 W_2) = S(W_1) + S(W_2)$$

# L'equazione di Boltzmann

La funzione cercata è quindi tale che:


$$S(xy) = S(x) + S(y)$$

e, ponendo,  $y = 1 + \varepsilon$  :

$$S(x + x\varepsilon) = S(x) + S(1 + \varepsilon)$$

Ora sviluppiamo in serie di Taylor fermandoci al primo ordine in  $\varepsilon$ :

$$\cancel{S(x)} + S'(x) x\varepsilon = \cancel{S(x)} + \cancel{S(1)} + S'(1) \varepsilon \quad S'(x) = \frac{dS(x)}{dx}$$



$$S(1) = 0 \quad (\varepsilon = 0)$$

Quindi abbiamo ottenuto:

$$S'(x) x = S'(1) = C \quad S'(x) = \frac{C}{x} \quad \Rightarrow \quad S(x) = C \ln x + C_1$$

*costante*

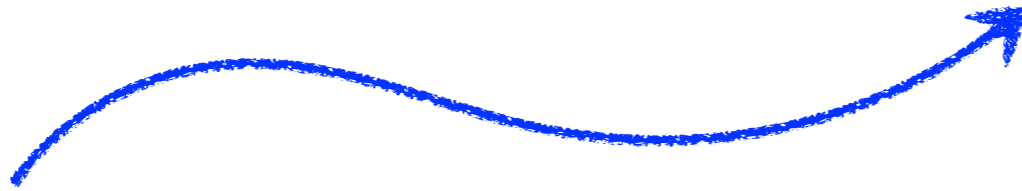




# L'equazione di Boltzmann

Riassumendo:

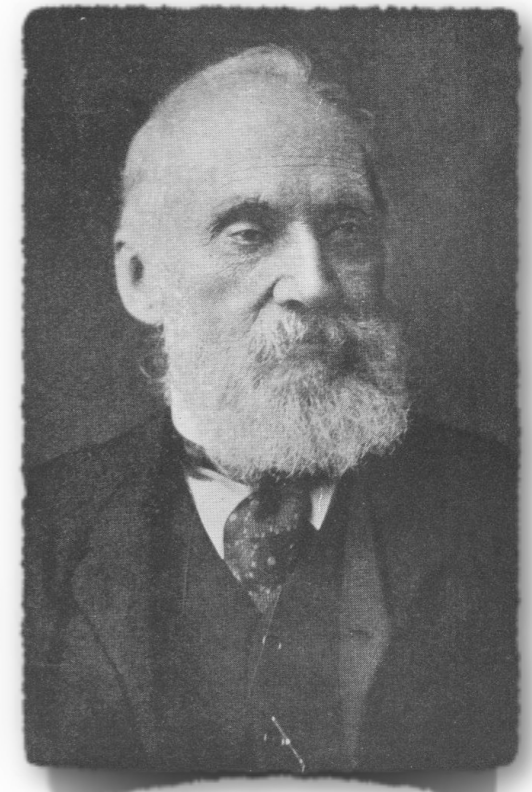
$$S(W) = C \ln W + C_1$$



La costante di integrazione può (e deve) essere posta uguale a zero.

Vedremo, infatti, che il **terzo principio della termodinamica** postula che **per  $T \rightarrow 0$  l'entropia si annulla**: allo zero assoluto esiste un solo stato dinamico,  $W = 1$  (Teorema di Nernst).

Per dirla alla Kelvin: allo zero assoluto i gradi di libertà di tutte le molecole sono “congelati”.



Lord Kelvin



# L'equazione di Boltzmann

Riassumendo:

$$S(W) = C \ln W$$

Per trovare  $C$  utilizziamo una **trasformazione** di cui sappiamo calcolare sia la **variazione** di entropia sia il **rapporto** tra le probabilità: l'**espansione libera**.

Infatti:

$$\Delta S = S(W_B) - S(W_A) = C \ln \left( \frac{W_B}{W_A} \right)$$

Per comodità assumiamo  $V_B = 2 V_A$  e la **variazione di entropia** diventa:

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_B}{V_A} = N k_B \ln 2$$

$$k_B = \frac{R}{\mathcal{N}_A} \quad \text{Costante di Boltzmann}$$

$$\mathcal{N}_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$



# L'equazione di Boltzmann

Per comodità assumiamo  $V_B = 2 V_A$  e la **variazione di entropia** diventa:

$$\Delta S = N k_B \ln 2$$

Per quanto riguarda le **probabilità degli stati**, come già visto se assumiamo le molecole **distinguibili** otteniamo:

$$W_B = \frac{N!}{\left(\frac{N}{2}\right)! \left(\frac{N}{2}\right)!}, \quad W_A = 1$$

Quindi:

$$C \ln \left( \frac{W_B}{W_A} \right) = C \left\{ \ln(N!) - 2 \ln \left[ \left( \frac{N}{2} \right)! \right] \right\} \approx CN \ln 2 \quad \ln(N!) \approx N \ln N \quad (N \gg 1)$$

da cui segue che:

$$C = k_B$$

*È stato Max Planck a determinare  $C$  e a identificarla con  $k_B$ , anche se la costante è stata intitolata a Boltzmann per i suoi meriti nella termodinamica statistica.*



# L'equazione di Boltzmann

$$S = k_B \ln W$$

*equazione di  
Boltzmann*



Osserviamo, come fa anche **Enrico Fermi**, che nella nostra analisi non abbiamo dimostrato l'equazione di Boltzmann, ma abbiamo ammesso come plausibile una relazione funzionale tra entropia e probabilità e ne abbiamo ricavato l'espressione analitica.

# Sottigliezze...

Nel nostro calcolo abbiamo considerato il **rapporto tra le probabilità** termodinamiche  $W$ .

Questo ci ha evitato di calcolare il **numero assoluto  $W$  rispetto ad uno stato** avremmo trovato un valore... infinito! Infatti, spostando una molecola o cambiandone la velocità **si ottiene uno stato nuovo** da aggiungere al conteggio. Si ha un **problema di principio!**

Boltzmann ha risolto il problema passando allo **spazio delle fasi** (spazio delle coordinate e delle velocità) e lo ha diviso in **cellette elementari**:

**stati microscopici con molecole nelle stesse cellette sono equivalenti**, risolvendo così il problema di principio del calcolo di matematico di  $W$ .

*Planck seguirà una strada simile ma... si scontrerà con il **quanto d'azione!***

