# Fluttuazioni di particelle non correlate

L. P.

7 Aprile 2013

In questa nota fornisco una dimostrazione più corretta del § 3.18 del libro, in cui si trovano diversi errori.

Vogliamo dimostrare la seguente

**Proposizione.** *Se in un sistema di particelle è possibile identificare un insieme di stati di singola particella, tali che:*

1. *I numeri d'occupazione di stati diversi sono variabili aleatorie indipendenti;*
2. *Il valor medio $\langle n_i \rangle$ di ciascuno stato di singola particella è molto più piccolo di 1;*

*allora il sistema obbedisce all'equazione di stato dei gas perfetti.*

È da notare che non abbiamo detto nulla sulla *natura* degli stati di singola particella, cioè se essi siano associati a diverse regioni di spazio, o a diversi stati quantistici, ecc. Questa proposizione dà una giustificazione dell'universalità dell'equazione di stato dei gas perfetti.

Per dimostrare questa proposizione, dimostriamo dapprima la seguente

**Proposizione.** *La varianza $\left\langle \Delta N^2 \right\rangle = \left\langle N^2 \right\rangle - \left\langle N \right\rangle^2$ di un sistema che soddisfa le ipotesi elecante, nell'ensemble gran canonico, è uguale a $\langle N \rangle$.*

*Dimostrazione.* Si ha evidentemente

$$
\begin{aligned}
\left\langle \Delta N^2 \right\rangle &= \left\langle \sum_{ij} \left(n_i - \langle n_i \rangle\right)\left(n_j - \langle n_j \rangle\right) \right\rangle \\
&= \sum_{ij} \left( \langle n_i n_j \rangle - \langle n_i \rangle \langle n_j \rangle \right) = \sum_i \left( \left\langle n_i^2 \right\rangle - \langle n_i \rangle^2 \right).
\end{aligned}
$$

Nell'ultima uguaglianza abbiamo sfruttato l'indipendenza delle $n_i$. Poiché $\langle n_i \rangle \ll 1$, queste espressioni sono dominate dai valori $n_i = 0, 1$, per cui vale $n_i^2 = n_i$. Otteniamo così

$$
\left\langle \Delta N^2 \right\rangle = \sum_i \left( \langle n_i \rangle - \langle n_i \rangle^2 \right) = \sum_i \langle n_i \rangle \left(1 - \langle n_i \rangle\right) \simeq \sum_i \langle n_i \rangle = \langle N \rangle . \qquad (1)
$$

Nell'ultima uguaglianza, abbiamo trascurato $\langle n_i \rangle$ rispetto a 1, secondo le nostre ipotesi. ■

Dimostriamo adesso che questa proposizione implica la validità dell'equazione di stato dei gas perfetti. In quello che segue, indicheremo con $N$ il valore termodinamico del numero di particelle, cioè $\langle N \rangle$.

**Proposizione.** *Se in un sistema descritto dall'ensemble gran canonico si ha* $\left\langle \Delta N^2 \right\rangle = N$, *il sistema soddisfa l'equazione di stato dei gas perfetti*

$$pV = N\,k_{\mathrm{B}}T. \tag{2}$$

*Dimostrazione.* Si ha

$$\left\langle \Delta N^2 \right\rangle = \left\langle N^2 \right\rangle - \left\langle N \right\rangle^2 = \frac{\partial^2 \ln Z_{\mathrm{GC}}}{\partial(\mu/k_{\mathrm{B}}T)^2} = \frac{\partial N}{\partial(\mu/k_{\mathrm{B}}T)} = k_{\mathrm{B}}T\,\left.\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T,V}.$$

Quindi, per la (1), si ha

$$k_{\mathrm{B}}T = N\,\left.\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T,V}.$$

Ora $\mu$ è una funzione omogenea di grado 0 delle variabili estensive $N$ e $V$, e quindi soddisfa l'equazione d'Eulero

$$N\,\left.\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T,V} + V\,\left.\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{T,N} = 0.$$

Otteniamo così

$$k_{\mathrm{B}}T = N\,\left.\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T,V} = -V\,\left.\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{T,N} = V\,\left.\frac{\partial p}{\partial N}\right)_{T,V},$$

dove abbiamo utilizzato una relazione di Maxwell. Integrando questa relazione rispetto a $N$ e utilizzando l'ovvia condizione al contorno $p(N=0)=0$ otteniamo la (2). ■