

APPUNTI DI FISICA STATISTICA

Dipartimento di Fisica dell'Università di Lecce, 73100 Lecce, Italy.

Settembre 2009, Novembre 2011

Indice

1	Richiami alla termodinamica	5
1.1	I tre principi della termodinamica	5
1.2	Grandezze termodinamiche	6
1.3	Dipendenza dal numero di particelle	7
1.4	Relazioni termodinamiche	9
2	Richiami alla meccanica quantistica	11
2.1	L'equazione di Schrödinger	11
2.2	Metodo della matrice densità	12
3	Richiami alla teoria delle probabilità	14
3.1	Probabilità e distribuzioni	14
I	Fondamenti di Meccanica Statistica	20
4	Principi fondamentali della statistica	21
4.1	Distribuzione statistica	21
4.2	Indipendenza statistica	23
4.3	Teorema di Liouville	25
4.4	Ruolo dell'energia	26
4.5	Statistica quantistica	28
4.6	Matrice statistica	28
4.7	Distribuzione statistica in statistica quantistica	30
4.8	Peso statistico ed entropia	31
4.9	Proprietà dell'entropia	34
4.10	Legge dell'aumento dell'entropia	35
5	Grandezze termodinamiche	36
5.1	Temperatura	36
5.2	Movimento macroscopico	37
5.3	Processi adiabatici	39
5.4	Pressione	40
5.5	Potenziale chimico	42
5.6	Teorema di Nernst	42
6	Distribuzione di Gibbs	44
6.1	Distribuzione di Gibbs	44
6.2	Energia libera nella distribuzione di Gibbs	46
6.3	Distribuzione di Maxwell	48
6.3.1	Problemi	50
6.4	Distribuzione grancanonica	50
6.5	Attendibilità della distribuzione di Gibbs	53

7	Gas perfetto	55
7.1	Distribuzione di Boltzmann	55
7.2	Distribuzione di Boltzmann in statistica classica	56
7.3	Urti delle molecole	57
7.3.1	Problemi	58
7.4	Energia libera di un gas perfetto di Boltzmann	59
7.5	Equazione di stato di un gas perfetto	60
7.5.1	Problemi	62
7.6	Gas perfetto a calore specifico costante	63
7.6.1	Processi adiabatici	63
7.6.2	Problemi	63
7.7	Legge dell'equipartizione dell'energia	67
7.7.1	Problemi	68
7.8	Gas perfetto monoatomico	69
7.9	Gas biatomico molecolare ad atomi diversi	71
7.9.1	Rotazione delle molecole	72
7.9.2	Oscillazione degli atomi	74
7.10	Criterio di idealità	75
8	Gas reali	78
8.1	Deviazione dei gas dallo stato perfetto	78
8.2	Sviluppo in serie di potenze della densità	80
8.3	Formula di Van der Waals	81
9	Distribuzioni di Fermi e di Bose	84
9.1	Distribuzione di Fermi–Dirac	84
9.2	Distribuzione di Bose–Einstein	85
9.3	Gas di Fermi e di Bose di particelle elementari	86
9.4	Gas elettronico degenere	89
9.4.1	Problemi	91
9.4.2	Calore specifico di un gas elettronico degenere	92
9.4.3	Gas elettronico relativistico degenere	94
9.5	Gas di Bose degenere	95
9.6	Irraggiamento nero	97
A	La funzione Γ di Eulero	101
B	I numeri di Bernoulli	102
C	La funzione ζ di Riemann	103
D	La funzione η di Dirichlet	105

Prefazione

Tra i fisici è abbastanza diffuso l'errore di credere che la fisica statistica sia un settore meno fondato della fisica teorica. Si è soliti fare riferimento al fatto che alcune deduzioni della statistica non sono dimostrate rigorosamente dal punto di vista matematico, dimenticando che anche tutti gli altri settori della fisica teorica contengono dimostrazioni poco rigorose, il che non si considera come segno di una fondatezza insufficiente di questi settori.

La fisica statistica creata da Clausius, Maxwell e Boltzmann, è stata trasformata grazie ai lavori di Gibbs in un sistema logicamente articolato e fondato. Gibbs ha dato un metodo generale applicabile, in linea di principio, a tutti i problemi che si possono porre di fronte alla fisica statistica. Purtroppo, il metodo di Gibbs non ha avuto la diffusione dovuta. Il difetto principale dei libri dedicati alla fisica statistica è che i loro autori, invece di accettare questo metodo generale come base, ne parlano solo a proposito.

La statistica e la termodinamica costituiscono un unico insieme. Tutti i concetti e le grandezze della termodinamica provengono in modo più naturale, semplice e rigoroso, dai concetti della statistica. Anche se i principi generali della termodinamica possono essere formulati senza la statistica, la loro applicazione ai casi concreti richiede comunque che sia applicata la statistica.

Quello di cui ci occuperemo sarà l'applicazione della statistica, che include strumenti matematici per gestire insiemi formati da numerosi elementi, al campo della meccanica, la quale si occupa della gestione di sistemi composti da un elevato numero di particelle. La convenienza dell'approccio statistico per lo studio di tali sistemi può riassumersi in due motivi:

- classicamente lo studio di un sistema composto da N particelle *non interagenti*, richiede la risoluzione di N equazioni differenziali ordinarie (le equazioni del moto di ciascuna particella). È facile convincersi che questo approccio comporta notevoli difficoltà (basti pensare al fatto che, ad esempio, una mole di gas contiene un numero di Avogadro di particelle, ovvero circa $6.022 \cdot 10^{23}$ particelle. Se poi, come ulteriore esempio, prendessimo una stanza di 20 m^3 di volume, il numero di particelle sarebbe dell'ordine¹ di 10^{26});
- per risolvere N equazioni differenziali è necessario stabilire $2N$ condizioni iniziali, ovvero posizione e quantità di moto di ciascuna particella all'istante iniziale scelto. Ciò non è solo estremamente complesso dal punto di vista pratico per sistemi classici, ma è addirittura impossibile sotto l'aspetto teorico per sistemi quantistici, visto che il *principio di indeterminazione di Heisenberg* impone un limite superiore sulla conoscenza contemporanea di posizione e di quantità di moto di una particella.

¹Ricordiamo che, per la legge di Avogadro (moli di gas diversi, in condizioni standard occupano lo stesso volume), si ha che una mole di molecole occupa un volume di 22,414 L.

Capitolo 1

Richiami alla termodinamica

1.1 I tre principi della termodinamica

La termodinamica si occupa principalmente di trasformazioni di calore in lavoro meccanico e delle trasformazioni di lavoro meccanico in calore. Solo in tempi relativamente recenti è stato riconosciuto dai fisici che il calore è una forma di energia che può essere trasformata in altre forme di energia. Oggi sappiamo che il principio fondamentale per comprendere l'equivalenza tra calore ed energia dinamica deve ricercarsi in una interpretazione cinetica; da questo punto di vista lo studio del calore va considerato come un particolare ramo della meccanica, ramo che deve la sua esistenza a grandi fisici quali Maxwell, Boltzmann e Gibbs e che prende il nome di *meccanica statistica*. Tale approccio ha condotto ad una comprensione molto soddisfacente delle leggi fondamentali della termodinamica. Tuttavia, dal punto di vista della termodinamica pura, i principi fondamentali sono assunti come postulati fondati sull'esperienza e da essi si traggono conclusioni senza entrare nel meccanismo cinetico dei fenomeni. Il primo ed il secondo principio hanno il loro fondamento statistico nella meccanica classica; inoltre in tempi relativamente recenti, Nernst ha proposto un terzo principio, che può essere interpretato statisticamente solo mediante concetti quantistici. Prima di enunciare i tre principi fondamentali, richiamiamo alcuni concetti.

In meccanica lo stato di un sistema è completamente definito quando siano note, in un dato istante, la posizione e la velocità di ciascun punto materiale del sistema. In termodinamica si introduce un concetto di stato diverso; per chiarirlo, supponiamo di lavorare con un sistema composto da un fluido omogeneo: in tal caso è possibile misurare alcune grandezze caratteristiche del sistema, quali pressione P , volume V e temperatura T , dette *variabili termodinamiche*. Per una data quantità di sostanza contenuta nel sistema, T , V e P non sono grandezze indipendenti, ma legate da una relazione del tipo

$$f(V, T, P) = 0, \quad (1.1)$$

chiamata *equazione di stato*; essa è caratteristica del sistema considerato e descrive la variazione delle grandezze ad esso associate durante un determinato processo (isobaro, isoterma, isocoro, adiabatico, ...). Ad esempio, se il sistema è composto da N molecole di un gas ideale, allora $f(V, T, P) = PV - NKT$ ove $K = 1.38 \cdot 10^{-16}$ erg/gradi è la *costante di Boltzmann*. Quindi lo stato del sistema è completamente determinato da due qualunque delle tre quantità P , V e T .

Tutte le trasformazioni termodinamiche, con il loro procedere ed i loro limiti, vengono regolati dai principi fondamentali della termodinamica; questi sono dei veri e propri assiomi, fondati sull'esperienza, e possono essere distinti in tre principi di base.

1. PRIMO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA.

È essenzialmente il principio di conservazione dell'energia per sistemi termodinamici chiusi¹; formalmente si può riassumere nella ben nota forma:

$$dE_{int} = \delta Q - \delta W. \quad (1.2)$$

Osserviamo che E_{int} è una *variabile di stato*, in quanto dipende esclusivamente dallo stato iniziale e finale della trasformazione e non dal percorso della stessa.

2. SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA.

Il secondo principio della termodinamica esclude la possibilità di costruire un *perpetuum mobile* di seconda specie². Secondo la forma postulata da Lord Kelvin, il secondo principio si può enunciare come: «è impossibile realizzare una macchina il cui unico risultato sia

¹Un sistema chiuso scambia energia (calore, lavoro) ma non materia, con l'ambiente esterno.

²Un *perpetuum mobile* di prima specie è una macchina che produce in uscita una quantità di energia maggiore di quella che consuma; un *perpetuum mobile* di seconda specie è una macchina in grado di convertire completamente il calore estratto da una sorgente a temperatura costante in lavoro. Entrambe le classi violano il secondo principio.

una trasformazione del calore tratto da una sorgente a temperatura uniforme, in lavoro». Inoltre, attraverso il concetto di entropia³ S , è possibile generalizzare il secondo principio: assumendo che l'intero universo sia un sistema isolato, si può affermare che «l'entropia dell'intero universo è in continuo aumento». Più formalmente, scelti arbitrariamente uno stato iniziale e finale di equilibrio I ed A , sarà:

$$S(A) = \int_I^A \frac{dQ}{T} > 0. \quad (1.3)$$

Ricordiamo che anche l'entropia è una variabile di stato e che quindi dipende esclusivamente dallo stato iniziale e finale del sistema e non dal cammino percorso per arrivarci.

3. TERZO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA.

Il terzo principio della termodinamica o *teorema di Nernst*, esclude la possibilità per sistemi macroscopici allo stato di equilibrio di scendere al di sotto dello *zero assoluto*. L'enunciato originale di Nernst era valido solo per i sistemi condensati; tuttavia è stato in seguito esteso anche ai sistemi gassosi. Esso può essere espresso nella seguente forma:

l'entropia di ogni sistema allo zero assoluto è una costante universale.

1.2 Grandezze termodinamiche

Dai tre assiomi della termodinamica si deducono le relazioni descriventi le cosiddette *grandezze termodinamiche*. Studiamone le più importanti, indipendentemente dal numero di particelle.

o ENERGIA.

Consideriamo una variazione infinitesima dell'energia del nostro sistema. Il primo principio, riscritto in forma differenziale, permette di ricavare la relazione

$$dE = T dS - P dV. \quad (1.4)$$

Questa è una delle relazioni termodinamiche fondamentali. Essa risalta la dipendenza della funzione descrivente l'energia del sistema dalle variabili proprie entropia e volume; più formalmente: $E = E(S, V)$. Ricordando che il differenziale di una generica funzione f di due variabili può essere scritto come $df(x, y) = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy$, avremo:

$$P = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S, \quad T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V, \quad (1.5)$$

dove il pedice indica le variabili fissate durante la derivazione.

Ci accorgiamo da subito di un primo problema: dove prendere la funzione $E(S, V)$? A differenza del volume, l'entropia non è una grandezza misurabile direttamente; sarebbe utile, mediante un opportuno cambiamento di variabile, ricondursi a grandezze misurabili. Questa operazione permette di ricavare alcuni importanti *potenziali termodinamici*.

o ENTALPIA.

La funzione $W = E + PV$ prende il nome di entalpia del sistema o funzione termica del corpo. La sua forma differenziale permette di individuare le variabili proprie di tale funzione: $dW = dE + d(PV)$, per cui

$$dW = T dS + V dP; \quad (1.6)$$

evidentemente $W = W(S, P)$, il che è ancora a nostro sfavore. Dalla (1.6) segue che

$$T = \left(\frac{\partial W}{\partial S} \right)_P, \quad V = \left(\frac{\partial W}{\partial P} \right)_S. \quad (1.7)$$

³Il concetto di entropia venne introdotto agli inizi del XIX secolo, nell'ambito della termodinamica, per descrivere una caratteristica di tutti i sistemi allora conosciuti nei quali si osservava che le trasformazioni avvenivano invariabilmente in una direzione sola, ovvero quella verso il maggior disordine.

◦ ENERGIA LIBERA DI HELLMOLTZ.

Cerchiamo di eliminare dalla relazione funzionale la dipendenza dall'entropia. Per farlo consideriamo la funzione $F = E - TS$, detta energia libera o *energia libera di Hellmoltz*: allora

$$dF = -S dT - P dV. \quad (1.8)$$

In tal caso le variabili proprie di F rappresentano grandezze misurabili. Dalla (1.8) si trova che

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V, \quad P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T. \quad (1.9)$$

Utilizzando la relazione $E = F + TS$, si può esprimere l'energia mediante l'energia libera:

$$E = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -T^2\left(\frac{\partial}{\partial T}\frac{F}{T}\right)_V. \quad (1.10)$$

Osservazione.

Le formule (1.5), (1.7) e (1.9), mostrano che, conoscendo una delle grandezze E , W o F (come funzione di due variabili corrispondenti) e calcolandone le derivate parziali, si possono determinare tutte le altre grandezze termodinamiche. Per questa ragione le grandezze E , W ed F , si chiamano in generale *potenziali termodinamici* (in analogia con il potenziale meccanico) o *funzioni caratteristiche*: l'energia E rispetto alle variabili S , V , l'entalpia W rispetto ad S , P e l'energia libera F rispetto a V , T . Ci mancano ancora due potenziali termodinamici rispetto alle variabili P , T e P , V .

◦ ENERGIA LIBERA DI GIBBS.

Il potenziale termodinamico definito rispetto alle variabili P , T è presto ottenuto dalla relazione $G = F + PV = W - TS$, meglio nota come *energia libera di Gibbs*. In forma differenziale

$$dG = V dP - S dT. \quad (1.11)$$

Come è evidente, è $G = G(P, T)$; inoltre si ricavano le seguenti uguaglianze:

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T, \quad S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P. \quad (1.12)$$

L'entalpia si esprime mediante G , così come E si esprimeva mediante F :

$$W = G + TS = G - T^2\left(\frac{\partial}{\partial T}\frac{G}{T}\right)_P. \quad (1.13)$$

◦ POTENZIALE TERMODINAMICO OMEGA.

In ultimo, il potenziale termodinamico rispetto alle variabili P , V , definito alle volte *potenziale omega*, è dato dalla relazione $\Omega = F - G = -PV$. La relazione differenziale ad esso associata è

$$d\Omega = -P dV - V dP. \quad (1.14)$$

1.3 Dipendenza dal numero di particelle

Come l'energia e l'entropia, le grandezze termodinamiche F , G , W sono parimenti additivi (cosa che deriva immediatamente dalla loro definizione, in quanto la pressione e la temperatura sono costanti per tutto il corpo in equilibrio). La proprietà di additività permette di trarre alcune conclusioni relative al carattere della dipendenza di tutte queste grandezze dal numero di particelle del corpo. Consideriamo qui corpi composti da particelle identiche (molecole); tutti i risultati possono essere generalizzati immediatamente ai corpi composti da particelle diverse (miscele).

L'additività di una grandezza significa che, variando un determinato numero di volte la quantità di materia (e quindi anche il numero N di particelle), questa grandezza varia dello stesso numero di volte. In altre parole, si può dire che una grandezza termodinamica additiva deve essere una funzione omogenea del primo ordine rispetto alle variabili additive.

Esprimiamo l'energia in funzione dell'entropia e del volume, nonché del numero di particelle ($E = E(S, V, N)$). Poiché S e V sono anche additive, questa funzione deve avere la forma

$$E = Nf\left(\frac{S}{N}, \frac{V}{N}\right), \quad (1.15)$$

che è la forma più generale di una funzione omogenea del primo ordine di N , S e V . L'energia libera F è una funzione di N , T e V . Poiché la temperatura è costante lungo il corpo ed il volume è additivo, per lo stesso motivo possiamo scrivere

$$F = Nf\left(\frac{V}{N}, T\right). \quad (1.16)$$

Analogamente, otteniamo per l'entalpia W espressa in funzione di N , S e della pressione P

$$W = Nf\left(\frac{S}{N}, P\right). \quad (1.17)$$

Infine, per l'energia libera di Gibbs come funzione di N , P , T , abbiamo

$$G = Nf(P, T). \quad (1.18)$$

Nell'esposizione precedente abbiamo trattato di fatto il numero di particelle come parametro avente per ogni corpo un valore assegnato costante. Consideriamo ora in modo del tutto formale N come un'altra variabile indipendente continua (giustificato dal fatto che per sistemi macroscopici, il numero di particelle è dell'ordine di 10^{23} e pertanto il rapporto $dN/N \ll 1$). Allora si devono aggiungere alle espressioni per i differenziali dei potenziali termodinamici, termini proporzionali a dN . Per esempio, occorre scrivere per il differenziale totale dell'energia

$$dE = T dS - P dV + \mu dN, \quad (1.19)$$

dove μ è la derivata parziale

$$\mu \equiv \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{S, V}. \quad (1.20)$$

La grandezza μ si chiama *potenziale chimico* del corpo. Analogamente abbiamo ora

$$dW = T dS + V dP + \mu dN, \quad (1.21)$$

$$dF = -S dT - P dV + \mu dN, \quad (1.22)$$

$$dG = -S dT + V dP + \mu dN, \quad (1.23)$$

con stesso μ . Da queste formule segue che

$$\mu = \left(\frac{\partial W}{\partial N}\right)_{S, P} = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T, V} = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T, P}, \quad (1.24)$$

cioè il potenziale chimico si può ottenere derivando ciascuna delle grandezze E , F , W , G rispetto al numero di particelle, ed in questo caso esso sarà espresso mediante le diverse variabili.

Derivando G scritta nella forma $G = Nf(P, T)$, troviamo che $\mu = \partial G / \partial N = f(P, T)$, ossia

$$G = N\mu. \quad (1.25)$$

Quindi il potenziale chimico del corpo (composto di particelle identiche) può essere interpretato come l'energia libera di Gibbs del corpo riferita ad una molecola.

1.4 Relazioni termodinamiche

La quantità di energia necessaria da cedere al sistema sottoforma di calore perché esso aumenti di un grado kelvin è una costante specifica per ciascun materiale nota come *calore specifico* C . In generale, partendo dalla relazione $dE = T dS - P dV$, il calore specifico vien definito come

$$C_{cond} := \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_{cond} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{cond} \quad (1.26)$$

In funzione della trasformazione termodinamica a cui C è sottoposta, potremo distinguere tra *calore specifico a volume costante* e *calore specifico a pressione costante*, rispettivamente

$$C_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \quad \text{ma} \quad (dE)_V = (T dS)_V \quad \implies \quad C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V; \quad (1.27)$$

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \quad \text{ma} \quad (dW)_P = (T dS)_P \quad \implies \quad C_p = \left(\frac{\partial W}{\partial T} \right)_P. \quad (1.28)$$

Si dimostra che per sistemi macroscopici all'equilibrio C_v e C_p sono quantità sempre positive. Inoltre è evidente che a pressione costante l'entalpia gode di proprietà analoghe a quelle che ha l'energia a volume costante.

Veniamo dunque alla ricerca di alcune fondamentali relazioni termodinamiche. Le coppie di grandezze termodinamiche più convenienti e più usate sono T, V e T, P . È quindi indispensabile trasformare le diverse derivate delle grandezze termodinamiche, le une mediante le altre, per esprimere altre variabili, sia dipendenti che indipendenti.

Usando V e T come variabili indipendenti, conviene esprimere i risultati della trasformazione mediante la pressione P ed il calore specifico C_v (come funzioni di V e T); in modo analogo, scegliendo P e T come variabili indipendenti, bisognerà esprimere i risultati della trasformazione mediante V e C_p (come funzioni di P e T).

Occorre tener presente che la dipendenza di C_v da V oppure di C_p da P (ma non dalla temperatura) può essere determinata a partire dall'equazione di stato. È facile vedere infatti che la derivata $(\partial C_v / \partial V)_T$ può essere trasformata in modo tale che sarà determinata a partire dalla funzione $P(V, T)$. Tenendo conto che $S = -(\partial F / \partial T)_V$, abbiamo

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial V} \right)_T = T \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = -T \frac{\partial^3 F}{\partial V \partial T^2} = -T \frac{\partial^2}{\partial T^2} \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T,$$

ma poiché $(\partial F / \partial V)_T = -P$, ricaviamo la formula richiesta

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V. \quad (1.29)$$

In modo analogo, adoperando le relazioni (1.12), ricaviamo l'espressione

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial P} \right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_P. \quad (1.30)$$

Mostriamo come si possono trasformare alcune tra le più usate derivate termodinamiche.

Le derivate dell'entropia rispetto al volume od alla pressione possono essere calcolate a partire dall'equazione di stato mediante le seguenti formule, che sono conseguenza immediata delle espressioni per i differenziali delle grandezze termodinamiche:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = - \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = - \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \quad \iff \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V. \quad (1.31)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = - \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T \quad \iff \quad \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P. \quad (1.32)$$

Seguendo lo stesso procedimento se ne possono ottenere molte altre.

Mostriamo infine come calcolare il calore specifico C_v a partire dal calore specifico C_p e dall'equazione di stato prendendo T e P come variabili principali. Poiché $C_p = T(\partial S/\partial T)_P$, si tratta qui di trasformare la derivata $(\partial S/\partial T)_P$ in funzione di altre variabili indipendenti. La via più semplice per ottenere questa trasformazione è utilizzare gli *jacobiani*⁴. Scriviamo

$$\begin{aligned} C_p &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = T \frac{\partial(S, P)}{\partial(T, P)} = T \frac{\partial(S, P)}{\partial(T, V)} \cdot \frac{\partial(T, V)}{\partial(T, P)} = T \frac{\frac{\partial(S, P)}{\partial(T, V)}}{\frac{\partial(T, P)}{\partial(T, V)}} \\ &= T \frac{(\frac{\partial S}{\partial T})_V (\frac{\partial P}{\partial V})_T - (\frac{\partial S}{\partial V})_T (\frac{\partial P}{\partial T})_V}{(\frac{\partial P}{\partial V})_T} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V - T \frac{(\frac{\partial S}{\partial V})_T (\frac{\partial P}{\partial T})_V}{(\frac{\partial P}{\partial V})_T}. \end{aligned} \quad (1.33)$$

Sostituendo la relazione (1.31), si ottiene la formula richiesta

$$C_p - C_v = -T \frac{(\frac{\partial P}{\partial T})_V^2}{(\frac{\partial P}{\partial V})_T}. \quad (1.34)$$

Analogamente, trasformando $C_v = T(\partial S/\partial T)_V$ in variabili T, P , si può ricavare la formula

$$C_p - C_v = -T \frac{(\frac{\partial V}{\partial T})_P^2}{(\frac{\partial V}{\partial P})_T}. \quad (1.35)$$

Si dimostra che la derivata $(\partial P/\partial V)_T$ è sempre negativa: per dilatazione isotermica del corpo la sua pressione diminuisce sempre. Pertanto segue dalla (1.34) che per tutti i corpi si ha

$$C_p > C_v. \quad (1.36)$$

Osservazione.

Nel caso di gas ideali, a seconda che si adoperi la (1.34) o la (1.35), dall'equazione di stato si ricade nella ben nota *relazione di Mayer*, $C_p - C_v = NK$ (ottenuta considerando rispettivamente che $P = NKT/V$ e $V = NKT/P$). Per la singola molecola, dunque, la differenza tra i calori specifici è eguale alla costante di Boltzmann e ciò ha, evidentemente, carattere universale!

⁴Si definisce jacobiano $\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)}$ della trasformazione $(x, y) \mapsto (u, v)$ il determinante

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial u}{\partial x} & \frac{\partial u}{\partial y} \\ \frac{\partial v}{\partial x} & \frac{\partial v}{\partial y} \end{vmatrix}.$$

Esso gode delle seguenti proprietà evidenti:

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = -\frac{\partial(v, u)}{\partial(x, y)}, \quad \frac{\partial(u, y)}{\partial(x, y)} = \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_y, \quad \frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} \cdot \frac{\partial(x, y)}{\partial(u, v)} = 1.$$

Inoltre, si verifica la seguente relazione:

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial(u, v)}{\partial(t, s)} \cdot \frac{\partial(t, s)}{\partial(x, y)}.$$

Capitolo 2

Richiami alla meccanica quantistica

2.1 L'equazione di Schrödinger

Le equazioni del moto in meccanica classica, una volta assegnata un'Hamiltoniana $H = H(q, p)$ nello spazio delle fasi, sono descritte dalle equazioni di Hamilton: $\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}$, $\dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}$, $i = 1, 2, \dots, n$. Inoltre, una traiettoria nello spazio delle fasi è rappresentata da una curva (dipendente dall'espressione di H) descrivente istante per istante lo stato del sistema. In meccanica quantistica l'impossibilità di definire contemporaneamente le coordinate (p, q) non permette di adoperare una formulazione Hamiltoniana e quindi di scrivere le equazioni di Hamilton del moto; in tal caso, la dinamica è rappresentata dalla famosa equazione di Schrödinger:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) = \hat{H} \Psi(\vec{r}, t), \quad (2.1)$$

dove l'Hamiltoniana del sistema classico si sostituisce all'operatore Hamiltoniano \hat{H} , che in rappresentazione delle coordinate è dato da

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \varphi(x_1, \dots, x_n).$$

Per stati stazionari sappiamo come risolvere la (2.1), che assume la forma $\hat{H}\Psi = E\Psi$. Alla luce di ciò, per un certo autovalore E si ha $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = E\Psi$, la cui soluzione è della forma

$$\Psi(\vec{r}, t) = \tilde{\Psi}(\vec{r}) e^{-i \frac{E}{\hbar} t}.$$

Poiché esiste un insieme discreto di stati stazionari, per un generico Ψ_n avremo

$$\Psi_n(\vec{r}, t) = \tilde{\Psi}_n(\vec{r}) e^{-i \frac{E_n}{\hbar} t}. \quad (2.2)$$

Sostituendo nella Schrödinger stazionaria, risulta $\hat{H}\tilde{\Psi}_n = E_n\tilde{\Psi}_n$ (un'equazione in coordinate).

Nel caso monodimensionale, sia $U(x)$ un potenziale infinito per $x < 0 \vee x > a$ e nullo per $0 < x < a$, ($a > 0$); possiamo mostrare che esiste uno spettro discreto di stati stazionari per la singola particella ed inoltre che per l'energia E_n dell' n -esimo stato vale la relazione di proporzionalità $E_n \propto n^2$. Per provarlo è utile suddividere la retta reale in tre parti:

$$\begin{array}{ll} I, III & : \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + U(x) = E\Psi \\ II & : \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = E\Psi \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = -\frac{2mE}{\hbar^2} \Psi. \end{array}$$

Poiché nelle zone I, III il potenziale è infinito, possiamo supporre che la Ψ sia ivi identicamente nulla; nella zona II , invece, la soluzione è da ricercarsi risolvendo l'equazione $\ddot{\Psi} = k^2\Psi$, dove evidentemente $k^2 \equiv -\frac{2mE}{\hbar^2}$; $k \in \mathbb{C}$ o $k \in \mathbb{R}$, se è rispettivamente $E < 0$ o $E > 0$. Studiamo il caso $E < 0$ e vediamo se è fisicamente possibile; in tale circostanza $k = \pm\sqrt{-2mE/\hbar^2}$, ma poiché Ψ deve essere continua sull'intervallo x , essa deve soddisfare le condizioni al contorno, ovvero $\Psi(0) = \Psi(a) = 0$ (se ciò non accade, evidentemente essa non rappresenta la soluzione cercata). Cercando soluzioni nella forma e^{kx} , si ricava la soluzione generale dell'equazione differenziale: $\Psi(x) = Ae^{-kx} + Be^{kx}$, con A, B costanti arbitrarie da determinarsi. Pertanto, imponendo la validità delle condizioni al contorno:

$$\begin{cases} x = 0 & : & A + B = 0 \\ x = a & : & Ae^{-ka} + Be^{ka} = 0 \end{cases} \quad \Rightarrow \quad A(e^{ka} - e^{-ka}) = 0.$$

Se $A = 0$, allora $B = 0$ e pertanto la soluzione cercata è quella identicamente nulla, di nessun interesse; per $A \neq 0$, è invece $\sinh(ka) = 0 \Leftrightarrow a = 0$. Dunque, qualora fosse $E < 0$, la funzione d'onda dovrebbe essere identicamente nulla ovunque e ciò corrisponderebbe a richiedere ovunque nulla la probabilità di trovare la particella, il che è evidentemente impossibile. Invece, per $E > 0$ si ha che $k \in \mathbb{R}$ (risulta $(ik)^2 = -2mE/\hbar^2 \Rightarrow k^2 = 2mE/\hbar^2$) e, cercando soluzioni nella forma e^{ikx} , la soluzione generale sarà $\Psi(x) = Ae^{-ikx} + Be^{ikx}$. Imponiamo le condizioni al contorno:

$$\begin{cases} x = 0 & : & A + B = 0 \\ x = a & : & Ae^{-ika} + Be^{ika} = 0 \end{cases} \implies A(e^{ika} - e^{-ika}) = 0.$$

Escludendo la soluzione banale, per $A \neq 0$ è $2i \sin(ka) = 0 \Leftrightarrow ka = 2\pi n$, $n = 0, 1, 2, \dots$. Pertanto si avrà un insieme discreto di stati stazionari, corrispondenti ai livelli di energia

$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m a^2} n^2. \quad (2.3)$$

La funzione d'onda associata ai corrispondenti stati sarà quindi

$$\tilde{\Psi}_n(x) = Ae^{-ik_n x} + Be^{ik_n x} = 2Ai \sin(k_n x), \quad (2.4)$$

soddisfacente la condizione di normalizzazione $\int_{-\infty}^{+\infty} |\tilde{\Psi}_n(x)|^2 dx = 1$.

2.2 Metodo della matrice densità

Sia H l'operatore Hamiltoniano descrivente un certo sistema. Indichiamo con $|\psi_n\rangle$ gli autostati di H appartenenti agli autovalori E_n , tali per cui $H|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle$; essi formano una base ortonormale di \mathcal{H} ed inoltre rappresentano gli stati stazionari del sistema. Poiché gli $|\psi_n\rangle$ costituiscono un insieme completo, il generico stato $|\psi\rangle$ di \mathcal{H} verrà espresso come somma degli autostati di H

$$|\psi\rangle = \sum_n C_n |\psi_n\rangle, \quad C_n = \langle \psi_n | \psi \rangle, \quad C_n \in \mathbb{C}. \quad (2.5)$$

I coefficienti C_n sono le proiezioni di $|\psi\rangle$ sulla base degli autostati di H e rappresentano le probabilità di transizione del generico stato. Inoltre, data una generica variabile dinamica reale, descritta dall'operatore hermitiano F , il suo valor medio su $|\psi\rangle$, sarà ottenuto come

$$\langle F \rangle \equiv \langle \psi | F | \psi \rangle = \sum_n \overline{C_n} \langle \psi_n | F \sum_m C_m |\psi_m\rangle = \sum_{n,m} \overline{C_n} C_m F_{nm}, \quad (2.6)$$

dove $F_{nm} \equiv \langle \psi_n | F | \psi_m \rangle$, sono gli elementi di matrice di F .

Come vedremo, in statistica quantistica non sarà più possibile adoperare il concetto di stato stazionario per sistemi macroscopici e, pertanto, si pone il problema del calcolo dei valori di aspettazione delle grandezze in esame, nonché delle probabilità di transizione. Prima di affrontare la questione, precisiamo che finora non abbiamo scritto le equazioni della meccanica quantistica in rappresentazione delle coordinate, poiché questa rappresentazione non si utilizza in statistica. Come fatto finora, svolgeremo tutti i conti nella rappresentazione dell'energia, indispensabile per le applicazioni statistiche.

In assenza di stati stazionari si ricorre al cosiddetto *metodo delle matrici densità*. Supponiamo di voler calcolare, in tali condizioni, il valor medio $\langle F \rangle$: sarà necessario trovare un sostituto dei coefficienti $\overline{C_n} C_m$ della (2.6), sicché $\langle F \rangle$ si esprime ora con una formula del tipo

$$\langle F \rangle = \sum_{n,m} \mathcal{W}_{mn} F_{nm} = \text{Tr}(\mathcal{W}F) \quad (2.7)$$

L'insieme $\{\mathcal{W}_{mn}\}_{n,m}$ individua gli elementi della matrice densità (nota in statistica come *matrice statistica*¹) nella rappresentazione dell'energia. In modo analogo si modificano le altre espressioni

¹Stiamo parlando della rappresentazione dell'energia, in quanto proprio essa si usa in genere in statistica. Allo stesso modo si può determinare la matrice densità rispetto ad un qualsiasi sistema completo di stati.

in cui figurano le grandezze C_n : i prodotti $\overline{C_n}C_m$ vanno sostituiti con \mathcal{W}_{mn}

$$\overline{C_n}C_m \mapsto \mathcal{W}_{mn}.$$

Così la probabilità di transizione del sistema nell' n -esimo stato sarà uguale all'elemento diagonale corrispondente \mathcal{W}_{nn} della matrice densità. È evidente che questi elementi, che indicheremo più avanti con \mathcal{W}_n , sono sempre positivi

$$\mathcal{W}_n \equiv \mathcal{W}_{nn} > 0 \quad (2.8)$$

e soddisfano la condizione di normalizzazione

$$\text{Tr}\mathcal{W} = \sum_n \mathcal{W}_n = 1, \quad (2.9)$$

(corrispondente alla condizione $\sum_n |C_n|^2 = 1$).

Gli stati di un sistema quantistico descritti da funzioni d'onda si chiamano talvolta *stati puri*, per distinguerli dagli *stati misti*, che vengono descritti dalla matrice densità.

Ricaviamo, infine, l'equazione quantistica generale descrivente l'evoluzione temporale della matrice statistica \mathcal{W} di un qualsiasi sistema (isolato). Evidentemente, in tale contesto, i coefficienti $C_n = C_n(t)$, cioè dipendono esplicitamente dal tempo, e quindi

$$\frac{\partial}{\partial t} (\overline{C_n}C_m) = \frac{\partial \overline{C_n}}{\partial t} C_m + \overline{C_n} \frac{\partial C_m}{\partial t}.$$

Per stati stazionari sappiamo che, in notazione di Dirac, $|\psi_n, t\rangle = e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t}|\psi_n, 0\rangle$; quindi i coefficienti C_n saranno funzioni del tempo proporzionali ai fattori $e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t}$, in altre parole

$$C_m = C_{m_0} e^{-i\frac{E_m}{\hbar}t}, \quad \overline{C_n} = \overline{C_{n_0}} e^{i\frac{E_n}{\hbar}t},$$

C_{m_0}, C_{n_0} , costanti di proporzionalità indipendenti dal tempo. Abbiamo quindi

$$\frac{\partial}{\partial t} (\overline{C_n}C_m) = \frac{i}{\hbar} (E_n - E_m) \overline{C_n}C_m.$$

Il passaggio alla matrice statistica si esegue ora sostituendo i prodotti $\overline{C_n}C_m$ con gli elementi matriciali \mathcal{W}_{mn} . Quindi l'equazione cercata è

$$\dot{\mathcal{W}}_{mn} = \frac{i}{\hbar} (E_n - E_m) \mathcal{W}_{mn}. \quad (2.10)$$

Si può riscrivere questa equazione in forma operatoriale, osservando che

$$[\mathcal{W}, H]_{mn} = (\mathcal{W}H - H\mathcal{W})_{mn} = \sum_l (\mathcal{W}_{ml}H_{ln} - H_{ml}\mathcal{W}_{ln}),$$

dove H_{mn} sono gli elementi di matrice dell'hamiltoniano H del sistema. A questo punto, adoperando la notazione di Einstein sull'indice ripetuto l ed osservando che, nella rappresentazione dell'energia H è diagonale (dunque $H_{nl} = \delta_{nl}E_n$), si ottiene

$$[\mathcal{W}, H]_{mn} = \mathcal{W}_{ml}\delta_{ln}E_n - \mathcal{W}_{ln}\delta_{ml}E_m = (E_n - E_m)\mathcal{W}_{mn}.$$

Ricaviamo così l'equazione operatoriale descrivente l'evoluzione temporale della matrice statistica

$$\dot{\mathcal{W}}(t) = \frac{i}{\hbar} [\mathcal{W}(t), H]. \quad (2.11)$$

Si noti che la (2.11) corrisponde, a meno del segno, alla ben nota equazione di Heisenberg $\dot{\xi}(t) = \frac{i}{\hbar} [H, \xi(t)]$ (con $\xi(t)$ operatore hermitiano rappresentante la grandezza in esame).

Capitolo 3

Richiami alla teoria delle probabilità

3.1 Probabilità e distribuzioni

Del concetto di probabilità è possibile fornire una definizione *empirica* o *frequentista*. Sia E un evento casuale ed n il numero di volte in cui esso si manifesta su un numero totale N di prove; detta $f_n(E) = \frac{n}{N}$ la frequenza relativa dell'evento in questione, alla luce del principio di stabilità della frequenza, si definisce *probabilità* di E , il limite

$$P(E) \approx \lim_{N \rightarrow \infty} f_n(E) = \lim_{N \rightarrow \infty} \left(\frac{n}{N} \right). \quad (3.1)$$

Nel seguito, sarà essenziale il concetto di eventi indipendenti. Due eventi A e B si dicono indipendenti se e solo se $P(A|B) = P(A)$ o $P(B|A) = P(B)$; per la definizione di probabilità condizionata, il tutto si traduce nella condizione $P(A \cap B) = P(A)P(B)$. Questa, estesa ad una famiglia di n eventi (E_1, E_2, \dots, E_n) globalmente indipendenti, si generalizza come

$$P\left(\bigcap_{i=1}^n E_i\right) = \prod_{i=1}^n P(E_i). \quad (3.2)$$

◦ DISTRIBUZIONE DI VARIABILI ALEATORIE DISCRETE.

Sia $X(x_i)$ una variabile aleatoria discreta che può assumere i valori (x_1, \dots, x_n) con le rispettive probabilità $(P(x_1), \dots, P(x_n))$, con la condizione di normalizzazione

$$\sum_i P(x_i) = 1. \quad (3.3)$$

La funzione $P(x_i)$ si definisce *funzione di distribuzione di probabilità* della variabile $X(x_i)$.

▷ *Distribuzione binomiale.*

Una distribuzione di probabilità semplice ed estremamente utile in fisica statistica è la *distribuzione binomiale*. Essa può essere ricavata seguendo il cosiddetto *schema di Bernoulli*. Sia un esperimento aleatorio, la cui esecuzione può dar luogo al verificarsi di due soli eventi incompatibili, A ed \bar{A} , con probabilità $P(A) = p$ ed $P(\bar{A}) = q$, sicché risulti $p + q = 1$. Nell'ipotesi che un tale esperimento sia riproducibile e che ad ogni prova le probabilità di A e di \bar{A} restino invariate, indicando con "successo" il verificarsi dell'evento A , ci chiediamo qual è la probabilità di ottenere n successi su N prove. Il caso $n = 0$ equivale alla situazione in cui l'evento A non si è mai verificato, ovvero $(\bar{A}, \bar{A}, \dots, \bar{A})$. Poiché le *prove* sono *indipendenti*, è: $P(n = 0) = P(\bar{A}, \bar{A}, \dots, \bar{A}) = P(\bar{A}) \cdot P(\bar{A}) \cdot \dots \cdot P(\bar{A}) = q \cdot q \cdot \dots \cdot q = q^N$. Per il caso $n = 1$, invece, esistono N modi diversi di ottenere un successo, a seconda della prova in cui tale successo si registra; la probabilità di ognuna di queste N modalità è pq^{N-1} , come si può facilmente calcolare per una qualsiasi di esse. Per esempio, la probabilità della modalità $(\bar{A}, \bar{A}, \dots, \bar{A}, A, \bar{A}, \bar{A}, \dots, \bar{A})$, dove i primi esiti negativi si sono ripetuti per $(i-1)$ volte e gli ultimi per $(N-i)$ volte (corrispondente a registrare il successo nella i -esima prova), è $P(\bar{A}, \bar{A}, \dots, \bar{A}, A, \bar{A}, \bar{A}, \dots, \bar{A}) = q^{i-1}pq^{N-i} = pq^{N-1}$. La probabilità di ottenere in uno qualsiasi di questi modi *un successo* ed $(N-1)$ *insuccessi*, è data dalla somma delle probabilità delle singole modalità, vale a dire $P(n = 1) = Npq^{N-1}$. In generale, la probabilità di ottenere $n = (0, 1, \dots, N)$ successi su N prove secondo un ordine assegnato è $p^n \cdot q^{N-n}$, ma ci sono

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

modi diversi di ottenere n successi. Pertanto la probabilità ricercata è:

$$P(n) \equiv P_n^N = \binom{N}{n} p^n q^{N-n}. \quad (3.4)$$

Alla luce del teorema binomiale è $\sum_n P_n^N = \sum \binom{N}{n} p^n q^{N-n} = (p+q)^N = 1$; soddisfatta la condizione di normalizzazione, P_n^N è a tutti gli effetti una distribuzione di probabilità.

Consideriamo il seguente esempio: sia V_0 il volume di una scatola contenente N_0 molecole uguali di un gas ideale. Qual è la probabilità di trovare N molecole all'interno di un sottovolume V di V_0 ? Il fatto che si tratti di un gas ideale permette di considerare le N_0 molecole distribuite omogeneamente all'interno della scatola; ne consegue che la probabilità di trovare almeno una molecola nel sottovolume V è uno, ma quale sarà la probabilità di trovarvi una sola molecola? Partiamo dal caso semplice: la probabilità per un volume $V = \frac{V_0}{2}$ è evidentemente $P = \frac{1}{2}$; per un volume $V = \frac{V_0}{3}$, $P = \frac{1}{3}$... Pertanto la probabilità di trovare una molecola in un volume V sarà $p = \frac{V}{V_0}$. Poiché le molecole di un gas ideale non interagiscono tra loro, la probabilità di trovare N molecole nel volume V sarà p^N . A questo punto basta osservare che, affinché le N molecole si trovino nel volume V , è necessario che le restanti $(N_0 - N)$ si trovino all'esterno di V e la probabilità che ciò accada è $q^{N_0-N} = (1-p)^{N_0-N}$. Considerando tutte le possibili combinazioni, la probabilità cercata è:

$$P_{V,N}^{V_0,N_0} = \binom{N_0}{N} \left(\frac{V}{V_0}\right)^N \left(1 - \frac{V}{V_0}\right)^{N_0-N}.$$

○ DISTRIBUZIONE DI VARIABILI ALEATORIE CONTINUE.

Sia X una variabile casuale continua definita su un intervallo $I = (a, b) \subseteq \mathbb{R}$; poiché la variabile è continua, deve necessariamente essere $P(X = x) = 0$, $\forall x \in (a, b)$. Ha dunque senso chiedersi qual è la probabilità che la variabile X assuma un valore compreso nell'intervallo $(x, x + dx)$. Detta probabilità $P(X \in (x, x + dx))$, che qui ribattezziamo $d\omega$, è data dalla relazione

$$d\omega = P(x) dx, \quad (3.5)$$

dove $P(x)$ è la *funzione densità di probabilità* della variabile X , con normalizzazione

$$\int_a^b d\omega = \int_a^b P(x) dx = 1. \quad (3.6)$$

Si può sempre estendere l'intervallo di definizione della variabile casuale alla retta reale.

Un concetto importante in Fisica Statistica è quello di *valor medio*. Esso è direttamente legato alla funzione di distribuzione di probabilità mediante la relazione

$$\langle x \rangle = \int_a^b x d\omega = \int_a^b x P(x) dx. \quad (3.7)$$

È facile mostrare che sono soddisfatte le seguenti proprietà: se $c \in \mathbb{R}$ allora $\langle c \rangle = c$ ed $\langle cX \rangle = c\langle X \rangle$. Osserviamo che, assegnata una funzione $f: \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$, $f \in C^0(I)$, si definisce $\langle f \rangle$ come

$$\langle f \rangle = \int_a^b f(x) d\omega; \quad (3.8)$$

inoltre, date $f_1, f_2 \in C^0(\mathbb{R}, \mathbb{R})$, per il valor medio della somma vale la seguente espressione

$$\langle f_1 + f_2 \rangle = \int_a^b (f_1(x) + f_2(x)) d\omega = \int_a^b f_1(x) d\omega + \int_a^b f_2(x) d\omega. \quad (3.9)$$

Un concetto altrettanto importante che si associa al valor medio di una variabile aleatoria è lo *scarto quadratico medio*. Indicato con $\delta x \equiv (x - \langle x \rangle)$ lo scarto di x dal suo valor medio

(o *fluttuazione* di x), si osserva che lo scarto medio $\langle \delta x \rangle = 0$, per qualsiasi distribuzione di probabilità. Dunque questa grandezza non fornisce alcuna informazione utile sulle caratteristiche della distribuzione considerata. Tuttavia, per il valor medio del quadrato degli scarti, si ottiene

$$\langle (\delta x)^2 \rangle = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2; \quad (3.10)$$

tale grandezza prende il nome di *varianza*. Chiameremo invece *scarto quadratico medio* la quantità $\Delta x = \sqrt{\langle (\delta x)^2 \rangle}$ e *scarto quadratico medio relativo* la quantità $\frac{\Delta x}{\langle x \rangle}$. Si noti che la varianza non è altro che il valor medio della variabile $(\delta x)^2$, infatti

$$\langle (\delta x)^2 \rangle = \int_a^b (\delta x)^2 d\omega = \int_a^b (x - \langle x \rangle)^2 P(x) dx. \quad (3.11)$$

Le grandezze $\langle (\delta x)^2 \rangle$, Δx e $\frac{\Delta x}{\langle x \rangle}$ rappresentano i cosiddetti *indici di dispersione* e vengono adoperate per caratterizzare sinteticamente una distribuzione di probabilità.

Le considerazioni precedenti possono essere estese al caso multidimensionale. Siano n variabili aleatorie (X_1, X_2, \dots, X_n) , ci chiediamo come calcolare la probabilità $P(X_1 \in (x_1, x_1 + dx_1); X_2 \in (x_2, x_2 + dx_2); \dots; X_n \in (x_n, x_n + dx_n))$. In analogia al caso monodimensionale sarà

$$d\omega = P(x_1, x_2, \dots, x_n) dx_1 dx_2 \dots dx_n, \quad (3.12)$$

con la condizione di normalizzazione calcolata sul volume multidimensionale $\mathcal{U} \subseteq \mathbb{R}^n$

$$\int_{\mathcal{U}} d\omega = \int_{\mathcal{U}} P(x_1, \dots, x_n) dx_1 \dots dx_n = 1. \quad (3.13)$$

Nel caso bidimensionale, per due variabili aleatorie *indipendenti* (X_1, X_2) , si ha che $P(x_1, x_2) = P(x_1)P(x_2)$. Ne consegue che

$$d\omega = P(x_1, x_2) dx_1 dx_2 = P(x_1)P(x_2) dx_1 dx_2 = d\omega_1 d\omega_2.$$

Pertanto il valor medio di una funzione fattorizzabile $f(x_1, x_2) = f_1(x_1)f_2(x_2)$ sarà

$$\langle f_1 f_2 \rangle = \int_{\mathcal{U}} f_1(x_1)f_2(x_2) d\omega_1 d\omega_2 = \int_{\mathcal{U}} f_1(x_1)f_2(x_2)P_1(x_1)P_2(x_2) dx_1 dx_2,$$

ovvero in definitiva

$$\langle f_1 f_2 \rangle = \langle f_1 \rangle \cdot \langle f_2 \rangle. \quad (3.14)$$

Questa proprietà caratteristica di funzioni di distribuzione indipendenti è molto particolare in ambito statistico, ma in fisica è estremamente comune. Potrà succedere, infatti, che, per un sistema n -dimensionale, si abbiano parti dello stesso indipendenti da altre, di modo che la funzione di distribuzione dell'intero sistema sia fattorizzabile nel prodotto di due o più funzioni¹.

▷ *Distribuzione gaussiana o normale.*

Una variabile aleatoria X si dice *normalmente distribuita* (o con distribuzione gaussiana) se

$$d\omega = A e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} dx.$$

La condizione di normalizzazione permette di ricavare il parametro moltiplicativo A , di modo che

$$\int_{-\infty}^{+\infty} d\omega = 1 \quad \Rightarrow \quad A \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} dx = 1;$$

¹A scopo di esempio supponiamo che il gruppo formato dalle prime ℓ variabili sia indipendente dal restante gruppo di $(n-\ell)$ variabili. La funzione di distribuzione di probabilità dell'intero sistema sarà dunque fattorizzabile, di modo che $P(x_1, \dots, x_\ell, x_{\ell+1}, \dots, x_n) = P(x_1, \dots, x_\ell)P(x_{\ell+1}, \dots, x_n)$.

ricorrendo ad un cambiamento di variabile, si ottiene²

$$t \equiv \frac{x - \mu}{\sigma\sqrt{2}} \Rightarrow A\sqrt{2\sigma^2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-t^2} dt = A\sqrt{2\sigma^2}\sqrt{\pi} = 1 \Rightarrow A = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}.$$

Sicché la funzione di distribuzione normale assume la classica forma

$$d\omega = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} dx. \quad (3.15)$$

Lo studio della funzione $P(x)$ permette di dedurre che la funzione è simmetrica rispetto al valore centrale $x = \mu$ ed ivi ammette un massimo. Inoltre lo studio della derivata seconda della funzione permette di affermare che essa ha due punti di flesso, distinti, per $x = \mu \pm \sigma$. Inoltre:

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x d\omega = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} x e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} dx \xrightarrow{t \equiv \frac{x-\mu}{\sigma\sqrt{2}}} \frac{\mu}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-t^2} dt = \mu; \quad (3.16)$$

$$\langle (\delta x)^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} (x - \mu)^2 d\omega \xrightarrow{t \equiv \frac{x-\mu}{\sigma\sqrt{2}}} \frac{2\sigma^2}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} t^2 e^{-t^2} dt = \sigma^2; \quad (3.17)$$

$$\Delta x = \sqrt{\langle (\delta x)^2 \rangle} = \sigma. \quad (3.18)$$

È interessante calcolare il valor medio di x^m ($m \in \mathbb{N}$) assumendo la distribuzione gaussiana e considerando $\mu = 0$. Preliminarmente osserviamo che se $m = (2n + 1)$ ($n \in \mathbb{N}$), $\langle x^{2n+1} \rangle = 0$ per ragioni di simmetria. Resta quindi da studiare il caso

$$\langle x^{2n} \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x^{2n} d\omega = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} x^{2n} e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}} dx.$$

Esistono tre strade per la risoluzione del problema: una è ottenuta mediante una procedura ricorsiva di integrazione per parti, un'altra sviluppando l'integrale in termini della funzione Γ (vedi Appendice A), ed in ultimo adoperando le formule di derivazione di funzioni definite mediante integrale³. A tal proposito, consideriamo la funzione $I(\alpha)$, definita come:

$$I(\alpha) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx, \quad \alpha \in \mathbb{R}^+.$$

Adoperando le formule di differenziazione rispetto al parametro α , si ottiene

$$\frac{\partial I(\alpha)}{\partial \alpha} = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial}{\partial \alpha} (e^{-\alpha x^2}) dx = - \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-\alpha x^2} dx,$$

²Alla luce della formula generalizzata per l'integrale di Eulero:

$$I(\alpha) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}.$$

³Nel caso più generale, consideriamo la funzione così definita:

$$G(x_1, \dots, x_n) = \int_{\alpha(x_1, \dots, x_n)}^{\beta(x_1, \dots, x_n)} f(x_1, \dots, x_n, t) dt;$$

considerato che $G(x_1, \dots, x_n) = H(x_1, \dots, x_n; \alpha(x_1, \dots, x_n); \beta(x_1, \dots, x_n))$, per il teorema di derivazione della funzione composta, si ha che

$$G_{x_i}(x_1, \dots, x_n) = \int_{\alpha(x_1, \dots, x_n)}^{\beta(x_1, \dots, x_n)} f_{x_i}(x_1, \dots, x_n; t) dt + f(x_1, \dots, x_n; \beta(x_1, \dots, x_n))\beta_{x_i}(x_1, \dots, x_n) + \\ - f(x_1, \dots, x_n; \alpha(x_1, \dots, x_n))\alpha_{x_i}(x_1, \dots, x_n),$$

$\forall i \in \{1, \dots, n\}$. Ad esempio, nel caso più semplice $n = 1$:

$$G(x) = \int_{\alpha(x)}^{\beta(x)} f(x, t) dt \Rightarrow G'(x) = \int_{\alpha(x)}^{\beta(x)} f_x(x, t) dt + f(x; \beta(x))\beta'(x) - f(x; \alpha(x))\alpha'(x).$$

$$\frac{\partial^2 I(\alpha)}{\partial \alpha^2} = - \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial}{\partial \alpha} \left(x^2 e^{-\alpha x^2} \right) dx = (-1)^2 \int_{-\infty}^{+\infty} x^4 e^{-\alpha x^2} dx.$$

Iterando il procedimento, dal calcolo della derivata n -esima risulta

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x^{2n} e^{-\alpha x^2} dx = (-1)^n \frac{\partial^n I(\alpha)}{\partial \alpha^n}.$$

Sappiamo, però, che $I(\alpha) = \sqrt{\pi/\alpha}$, pertanto:

$$\frac{\partial^n I(\alpha)}{\partial \alpha^n} = \sqrt{\pi} \left(-\frac{1}{2} \right) \left(-\frac{3}{2} \right) \dots \left(-\frac{2n-1}{2} \right) \alpha^{-\frac{1}{2}-n} = (-1)^n \sqrt{\pi} \frac{(2n-1)!!}{2^n} \alpha^{-\frac{1}{2}-n}.$$

Dunque la formula generale sarà

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x^{2n} e^{-\alpha x^2} dx = \sqrt{\pi} \frac{(2n-1)!!}{2^n} \alpha^{-\frac{1}{2}-n}. \quad (3.19)$$

Tornando al caso di partenza, possiamo adoperare la formula ricavata imponendo $\alpha = \frac{1}{2\sigma^2}$; segue che $\alpha^{-\frac{1}{2}-n} = (2\sigma^2)^{\frac{1}{2}+n} = \sqrt{2}\sigma^{2n+1}2^n$. Pertanto, dalla (3.19), sarà

$$\langle x^{2n} \rangle = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} x^{2n} e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}} dx = (2n-1)!!\sigma^{2n}. \quad (3.20)$$

È possibile (ed istruttivo) risolvere il problema della ricerca del valor medio di x^m in termini ancor più generali. Molto spesso in statistica si incontrano integrali del tipo

$$I_n = \int_0^{+\infty} x^m e^{-\alpha x^2} dx,$$

specialmente adoperando la distribuzione di Maxwell delle velocità per la ricerca di valori medi. Questo genere di integrali non rientra nella tipologia studiata in precedenza, anche se, come vedremo, può essere adattata, permettendo di ricavare la relazione (3.19).

Tenendo a mente l'espressione di $\Gamma(z)$ (vedi App.A) ed imponendo il cambiamento di variabile $\alpha x^2 = y$, possiamo scrivere I_n in termini della funzione Gamma, ovvero

$$I_n = \frac{1}{2} \alpha^{-\frac{n+1}{2}} \int_0^{+\infty} y^{\frac{n+1}{2}} e^{-y} dy = \frac{1}{2} \alpha^{-\frac{n+1}{2}} \Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right). \quad (3.21)$$

In particolare, per $n = 2m$ ($m \in \mathbb{N}^+$), I_{2m} esprime l'integrale della funzione (simmetrica rispetto all'asse $x = 0$) $x^{2m} e^{-\alpha x^2}$ sull'intervallo $(0, +\infty)$. Allora, per la proprietà (A.6),

$$I_{2m} = \sqrt{\pi} \frac{(2m-1)!!}{2^{m+1}} \alpha^{-\frac{1}{2}-m},$$

nient'altro che la (3.19), pensata però su \mathbb{R}^+ . Invece, per $n = 2m + 1$, alla luce della (A.1), è

$$I_{2m+1} = \frac{n!}{2} \alpha^{-(m+1)}.$$

○ IL TEOREMA LIMITE CENTRALE.

Siano assegnate n variabili casuali indipendenti (X_1, \dots, X_n) e siano $(P(x_1), \dots, P(x_n))$ le rispettive funzioni di distribuzione di probabilità, ciascuna con valore medio $\langle x_i \rangle$ e scarto quadratico medio $\langle (\delta x_i)^2 \rangle$, finiti. La variabile aleatoria X , costruita come una qualunque combinazione lineare delle variabili X_i , con coefficienti costanti α_i

$$X = \sum_{i=1}^n \alpha_i X_i,$$

ha una distribuzione di probabilità che tende a quella normale al crescere di n .

In base alla proprietà di cui godono rispettivamente il valor medio e lo scarto quadratico medio di una combinazione lineare di variabili casuali, si può porre:

$$\langle X \rangle = \sum_{i=1}^n \alpha_i \langle x_i \rangle, \quad \Delta^2 \equiv \sum_{i=1}^n \alpha_i^2 \langle (\delta x_i)^2 \rangle, \quad (3.22)$$

per cui il teorema del limite centrale afferma che la variabile casuale X ha, al crescere di n , una distribuzione di probabilità data da:

$$d\Omega(X) = \frac{1}{\Delta\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(X-\langle X \rangle)^2}{2\Delta^2}} dX. \quad (3.23)$$

Osservazione I.

In fisica statistica il teorema limite centrale svolge un ruolo di primaria importanza. Per comprenderne il perché, basta osservare che un generico sistema macroscopico è costituito da un numero di particelle incredibilmente grande (dell'ordine di 10^{23}) e pertanto la distribuzione che lo descrive tende, senza dubbio, ad una distribuzione gaussiana.

Osservazione II.

È possibile mostrare che, al crescere del numero di prove N , la distribuzione binomiale P_n^N , tende alla distribuzione di Gauss ed alla distribuzione di Poisson, rispettivamente adoperando la condizione $p = (\text{costante})$ e $p \rightarrow 0$. Formalmente:

$$\lim_{N \rightarrow \infty} (P_n^N \sqrt{npq}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}x^2} \quad \text{dove} \quad x \equiv \frac{m - np}{\sqrt{npq}}; \quad (3.24)$$

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \lim_{p \rightarrow 0} P_n^N = \frac{a^m}{m!} e^{-a} \quad a > 0. \quad (3.25)$$

Parte I

Fondamenti di Meccanica Statistica

Capitolo 4

Principi fondamentali della statistica

4.1 Distribuzione statistica

La *fisica statistica*, o brevemente la *statistica*, studia le leggi particolari che reggono il comportamento e le proprietà dei corpi macroscopici, vale a dire dei corpi composti da un enorme numero di particelle: atomi e molecole. Il carattere generale di queste leggi non dipende essenzialmente dal tipo di meccanica, classica o quantistica, che si applica per descrivere il movimento delle particelle. Tuttavia in questi due casi i ragionamenti necessari per dimostrare queste leggi sono diversi; per comodità dell'esposizione, faremo prima tutti i ragionamenti supponendo valida la meccanica classica.

Scrivendo le equazioni del moto di un sistema meccanico in numero pari ai gradi di libertà ed integrandole, possiamo in linea di principio ottenere una descrizione esauriente del movimento del sistema. Però se il sistema, sia pure soggetto alle leggi della meccanica classica, è costituito da un enorme numero di gradi di libertà, per l'applicazione dei metodi della meccanica classica bisogna scrivere e risolvere lo stesso numero di equazioni differenziali, il che è praticamente impossibile (basti pensare alle notevoli difficoltà matematiche che si incontrano già nella risoluzione del problema a tre corpi!). È da sottolineare che, anche se fosse possibile in generale integrare queste equazioni, sarebbe assolutamente impossibile inserire nella soluzione generale le condizioni iniziali per le velocità e le coordinate della particelle.

Pertanto la meccanica classica non ci viene incontro nello studio in questione ed, a prima vista, si potrebbe concludere di qui che, al crescere del numero di particelle, le proprietà del sistema meccanico devono diventare indefinitamente complicate ed intricate e che è impossibile scorgere nel comportamento del corpo macroscopico traccia di alcuna legge. Ma non è così e, come vedremo più avanti, per un numero molto grande di particelle compaiono nuove leggi del tutto particolari.

Queste sono le cosiddette *leggi statistiche* dovute proprio alla presenza di un gran numero di particelle che compongono il corpo, leggi in nessun caso riducibili a leggi puramente meccaniche. Il loro tratto specifico è che esse perdono senso quando si passa ad un sistema meccanico con un piccolo numero di gradi di libertà. Pertanto, anche se il movimento di un sistema con un grande numero di gradi di libertà ubbidisce alle stesse leggi della meccanica che il movimento di un sistema con un piccolo numero di gradi di libertà, la presenza di un grande numero di gradi di libertà implica leggi qualitativamente nuove.

L'importanza della statistica tra gli altri settori della fisica teorica è dovuta al fatto che si ha spesso a che fare in natura con dei corpi macroscopici, il cui comportamento non può essere completamente descritto, per le suddette ragioni, con metodi propriamente meccanici; questi corpi macroscopici sono retti da leggi statistiche.

Consideriamo un sistema macroscopico (od un sistema di corpi) ad n gradi di libertà, isolato, non interagente cioè con nessun altro corpo. Supponiamo di separare da esso una parte che, pur essendo assai piccola rispetto all'intero sistema, sia al tempo stesso macroscopica, che chiameremo d'ora in avanti *sottosistema*. Evidentemente esso è ancora un sistema meccanico, ma non più isolato, in quanto interagente con le altre parti del sistema. Dal momento che il numero di gradi di libertà di queste altre parti è grande, le interazioni hanno un carattere molto complicato ed intricato e pertanto lo stato del sottosistema in esame varia nel tempo in maniera molto complicata e confusa. Dal momento che, come è stato già detto, la complessità del sistema non permette di risolverne il comportamento mediante un approccio puramente meccanico, possiamo affrontare il problema sotto un altro aspetto.

Il metodo statistico è basato sul fatto che, in forza della grande complessità e della confusione di azioni esercitate dalle altre parti del sistema, durante un intervallo di tempo sufficientemente lungo il sottosistema passerà un gran numero di volte per tutti gli stati possibili (in altre parole, lo

spazio delle fasi associato al sistema in esame è interamente coperto). Più precisamente possiamo formulare ciò nel seguente modo. Consideriamo un intorno $\Delta V \equiv \Delta q \Delta p$ del generico punto (q, p) dello spazio delle fasi (evidentemente $q = (q_1, \dots, q_n)$ e $p = (p_1, \dots, p_n)$). Si può affermare che, durante un tempo T sufficientemente lungo, la traiettoria delle fasi, indefinitamente complicata, passerà molte volte per ogni elemento di volume. Dunque, indicando con Δt l'intervallo totale del tempo durante il quale il sottosistema si trova nell'intorno ΔV , quando il tempo totale T cresce indefinitamente, il rapporto $\Delta t/T$ tende ad un limite finito

$$\omega = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{\Delta t}{T}. \quad (4.1)$$

Questa grandezza può evidentemente essere considerata come la probabilità che, osservando il sottosistema in qualsiasi istante, possiamo trovarlo nel dato elemento ΔV dello spazio delle fasi¹.

Tuttavia, è più opportuno ragionare in termini di volumi infinitesimi dello spazio delle fasi

$$dq dp = dq_1 dq_2 \dots dq_n dp_1 dp_2 \dots dp_n, \quad (4.2)$$

richiedendo che le n-uple q e p varino con continuità in tale spazio. In questo modo è possibile introdurre la probabilità $d\omega$ che le coordinate canoniche q_i e p_i assumano valori compresi nei dati intervalli infinitesimi $(q_i, q_i + dq_i)$, $(p_i, p_i + dp_i)$

$$d\omega = \rho(p_1, \dots, p_n; q_1, \dots, q_n) dp dq, \quad (4.3)$$

dove $\rho(p_1, \dots, p_n; q_1, \dots, q_n)$ è una funzione di tutte le coordinate e gli impulsi (per brevità, la scriveremo $\rho(p, q)$ o semplicemente ρ). La funzione ρ , che funge da "densità" di distribuzione delle probabilità nello spazio delle fasi è una caratteristica del sottosistema in esame e prende il nome di *funzione di distribuzione statistica* (o, brevemente, *funzione di distribuzione*). La funzione di distribuzione deve, evidentemente, soddisfare la *condizione di normalizzazione*

$$\int d\omega = \int \rho(p, q) dp dq = 1, \quad (4.4)$$

dove l'integrale è esteso a tutto lo spazio delle fasi e ciò significa semplicemente che la somma delle probabilità dei diversi stati possibili deve essere pari ad uno. La ricerca della distribuzione statistica per ogni sottosistema, costituisce il problema fondamentale della statistica.

Se il detto problema è risolto, quindi se la distribuzione del sottosistema in esame è nota, sarà possibile calcolare il valore medio di qualunque *grandezza microscopica* $f(p, q)$ del sistema:

$$\langle f(p, q) \rangle = \int f(p, q) \rho(p, q) dp dq, \quad (4.5)$$

ovvero di tutte quelle grandezze legate alle singole componenti di ciascuna delle coordinate q e p dello spazio delle fasi (l'energia o la temperatura ad esempio), ottenendo in questo modo delle quantità caratterizzanti l'intero sistema. Chiameremo queste ultime *grandezze macroscopiche* del sistema. È importante osservare che nella pratica, quando la statistica si applica ai corpi macroscopici, il suo carattere probabilistico in generale non si manifesta. Questo si spiega con il fatto che, osservando un corpo macroscopico durante un intervallo di tempo sufficientemente lungo, tutte le grandezze fisiche che caratterizzano il corpo risultano praticamente costanti (uguali ai valori medi) e molto raramente subiscono variazioni notevoli; si tratta ovviamente delle grandezze macroscopiche.

È opportuno sottolineare un ulteriore fatto di importanza essenziale in statistica. La distribuzione statistica del sottosistema in esame, per costruzione, *non dipende esplicitamente dal tempo*. Essa, infatti, è stata ottenuta lavorando su un intervallo di tempo infinito. Analogamente vale a dirsi per la funzione di distribuzione $\rho(p, q)$, la cui dipendenza dal tempo sarà, dunque, implicita².

¹Per brevità, come al solito diremo che il sistema "si trova nell'elemento ΔV dello spazio delle fasi", supponendo con questo che il sistema si trovi in stati che corrispondono a punti dello spazio delle fasi appartenenti a ΔV .

²Ciò significa che $\frac{\partial \rho}{\partial t}$ è zero, mentre $\frac{d\rho}{dt}$ non lo è necessariamente.

Inoltre $\rho(p, q)$ non dipende dallo stato iniziale di un'altra piccola parte appartenente allo stesso sistema, poiché l'azione di questo stato iniziale sarà completamente soppressa, durante un intervallo di tempo sufficientemente lungo, dall'azione esercitata dalle altre parti molto più grandi. La distribuzione statistica non dipende neanche dallo stato iniziale del piccolo sottosistema scelto, poiché quest'ultimo passa, col tempo, per tutti gli stati possibili, ciascuno dei quali può essere assunto come stato iniziale.

Pertanto la statistica permette di calcolare i valori medi delle grandezze che caratterizzano i corpi macroscopici e di fare quindi previsioni che si verificano con molta precisione per la maggior parte di un intervallo di tempo sufficientemente lungo, in modo che l'influenza dello stato iniziale del corpo sia smorzata. In questo senso, le previsioni della statistica assumono carattere non probabilistico, ma praticamente determinato.

4.2 Indipendenza statistica

I sottosistemi di cui abbiamo finora parlato non sono di per sé isolati. Viceversa, sono in interazione continua con le altre parti del sistema. Ma poiché queste parti, piccole rispetto al sistema intero, sono anch'esse corpi macroscopici, possiamo assumere che in intervalli di tempo non troppo lunghi si comportino pressappoco come sistemi isolati. Infatti sono prevalentemente le particelle che si trovano in prossimità della superficie del sottosistema ad entrare in interazione con le parti circostanti. Pertanto, se il sottosistema è sufficientemente grande, l'energia di interazione con le parti circostanti sarà piccola rispetto alla sua energia interna. Possiamo quindi affermare che i sottosistemi sono quasi-isolati in intervalli di tempo sufficientemente brevi. Vediamo il concetto con maggiore dettaglio. Consideriamo due sottosistemi 1 e 2 di un sistema macroscopico: l'energia E_1 del primo sottosistema è una grandezza microscopica additiva e pertanto sarà proporzionale al numero di particelle in esso contenute, ovvero $E_1(p_1, q_1) \propto N_1$; analogamente, per il secondo sottosistema, $E_2(p_2, q_2) \propto N_2$. Poiché i due sistemi interagiscono, l'energia di interazione sarà proporzionale al numero di particelle ΔN coinvolte in essa, generalmente molto minore di N_1 ed N_2 . Quindi $E_{int} \propto \Delta N$ con $\frac{\Delta N}{N_1}, \frac{\Delta N}{N_2} \ll 1$, ovvero l'energia di interazione sarà molto più bassa dell'energia dei due sottosistemi.

Il fatto di poter assumere debole l'interazione tra i diversi sottosistemi, permette anche di considerare questi sottosistemi statisticamente indipendenti. L'*indipendenza statistica* significa che lo stato in cui si trova uno dei sottosistemi non influisce affatto sulla probabilità che gli altri sottosistemi si trovino in diversi stati.

Matematicamente l'indipendenza statistica dei sottosistemi significa che la probabilità che il sottosistema composto si trovi nell'elemento di volume di fase $dV_{1,2} = dV_1 \cdot dV_2$, si decompone in prodotto delle probabilità che ciascuno dei sottosistemi si trovi rispettivamente in dV_1 e dV_2 . Pertanto possiamo scrivere

$$\rho_{12}(p_1, q_1; p_2, q_2) = \rho_1(p_1, q_1)\rho_2(p_2, q_2) \quad \text{ovvero} \quad \rho_{12} = \rho_1 \cdot \rho_2, \quad (4.6)$$

dove ρ_{12} è la distribuzione statistica del sottosistema composto e ρ_1 e ρ_2 sono le funzioni di distribuzione dei sottosistemi componenti. Dunque, nell'ipotesi che $E_{int} \ll E_1, E_2$, la distribuzione statistica del sottosistema composto è fattorizzabile. Ciò significa che, alla luce della (3.14), date due grandezze fisiche f_1 ed f_2 , appartenenti rispettivamente al sottosistema 1 ed al sottosistema 2, il valor medio del prodotto $f_1 f_2$ è uguale al prodotto dei valori medi:

$$\langle f_1 f_2 \rangle = \langle f_1 \rangle \cdot \langle f_2 \rangle. \quad (4.7)$$

È importante non dimenticare che tutto il ragionamento è valido solo per intervalli di tempo sufficientemente brevi; viceversa l'indipendenza statistica non è necessariamente garantita, non essendo più i sottosistemi quasi-isolati.

Sia $f(p, q)$ una grandezza additiva del sistema in esame. Suddividiamo il sistema in n sottosistemi pressappoco uguali e statisticamente indipendenti, sicché risulti

$$f(p, q) = \sum_{i=1}^n f_i(p_i, q_i), \quad \langle f(p, q) \rangle = \sum_{i=1}^n \langle f_i(p_i, q_i) \rangle,$$

dove le grandezze $f_i(p_i, q_i)$ si riferiscono alle diverse parti. Al crescere del numero di parti

$$\langle f \rangle \sim n,$$

ovvero cresce quasi proporzionalmente ad n . Ricordiamo che, pur non conoscendo come è fatta una determinata grandezza è sempre possibile calcolare alcuni parametri che ne caratterizzano la distribuzione. Determiniamo quindi lo scarto quadratico medio della grandezza f : indicando con $\delta f = f - \langle f \rangle$ lo scarto di f dal suo valor medio, abbiamo:

$$\delta f = f - \langle f \rangle = \sum_{i=1}^n (f_i - \langle f_i \rangle) = \sum_{i=1}^n \delta f_i,$$

$$(f - \langle f \rangle)^2 = \left(\sum_{i=1}^n \delta f_i \right)^2 = \sum_{i=1}^n (\delta f_i)^2 + 2 \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^n \delta f_i \delta f_j,$$

$$\langle (f - \langle f \rangle)^2 \rangle = \left\langle \sum_{i=1}^n (\delta f_i)^2 \right\rangle + 2 \left\langle \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^n \delta f_i \delta f_j \right\rangle = \sum_{i=1}^n \langle (\delta f_i)^2 \rangle + 2 \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^n \langle \delta f_i \delta f_j \rangle.$$

Avendo richiesto che gli n sottosistemi del sistema in esame siano statisticamente indipendenti, risulta $\langle \delta f_i \delta f_j \rangle = \langle \delta f_i \rangle \langle \delta f_j \rangle$; quindi, poiché $\langle \delta f_i \rangle = \langle (f_i - \langle f_i \rangle) \rangle = 0$, abbiamo

$$\langle (\delta f)^2 \rangle = \sum_{i=1}^n \langle (\delta f_i)^2 \rangle. \quad (4.8)$$

Di conseguenza, al crescere di n risultano valide le seguenti relazioni:

$$\langle (\delta f)^2 \rangle \sim n \quad \implies \quad \Delta f \sim \sqrt{n}.$$

Dunque lo scarto quadratico medio relativo della grandezza f è inversamente proporzionale a \sqrt{n}

$$\frac{\Delta f}{\langle f \rangle} \sim \frac{1}{\sqrt{n}}. \quad (4.9)$$

Il risultato ottenuto si può enunciare nel seguente modo: lo scarto quadratico medio relativo di ogni grandezza additiva f decresce proporzionalmente all'inverso della radice quadrata del numero di particelle contenute nel corpo macroscopico e, di conseguenza, per un numero sufficientemente grande di particelle, la distribuzione statistica di f è fortemente piccata attorno ad $\langle f \rangle$. Per questo si può assumere che la grandezza f è praticamente indipendente dal tempo ed uguale al suo valore medio. Ciò significa che la probabilità che il valore di f sia diverso da $\langle f \rangle$ è praticamente nulla. Infine, il fatto che la tendenza di ogni sistema sia quella di raggiungere lo stato più probabile, rende lo stato del valor medio il più probabile. Diremo allora che

uno stato di un sistema macroscopico tale per cui ogni sottosistema coincide con il suo valore medio³ è uno stato di equilibrio.

³Ovvero tale per cui risulti che $\forall f, f_i = \langle f_i \rangle, i = 1, \dots, n$.

4.3 Teorema di Liouville

Torniamo allo studio delle proprietà della funzione di distribuzione statistica.

Consideriamo a tal proposito un sistema macroscopico isolato ed osserviamone un generico sottosistema. Supponiamo che quest'ultimo si trovi all'istante $t = t_0$ nello stato descritto dal punto A_0 dello spazio delle fasi e che, dopo un certo tempo $t = t_n$, si trovi nello stato A_n . Suddividiamo questo intervallo di tempo in un numero molto grande di piccoli intervallini, ugualmente spazati, corrispondenti agli istanti t_0, t_1, \dots, t_n . Evidentemente a ciascuno di questi istanti corrisponderà un punto della curva rappresentante nello spazio delle fasi l'evoluzione temporale degli stati del sottosistema (chiameremo questi punti A_0, A_1, \dots, A_n). Dal momento che la distribuzione statistica $\rho(p, q)$ è definita in ogni punto dello spazio delle fasi, essa sarà, a maggior ragione, definita in A_0, A_1, \dots, A_n .

Anziché considerare i punti che rappresentano gli stati di un sottosistema nei diversi istanti t_0, t_1, \dots, t_n , si può, in modo puramente formale, considerare contemporaneamente un numero molto grande di sottosistemi identici (costituenti quello che, in genere, viene chiamato *insieme statistico*) che si trovano in un istante arbitrario ($t = t_0$, ad esempio) in stati rappresentati dai punti A_0, A_1, \dots, A_n .

Seguiamo ora il movimento ulteriore dei punti (che supponiamo essere ciclico⁴) dello spazio delle fasi, che rappresentano gli stati dei sottosistemi, durante un intervallo di tempo non troppo lungo ma tale che il sottosistema quasi-isolato possa essere considerato, con buona approssimazione, come un sistema isolato.

Al passare del tempo la distribuzione statistica $\rho(p, q)$ svolge il ruolo di densità di probabilità di un flusso stazionario di stati, dal momento che i punti di fase si spostano nel tempo in modo tale che la densità di distribuzione resti invariante in ogni punto e sia proporzionale al valore corrispondente di ρ . In modo puramente formale si può dunque considerare questo spostamento dei punti di fase come una corrente stazionaria di "gas" nello spazio delle fasi a $2n$ dimensioni ed applicarvi la ben nota *equazione di continuità*. Quest'ultima ha la forma

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{v}) = 0,$$

(ρ la densità, \vec{v} la velocità del gas) che, per una corrente stazionaria, si scrive come

$$\nabla \cdot (\rho \vec{v}) = 0.$$

Generalizzando quest'ultima espressione al caso di uno spazio a $2n$ dimensioni, si scrive

$$\sum_{i=1}^{2n} \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho \dot{x}_i) = 0.$$

Qui le "coordinate" x_i corrispondono alle coordinate q ed agli impulsi p e le velocità \dot{x}_i alle derivate rispetto al tempo \dot{q} e \dot{p} . Abbiamo quindi

$$\sum_{i=1}^n \left[\frac{\partial}{\partial q_i} (\rho \dot{q}_i) + \frac{\partial}{\partial p_i} (\rho \dot{p}_i) \right] = 0.$$

Calcolando le derivate scriviamo

$$\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) + \rho \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right) = 0. \quad (4.10)$$

Supponendo l'esistenza di una Hamiltoniana $H = H(p, q)$, del sottosistema in esame, saranno valide le equazioni del moto nella forma di Hamilton

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}.$$

⁴Nel senso che al passaggio dal generico istante t_0 a quello immediatamente successivo t_1 , si ha uno «scambio» degli stati dei sottosistemi di modo che $A_0 \rightarrow A_1, A_1 \rightarrow A_2, \dots, A_n \rightarrow A_0$.

Richiedendo che H sia sufficientemente regolare affinché sia valido il Teorema di Schwartz, è

$$\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} = \frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial p_i} = -\frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i}.$$

Dunque il secondo termine a primo membro della (4.10) è identicamente nullo. Il primo termine è invece la derivata totale rispetto al tempo della funzione di distribuzione per un sottosistema ad n gradi di libertà. In definitiva, otteniamo la seguente relazione

$$\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) = \frac{d}{dt} [\rho(p, q)] \quad \implies \quad \frac{d\rho}{dt} = 0. \quad (4.11)$$

Siamo giunti ad una conclusione molto importante: la funzione di distribuzione è costante lungo le traiettorie dello spazio delle fasi del sottosistema (quasi-isolato), cioè ρ è un *integrale primo del moto*⁵. Questo risultato prende il nome di **teorema di Liouville**.

Si noti che niente preclude la possibilità di estendere il risultato ottenuto anche alla distribuzione statistica del sistema macroscopico nella sua interezza: basterà supporre che quest'ultimo sia in realtà una piccola parte di un certo sistema molto più grande (detto *termostato* o *bagno termico*) in stato di equilibrio, tale per cui l'energia media del sistema (che ora è un sottosistema non isolato del bagno termico) corrisponda all'energia effettiva dello stesso. Quindi

la distribuzione statistica di un corpo macroscopico isolato (sistema o sottosistema) è un integrale primo del moto.

4.4 Ruolo dell'energia

Consideriamo due sottosistemi statisticamente indipendenti di un sistema macroscopico isolato. Indicando con ρ_{12} la distribuzione del sistema composto, sappiamo che $\rho_{12} = \rho_1 \rho_2$, dove ρ_1 e ρ_2 rappresentano le distribuzioni dei sottosistemi presi separatamente, per cui

$$\ln \rho_{12} = \ln \rho_1 + \ln \rho_2, \quad (4.12)$$

cioè il logaritmo della funzione di distribuzione del sistema è una grandezza additiva. Inoltre, dal teorema di Liouville sappiamo che ρ è un integrale primo del moto e che quindi qualsiasi funzione $f(\rho)$, supposta differenziabile, sarà un integrale primo del moto⁶. Ne deduciamo che

per un sistema macroscopico isolato composto da sottosistemi statisticamente indipendenti, il logaritmo della funzione di distribuzione è un integrale del moto additivo.

Come è noto dalla meccanica, esistono in tutto **sette integrali primi del moto additivi indipendenti**: *energia, tre componenti del vettore impulso e tre componenti del vettore momento angolare*. Indichiamo queste grandezze per l' a -esimo sottosistema (come funzioni delle coordinate e degli impulsi delle sue particelle) rispettivamente con $E_a(p, q)$, $\vec{P}_a(p, q)$, $\vec{M}_a(p, q)$. L'unica combinazione additiva di queste grandezze è la combinazione lineare

$$\beta E_a(p, q) + \vec{\gamma} \cdot \vec{P}_a(p, q) + \vec{\delta} \cdot \vec{M}_a(p, q),$$

dove i coefficienti, β , $\vec{\gamma}$ e $\vec{\delta}$ sono costanti di proporzionalità e devono essere gli stessi per tutti i sottosistemi del sistema isolato in esame.

Dunque deve essere necessariamente $\ln \rho_a = \beta E_a + \vec{\gamma} \cdot \vec{P}_a + \vec{\delta} \cdot \vec{M}_a$. Inoltre, poiché ρ rappresenta una funzione di distribuzione, essa deve soddisfare una condizione di normalizzazione. È dunque opportuno aggiungere la costante banale α_a (caratteristica del sottosistema a -esimo) che è integrale primo del moto triviale ed additivo, ottenendo

$$\ln \rho_a = \alpha_a + \beta E_a + \vec{\gamma} \cdot \vec{P}_a + \vec{\delta} \cdot \vec{M}_a. \quad (4.13)$$

⁵Poiché si parla di sottosistemi quasi-isolati, il risultato ottenuto vale per intervalli di tempo non troppo lunghi.

⁶Infatti, presa una generica funzione differenziabile $f = f(\rho)$, abbiamo che $\frac{d}{dt} f(\rho) = \frac{df}{d\rho} \frac{d\rho}{dt} = 0$.

La relazione ricavata è di estrema importanza in statistica: essa rappresenta essenzialmente un *ponte tra la meccanica classica e la meccanica statistica* ed inoltre permette di ricavare la funzione di distribuzione ρ_a del a -esimo sottosistema di un determinato sistema macroscopico, pensata come esponenziale della quantità $\alpha_a + \beta E_a + \vec{\gamma} \cdot \vec{P}_a + \vec{\delta} \cdot \vec{M}_a$.

Le precedenti considerazioni permettono immediatamente di ricavare, per un sistema isolato, una funzione di distribuzione semplice, adatta alla descrizione delle sue proprietà statistiche. Evidentemente, il fatto che il sistema sia isolato, si traduce nella condizione che i valori di energia, impulso e momento angolare siano fissati. Allora, indicando questi ultimi rispettivamente con E_0 , \vec{P}_0 ed \vec{M}_0 , possiamo scrivere ρ nella semplice forma

$$\rho(p, q) = \begin{cases} 0 & \text{se } E \neq E_0, \quad \vec{P} \neq \vec{P}_0, \quad \vec{M} \neq \vec{M}_0, \\ \text{cost} & \text{se } E = E_0, \quad \vec{P} = \vec{P}_0, \quad \vec{M} = \vec{M}_0. \end{cases}$$

È ovvio che la funzione così definita resta, in ogni caso, costante lungo la traiettoria nello spazio delle fasi del sistema, vale a dire soddisfa al teorema di Liouville. Tuttavia, questa formulazione non è del tutto esatta. Infatti, i punti determinati dalle equazioni

$$E(p, q) = E_0, \quad \vec{P}(p, q) = \vec{P}_0, \quad \vec{M}(p, q) = \vec{M}_0, \quad (4.14)$$

rappresentano un insieme di sette vincoli in uno spazio delle fasi $6n$ dimensionale, in altre parole costituiscono una certa varietà a $(6n - 7)$ dimensioni. Quindi, perché l'integrale $\int \rho(p, q) dp dq$ sia diverso da zero (cioè, perché sia possibile la condizione di normalizzazione), la funzione $\rho(p, q)$ deve diventare infinita in questi punti e restare nulla altrove. Occorre allora adoperare la δ di Dirac, sicché ρ abbia la forma

$$\rho = A \cdot \delta(E - E_0) \cdot \delta(\vec{P} - \vec{P}_0) \cdot \delta(\vec{M} - \vec{M}_0), \quad (4.15)$$

con A costante di normalizzazione. Quella ricavata rappresenta la scrittura esatta della distribuzione statistica per un sistema isolato: essa soddisfa il teorema di Liouville e la condizione di normalizzazione e prende il nome di **distribuzione microcanonica**.

Dalla precedente si ottiene che

$$d\omega = A \cdot \delta(E - E_0) \cdot \delta(\vec{P} - \vec{P}_0) \cdot \delta(\vec{M} - \vec{M}_0) dp dq.$$

L'impulso ed il momento angolare di un sistema isolato sono completamente legati al suo moto: tale moto sarà di traslazione, rotazione o rototraslazione uniforme. Pertanto possiamo dire che lo stato statistico di un sistema che compie un dato moto dipende solo dalla sua energia. Quindi l'energia assume in statistica un ruolo del tutto particolare.

Consideriamo un certo sistema hamiltoniano in cui sia presente un potenziale:

$$H(p, q) = \frac{p^2}{2m} + V(q).$$

Dalle equazioni di Hamilton è $\dot{p}_i = -\frac{\partial H(p, q)}{\partial q_i} = -\frac{\partial V(q)}{\partial q_i}$, ovvero \vec{P} ed \vec{M} , in presenza di un potenziale, potrebbero non essere integrali primi del moto; mentre, nell'ipotesi che H non dipenda esplicitamente dal tempo e che V non sia un potenziale generalizzato, $H \equiv E$ e risulta $\frac{dH}{dt} = 0$, ovvero l'energia del sistema è un integrale primo del moto additivo. In queste condizioni si può adoperare al posto della (4.13), l'espressione più semplice

$$\ln \rho_a = \alpha_a + \beta E_a. \quad (4.16)$$

La distribuzione microcanonica per tutto il sistema si scriverà nella forma

$$\rho = A \cdot \delta(E - E_0) \quad \Longrightarrow \quad d\omega = A \cdot \delta(E - E_0) dp dq, \quad (4.17)$$

dalla quale possiamo affermare che la probabilità di trovare il sistema in esame in uno stato compreso nel pluri-intervallo $(p, p + dp) \times (q, q + dq)$ dello spazio delle fasi, è costante $\forall(p, q)$. Ciò significa che le curve descriventi l'evoluzione degli stati del sistema coprono, in modo uniforme, tutto lo spazio delle fasi. Si parla in tal caso di *proprietà ergodica* del sistema.

In fisica esistono sistemi che non godono della proprietà di ergodicità e pertanto, per questi, la distribuzione microcanonica non sarà valida. È importante prestare la massima attenzione su un fatto: per un sottosistema la relazione $\ln \rho_a = \alpha_a + \beta E_a$ è sempre valida⁷, anche in assenza di ergodicità, in quanto riguarda unicamente il sottosistema; invece perché la (4.17) sia valida, è necessario richiedere valida l'ipotesi di ergodicità.

4.5 Statistica quantistica

In Meccanica Quantistica è inefficace affrontare il problema della determinazione del comportamento di un corpo macroscopico con metodi puramente meccanici. Una tale strategia richiederebbe la risoluzione della equazione di Schrödinger per un sistema composto da tutte le particelle del corpo (compito ancor più arduo dell'integrazione delle equazioni del moto classiche) ed ammesso che fosse possibile trovarne la soluzione generale, sarebbe assolutamente impossibile scegliere e scrivere la soluzione particolare che soddisfi alle condizioni concrete del problema, poiché questa soluzione sarebbe caratterizzata da un'enorme quantità di numeri quantici diversi.

Inoltre, lo stesso concetto di stato stazionario per un corpo macroscopico diventa, sotto certi aspetti, convenzionale. Per sistemi quantistici macroscopici, infatti, si osserva un'*elevata concentrazione di livelli energetici* nello spettro degli autovalori. È facile capire la ragione di tale densità considerando un caso molto semplice. Supponiamo di avere una particella confinata entro una buca di potenziale nulla nell'intervallo $[0, a]$, $a \in \mathbb{R}^+$ ed infinita altrove; gli stati stazionari del sistema sono legati ad un unico numero quantico principale $n_1 \in \mathbb{N}^+$ secondo la relazione (2.3), ovvero $E_{n_1} = \frac{\hbar^2}{2m_1} \frac{\pi^2}{a^2} n_1^2$. Supponiamo a questo punto di considerare due particelle non interagenti: i livelli energetici degli stati stazionari del sistema composto si sommano e cioè $E_{n_1, n_2} = E_{n_1} + E_{n_2}$, quindi saranno un'infinità numerabile di ordine superiore al caso di una singola particella (un ∞^2). Per $N = 10^{23}$ particelle non interagenti, i livelli energetici degli stati stazionari del sistema composto, aventi energie $E_{n_1, \dots, n_N} = \sum_{i=1}^N E_i$, costituiscono un insieme estremamente grande (un ∞^N), formalmente numerabile, ma in pratica continuo.

In generale, dato un insieme di N particelle non interagenti, si può dimostrare che il numero di livelli contenuti in un dato intervallo finito dello spettro energetico del corpo macroscopico cresce al crescere del numero di particelle secondo una legge esponenziale e che $\Delta E \sim 10^{-N}$. Dunque, a causa dell'enorme densità di livelli, un corpo macroscopico non può trovarsi mai, in realtà, in uno stato rigorosamente stazionario.

Esiste ancora un altro motivo fondato per cui un corpo macroscopico non può trovarsi, di fatto, in uno stato stazionario. Dalla quarta relazione di indeterminazione $\Delta E \Delta t \sim \hbar$ segue che per misurare la separazione energetica tra due livelli di un sistema composto da 10^{23} particelle, occorre un intervallo di tempo $\Delta t \sim 10^{10^{23}}$. In altre parole, si arriva alla conclusione che è *impossibile realizzare uno stato rigorosamente stazionario per un corpo macroscopico* visto che gli autostati dell'Hamiltoniano descrivente il sistema sono essenzialmente indistinguibili.

Il problema può essere risolto, come è noto, mediante il metodo della *matrice densità*, attraverso il quale è possibile calcolare il valor medio di qualsiasi grandezza che caratterizza il sistema e le probabilità (di transizione) dei diversi valori delle grandezze.

4.6 Matrice statistica

In statistica quantistica, *la matrice statistica corrisponde alla funzione di distribuzione della statistica classica*. Tutto quanto abbiamo detto nei paragrafi precedenti, relativamente alla statistica classica, del carattere praticamente determinato delle sue previsioni, si riapplica nello stesso modo alla statistica quantistica.

⁷Sempre nell'ipotesi di intervalli di tempo sufficientemente brevi.

In statistica classica, la funzione di distribuzione $\rho(p, q)$ dà immediatamente la distribuzione delle probabilità dei diversi valori delle coordinate e degli impulsi delle particelle del corpo. In statistica quantistica, invece, non è così: le grandezze \mathcal{W}_n forniscono solo le probabilità di trovare un corpo in uno o in un altro stato quantistico, senza nessuna indicazione concreta circa i valori delle coordinate o degli impulsi delle particelle.

In virtù della natura stessa della meccanica quantistica, la statistica basata su di essa può solo trattare il problema di ricerca della distribuzione delle probabilità per le coordinate e gli impulsi separatamente e non contemporaneamente, poiché le coordinate e gli impulsi non possono in generale avere contemporaneamente valori determinati. Le distribuzioni delle probabilità richieste devono tener conto sia della indeterminazione statistica che della indeterminazione propria della descrizione quantistica.

Per determinare queste distribuzioni, applichiamo ragionamenti analoghi a quelli precedenti. Supponiamo che il corpo si trovi in uno stato puro rappresentato dal ket (2.5) ed indichiamo con $\psi(q) \equiv \langle q|\psi\rangle$ la funzione d'onda associata. La distribuzione delle probabilità per le coordinate corrisponde al modulo quadro di $\psi(q) = \sum_{n \in \mathbb{N}} C_n \psi_n(q)$, ovvero

$$|\psi(q)|^2 = \bar{\psi}(q)\psi(q) = \sum_{n,m} \bar{C}_n C_m \bar{\psi}_n(q)\psi_m(q),$$

cosicché la probabilità che le coordinate assumano valori compresi nell'intervallo $dq = dq_1 \cdots dq_n$ è $d\omega_q = |\psi(q)|^2 dq$. Il passaggio allo stato misto si esegue, come solito, sostituendo ai prodotti C_m gli elementi \mathcal{W}_{mn} della matrice statistica: procedendo in questo modo, si trova

$$|\psi(q)|^2 = \sum_{n,m} \mathcal{W}_{mn} \bar{\psi}_n(q)\psi_m(q).$$

Omettendo per semplicità la dipendenza da q , si può allora scrivere

$$\sum_m \mathcal{W}_{mn} \psi_m = \mathcal{W} \psi_n \quad \implies \quad |\psi|^2 = \sum_{n,m} \mathcal{W}_{mn} \psi_n^* \psi_m = \sum_n \psi_n^* \mathcal{W} \psi_n.$$

Ricaviamo quindi la seguente formula per la distribuzione delle probabilità delle coordinate:

$$d\omega_q = \left(\sum_n \psi_n^* \mathcal{W} \psi_n \right) dq. \quad (4.18)$$

Determiniamo ora la distribuzione delle probabilità degli impulsi. Indichiamo con $\psi_p(q)$ le funzioni d'onda degli stati quantistici in cui tutti gli impulsi hanno valori determinati. Come sappiamo, gli elementi diagonali della matrice densità rappresentano le probabilità che il sistema si trovi negli stati quantistici corrispondenti. Quindi, determinando la matrice densità rispetto al sistema di funzioni ψ_p , otteniamo la distribuzione richiesta delle probabilità per gli impulsi

$$d\omega_p = \left(\int \psi_p^*(q) \mathcal{W} \psi_p(q) dq \right) dp, \quad (4.19)$$

dove $dp = dp_1 \cdots dp_n$. È curioso osservare che le due distribuzioni (secondo le coordinate e gli impulsi) possono essere ottenute integrando la stessa funzione

$$I(q, p) \equiv \psi_p^*(q) \mathcal{W} \psi_p(q). \quad (4.20)$$

Integrandola in dq si ottiene la (4.19), mentre integrando in dp , si trova

$$d\omega_q = \left(\int \psi_p^*(q) \mathcal{W} \psi_p(q) dp \right) dq, \quad (4.21)$$

in accordo con la (4.18). Sottolineiamo che ciò non vuol dire che $I(q, p)$ rappresenta la distribuzione delle probabilità contemporaneamente per le coordinate e per gli impulsi.

4.7 Distribuzione statistica in statistica quantistica

In meccanica quantistica, si può dimostrare un teorema analogo al *teorema di Liouville*. A tal fine, partiamo da alcune considerazioni: si è visto che l'“analogo” quantistico della distribuzione statistica classica $\rho(p, q)$ è rappresentato dalla matrice statistica \mathcal{W} ; sappiamo inoltre che ρ , per costruzione, non dipende esplicitamente dal tempo. Possiamo allora assumere che

la matrice statistica \mathcal{W} non dipenda esplicitamente dal tempo.

D'altra parte, si è visto nel § 2.2 che la matrice densità \mathcal{W} soddisfa l'equazione di evoluzione

$$\dot{\mathcal{W}}(t) = \frac{i}{\hbar} [\mathcal{W}(t), H];$$

pertanto, perché $\dot{\mathcal{W}}(t) = 0$, sarà necessario che $[\mathcal{W}(t), H] = 0$, ovvero l'operatore \mathcal{W} deve commutare con l'operatore hamiltoniano del sistema. Ciò permette di affermare che la matrice \mathcal{W} associata ad un sistema (o sottosistema) isolato *deve essere un integrale primo del moto*. Questo risultato rappresenta l'analogo quantistico del teorema di Liouville.

Nella rappresentazione dell'energia, la condizione di stazionarietà si formula con particolare semplicità. Infatti, poiché gli operatori \mathcal{W} ed H commutano, esiste una insieme completo di autostati simultanei, individuato dagli autostati di H , per cui \mathcal{W} ed H sono simultaneamente diagonali nella rappresentazione dell'energia.

Come nel caso classico, possiamo applicare i risultati ottenuti ai sottosistemi quasi-isolati (per intervalli di tempo in cui essi si comportano con buona approssimazione come tali). Il problema della determinazione della distribuzione statistica si riduce così al calcolo delle probabilità $\mathcal{W}_n \equiv \mathcal{W}_{nn}$, le quali sono “funzioni di distribuzione” in statistica quantistica. La relazione (2.7) si riscrive ora nella forma

$$\langle F \rangle = \text{Tr}(\mathcal{W}F) = \sum_n \mathcal{W}_n F_{nn}, \quad (4.22)$$

dove \mathcal{W}_n assume il ruolo di probabilità di trovare il sottosistema nell' n -esimo stato.

Ragionando in maniera analoga al caso classico troviamo che per un sistema macroscopico isolato composto da sottosistemi statisticamente indipendenti, il *logaritmo della matrice statistica è integrale primo additivo* e quindi il logaritmo della “funzione di distribuzione⁸” dell' a -esimo sottosistema deve avere la forma

$$\ln \mathcal{W}_n^{(a)} = \alpha^{(a)} + \beta E_n^{(a)}. \quad (4.23)$$

Si noti che le “probabilità quantistiche” sono funzioni del solo livello d'energia⁹. Sarà allora possibile ricavare la probabilità che l' a -esimo sottosistema del sistema macroscopico in esame si trovi nell' n -esimo stato. Tuttavia, abbiamo detto che per un corpo macroscopico non è più possibile parlare rigorosamente di stati stazionari, vista la “quasi continuità” dello spettro energetico, e quindi avrà più senso chiedersi

qual è la probabilità che l' a -esimo sottosistema del sistema isolato in esame si trovi in uno stato avente energia¹⁰ compresa nell'intervallo infinitesimo $(E_a, E_a + dE_a)$.

Indichiamo con $d\omega_a$ detta probabilità: evidentemente $d\omega_a \propto \mathcal{W}_a(E_a)$. Dovendo tener conto dell'eventuale grado di degenerazione dell' n -esimo livello energetico, è opportuno introdurre il concetto di **numero di stati quantistici indipendenti** $d\Gamma_a$ dell' a -esimo sottosistema¹¹ aventi energie comprese nell'intervallo infinitesimo $(E_a, E_a + dE_a)$, sicché

$$d\omega_a = \mathcal{W}_a(E_a) d\Gamma_a; \quad (4.24)$$

⁸Anche se non è (come nel caso classico) una funzione di distribuzione effettiva.

⁹In Meccanica Quantistica gli integrali primi del moto additivi sono sempre i sette della Meccanica Classica; tuttavia essi non possono essere definiti contemporaneamente dal momento che non costituiscono un insieme di osservabili compatibili. Per questo motivo nella (4.23) si considera solo l'energia dell' a -esimo sottosistema.

¹⁰Per semplicità di notazione saranno $E_a \equiv E^{(a)}$ ed $\mathcal{W}_a \equiv \mathcal{W}^{(a)}$.

¹¹S'intende che, per livelli non degeneri $d\Gamma_a = dE_a$, per un livello doppiamente degeneri $d\Gamma_a = 2 dE_a$, etc.

$d\Gamma_a$ gioca un ruolo analogo a quello dell'elemento di volume $dp dq$ nel caso classico.

Consideriamo adesso il sistema isolato nella sua interezza. Come nel caso classico, possiamo esprimere la funzione di distribuzione \mathcal{W} del sistema nella semplice forma $\mathcal{W} = A \cdot \delta(E - E_0)$, soddisfacente il teorema di Liouville e la condizione di normalizzazione (A è evidentemente la costante di normalizzazione). In questo modo potremo esprimere la probabilità $d\omega$ che l'intero sistema macroscopico si trovi in uno degli stati $d\Gamma$ aventi energie comprese nell'intervallo infinitesimo $(E, E + dE)$ nella forma $d\omega = A \cdot \delta(E - E_0) d\Gamma$. Ma, nell'ipotesi che il sistema sia composto da sottosistemi statisticamente indipendenti, possiamo scrivere il numero $d\Gamma$ di stati del sistema in forma di prodotto dei numeri $d\Gamma_a$ degli stati quantistici dei sottosistemi

$$d\Gamma = \prod_a d\Gamma_a. \quad (4.25)$$

Allora, la probabilità $d\omega$ che il sistema si trovi in uno degli stati $d\Gamma$, si scriverà come

$$d\omega = A \cdot \delta(E - E_0) \prod_a d\Gamma_a. \quad (4.26)$$

La formula (4.26) rappresenta la *distribuzione microcanonica in statistica quantistica*.

4.8 Peso statistico ed entropia

Consideriamo un sistema macroscopico isolato.

• Partiamo dal caso della *statistica quantistica*. Prendiamo un generico sottosistema del sistema in esame ed indichiamone con \mathcal{W} la funzione di distribuzione¹². Si è visto che $d\omega = \mathcal{W}(E) d\Gamma$ fornisce la probabilità che l'energia del sottosistema si trovi nell'intervallo $(E, E + dE)$; d'altronde possiamo esprimere $d\omega$ proporzionalmente all'energia mediante una funzione $\eta = \eta(E)$ tale che $d\omega = \eta(E) dE$. Naturalmente, dev'essere

$$\mathcal{W}(E) d\Gamma = \eta(E) dE.$$

Alla luce della “quasi-continuità” dello spettro energetico dei corpi macroscopici, è possibile introdurre una funzione $\Gamma = \Gamma(E)$ che associa a ciascun valore di E il grado di degenerazione del livello associato. Allora il numero di stati quantistici che ci interessa si può scrivere nella forma

$$d\Gamma = \frac{d\Gamma}{dE} dE,$$

e la distribuzione di probabilità dell'energia sarà

$$\eta(E) = \frac{d\Gamma}{dE} \mathcal{W}(E), \quad \int \eta(E) dE = 1. \quad (4.27)$$

In accordo con le affermazioni generali fatte al §1.2, $\frac{\Delta E}{\langle E \rangle} \sim \frac{1}{\sqrt{n}}$ e pertanto la funzione $\eta(E)$ ha un massimo molto netto per $E = \langle E \rangle$ ed è diversa da zero soltanto in un intorno di questo punto. Possiamo quindi pensare di approssimare l'andamento della $\eta(E)$ attraverso una funzione del tipo

$$\eta(E) = \begin{cases} \eta(\langle E \rangle) & \text{se } \langle E \rangle - \frac{\Delta E}{2} \leq E \leq \langle E \rangle + \frac{\Delta E}{2}, \\ 0 & \text{se } E < \langle E \rangle - \frac{\Delta E}{2} \quad \vee \quad E > \langle E \rangle + \frac{\Delta E}{2}, \end{cases}$$

in altre parole con un rettangolo di altezza $\eta(\langle E \rangle)$ e base ΔE , centrato in $\langle E \rangle$. Dovendo ancora esser ancora valida la condizione di normalizzazione, avremo che

$$\eta(\langle E \rangle) \Delta E = 1 \quad \implies \quad \Delta E = \frac{1}{\eta(\langle E \rangle)}. \quad (4.28)$$

¹²Per semplicità di notazione omettiamo in \mathcal{W} (ed in altre grandezze) l'indice che distingue i sottosistemi.

Ma allora, poiché $\mathcal{W}(E) d\Gamma = \eta(E) dE$, tenendo conto dell'espressione (4.27), sarà possibile associare a ΔE un $\Delta\Gamma$ di modo che risulti

$$\mathcal{W}(\langle E \rangle) \Delta\Gamma = 1, \quad (4.29)$$

dove

$$\Delta\Gamma = \left. \frac{d\Gamma}{dE} \right|_{\langle E \rangle} \Delta E \quad (4.30)$$

è il numero di stati quantistici corrispondente all'intervallo ΔE dei valori dell'energia. Essa prende il nome di *peso statistico dello stato macroscopico del sottosistema* e caratterizza il "grado di espansione" dello stesso, mentre il suo logaritmo

$$S := \ln \Delta\Gamma, \quad (4.31)$$

si chiama *entropia* del sottosistema. Essa è quindi una grandezza macroscopica adimensionale del sottosistema. Riscriviamo ora S in termini di \mathcal{W} : sostituendo la (4.29) nella (4.31), si trova

$$S = \ln \Delta\Gamma = -\ln \mathcal{W}(\langle E \rangle). \quad (4.32)$$

Del resto, l'espressione (4.23) afferma che il logaritmo della funzione di distribuzione del sottosistema ha la forma $\ln \mathcal{W}(E) = \alpha + \beta E$, per cui $\ln \mathcal{W}(\langle E \rangle) = \alpha + \beta \langle E \rangle$ e, per via della linearità in $\langle E \rangle$, è $\langle \ln \mathcal{W}(E) \rangle = \langle (\alpha + \beta E) \rangle = \alpha + \beta \langle E \rangle = \ln \mathcal{W}(\langle E \rangle)$. In definitiva, risulta essere

$$\langle \ln \mathcal{W}(E) \rangle = \ln \mathcal{W}(\langle E \rangle).$$

Sostituendo i risultati ottenuti nella relazione (4.32), troviamo la seguente espressione

$$S = -\langle \ln \mathcal{W}(E) \rangle, \quad (4.33)$$

ovvero l'entropia può essere definita come il *valore medio (preso con segno opposto) del logaritmo della funzione di distribuzione del sottosistema*. Partendo dalla definizione di valore medio, si può scrivere l'espressione (4.33) nella forma operatoriale generale:

$$S = -\sum_n \ln \mathcal{W}_n \cdot \mathcal{W}_n = -\text{Tr}(\ln \mathcal{W} \cdot \mathcal{W}) \quad \Longleftrightarrow \quad S = -\text{Tr}(\mathcal{W} \ln \mathcal{W}). \quad (4.34)$$

• Passiamo ora ad analizzare l'argomento nel caso classico. Le definizioni date in precedenza si riferiscono immediatamente alla statistica classica, con la sola differenza che la funzione $\mathcal{W}(E)$ va sostituita con la funzione di distribuzione classica $\rho(p, q)$ e la grandezza $\Delta\Gamma$ con il volume infinitesimo di una regione dello spazio delle fasi $\Delta p \Delta q$, sicché $d\omega = \rho(p, q) dp dq$. Tenendo conto di ciò, in analogia con la relazione (4.29), abbiamo

$$\langle \rho \rangle \Delta p \Delta q = 1. \quad (4.35)$$

Il volume $\Delta p \Delta q$, così come $\Delta\Gamma$, caratterizza le dimensioni della regione dello spazio delle fasi in cui il sottosistema in esame passa la maggior parte del tempo.

In analogia con il caso quantistico, si può pensare di introdurre un'"entropia classica"

$$S_{cl} = \ln \Delta p \Delta q. \quad (4.36)$$

Una simile definizione di entropia non rappresenta un numero adimensionale e non è neanche definita univocamente. Infatti $[\Delta p \Delta q] = (\text{erg} \cdot \text{s})^n$, ovvero ha dimensioni di una azione elevata al numero di gradi di libertà del sistema; inoltre, passando da un sistema di misura Σ ad un altro Σ' , entrambi ad n gradi di libertà, si ha che $[\Delta p \Delta q]' = b^n [\Delta p \Delta q]$, dove b rappresenta la variazione dell'unità dell'azione. Per cui un cambiamento del sistema produce un cambiamento della funzione entropia, in quanto

$$S'_{cl} = S_{cl} + n \ln b.$$

L'unica quantità che, secondo la definizione (4.36), non subisce modifiche a seguito di un cambiamento del sistema di misura è la differenza tra le entropie di due sistemi, infatti $S'_1 - S'_2 = S_1 + n \ln b - S_2 - n \ln b = S_1 - S_2$. Tuttavia la definizione data resta non univocamente definita.

Per risolvere il problema possiamo ricorrere all'**approssimazione WKB** (Wentzel–Kramers–Brillouin), una *approssimazione quasi-classica* che si ottiene supponendo l'esistenza di uno spazio delle fasi per il quale però risulti valida la relazione di indeterminazione di Heisenberg tra coordinate canonicamente coniugate. A differenza del caso classico, nel quale lo stato di un sistema ad n gradi di libertà è rappresentato da un punto nello spazio delle fasi, nel caso quasi-classico lo stato quantistico occupa un certo sottovolume $(2\pi\hbar)^n$ dello spazio delle fasi. Si ottiene così la relazione (quasi-classica) tra $\Delta\Gamma$ e $\Delta p\Delta q$, descrivente il numero di stati quantistici corrispondenti al volume di una certa regione dello spazio delle fasi (*peso statistico quasi-classico*)

$$\Delta\Gamma = \frac{\Delta p\Delta q}{(2\pi\hbar)^n}; \quad (4.37)$$

quindi, in accordo con la definizione generale (4.31), abbiamo che

$$S_{qcl} = \ln \frac{\Delta p\Delta q}{(2\pi\hbar)^n}. \quad (4.38)$$

che rappresenta la *forma quasi-classica dell'entropia di un sottosistema*. L'entropia così definita (come anche il peso statistico) è una grandezza adimensionale ed è univocamente definita¹³.

Infine, in analogia con la (4.33), possiamo formulare una definizione di entropia nel caso semi-classico, esprimendola mediante la funzione di distribuzione ρ . Adoperando la (4.35), è $S_{qcl} = -\ln [(2\pi\hbar)^n \langle \rho \rangle]$; quindi, ripetendo gli stessi ragionamenti del caso quantistico

$$S_{qcl} = -\langle \ln [(2\pi\hbar)^n \rho] \rangle = -\int \{ \ln [(2\pi\hbar)^n \rho] \} \rho \, dp \, dq. \quad (4.39)$$

• Torniamo ora al sistema isolato in blocco, ed indichiamo con $\Delta\Gamma_1, \Delta\Gamma_2, \dots$ i pesi statistici dei suoi diversi sottosistemi, che supponiamo statisticamente indipendenti. Se ciascuno dei sottosistemi può trovarsi in uno dei $\Delta\Gamma_a$ stati quantistici, è evidente che l'intero sistema avrà

$$\Delta\Gamma = \prod_a \Delta\Gamma_a \quad (4.40)$$

stati distinti. Chiameremo $\Delta\Gamma$ peso statistico ed $S := \ln \Delta\Gamma$ entropia del sistema isolato. Allora¹⁴

$$S = \sum_a S_a, \quad (4.41)$$

cioè l'entropia così definita è una grandezza additiva: l'entropia di un sistema composto è pari alla somma delle entropie delle sue componenti. Si noti che quest'ultima proprietà è valida anche per la definizione semi-classica di entropia per un sistema isolato.

Per una migliore comprensione del metodo con cui si definisce l'entropia, è importante tener conto di quanto segue. L'entropia di un sistema isolato (la cui energia totale indichiamo con E_0), si può definire anche senza dividere il sistema in sottosistemi. A tal fine, come già fatto in precedenza, supponiamo che il sistema in esame sia in realtà una piccola parte di un termostato e che quest'ultimo sia allo stato di equilibrio, tale che l'energia media del nostro sistema corrisponda all'energia effettiva E_0 . Si può allora attribuire formalmente all'intero sistema una funzione di distribuzione analoga a quella di ogni suo sottosistema e, mediante questa, determinarne il peso statistico $\Delta\Gamma$ e quindi l'entropia S , a partire dalle stesse formule adoperate per i sottosistemi.

¹³Infatti, se l'unità dell'azione varia di b volte, allora $S'_{qcl} = \ln \frac{b^n \Delta p \Delta q}{(2\pi b \hbar)^n} = \ln \frac{\Delta p \Delta q}{(2\pi \hbar)^n} = S_{qcl}$.

¹⁴Dati due sottosistemi statisticamente indipendenti di un sistema macroscopico isolato allo stato di equilibrio, è $S_{12} = \ln \Delta\Gamma_{12} = \ln (\Delta\Gamma_1 \Delta\Gamma_2) = \ln \Delta\Gamma_1 + \ln \Delta\Gamma_2$. Pertanto $S_{12} = S_1 + S_2$.

4.9 Proprietà dell'entropia

Data la definizione di entropia, passiamo allo studio delle proprietà essenziali e del significato fisico di questa grandezza. A tale scopo, richiamiamo la distribuzione microcanonica (4.26)

$$d\omega = \text{costante} \cdot \delta(E - E_0) \prod_a d\Gamma_a.$$

Assumiamo $d\Gamma_a$ come differenziale della funzione $\Gamma_a(E_a)$, che rappresenta il numero di stati quantistici del sottosistema con energia E_a ; considerando $\Delta\Gamma_a$ ed S_a come funzioni dell'energia E_a (le stesse funzioni che dipendono, in realtà, da $\langle E_a \rangle$), sarà possibile effettuare l'approssimazione

$$d\Gamma_a = \frac{d\Gamma_a}{dE_a} dE_a \simeq \frac{\Delta\Gamma_a}{\Delta E_a} dE_a,$$

valida nell'ipotesi che il numero di stati $\Delta\Gamma_a$ aventi energie comprese nell'intervallo ΔE_a sia sufficientemente piccolo; riscriviamo così $d\omega$ nella forma

$$d\omega = \text{costante} \cdot \delta(E - E_0) \prod_a \frac{\Delta\Gamma_a}{\Delta E_a} dE_a. \quad (4.42)$$

Dal momento che $S_a = \ln \Delta\Gamma_a$, potremo sostituire $\Delta\Gamma_a$ con e^{S_a} , di modo che

$$\prod_a \frac{\Delta\Gamma_a}{\Delta E_a} dE_a = \frac{1}{\prod_a \Delta E_a} \prod_a \Delta\Gamma_a dE_a = \frac{1}{\prod_a \Delta E_a} e^{\sum_a S_a} \prod_a dE_a = \tilde{A} e^S \prod_a dE_a,$$

$$\tilde{A} \equiv \frac{1}{\prod_a \Delta E_a}, \quad S = \sum_a S_a,$$

dove S è l'entropia del sistema (il fattore e^S , avente per esponente una grandezza additiva, è una funzione variabile molto rapidamente delle energie E_a). Sostituendo nella (4.42) troviamo

$$d\omega = A \cdot \delta(E - E_0) e^S \prod_a dE_a. \quad (4.43)$$

La formula (4.43) permette di descrivere un fatto di grande importanza in Fisica Statistica. Evidentemente, da essa è possibile calcolare la probabilità che tutti i sottosistemi abbiano energie comprese negli intervalli $(E_a, E_a + dE_a)$ e tale probabilità è definita dall'entropia del sistema come funzione delle energie dei sottosistemi. D'altra parte, si è visto che i valori più probabili delle energie E_a sono i valori medi $\langle E_a \rangle$ e che, in corrispondenza di tali valori, il sistema si trova in stato di equilibrio. Di conseguenza la funzione $S = S(E_1, E_2, \dots)$ deve avere un massimo per $E_a = \langle E_a \rangle$: possiamo allora trarre la seguente conclusione

l'entropia di un sistema isolato è massima in stato di equilibrio.

Diamo infine un'altra interpretazione della funzione $S = S(E)$. Per definizione, il peso statistico $\Delta\Gamma = e^{S(E)}$ rappresenta il numero di livelli energetici corrispondenti all'intervallo ΔE ; dividendo ΔE per $\Delta\Gamma$, otteniamo la distanza media tra livelli vicini in una data regione (prossima ad E). Indicando con $D(E)$ questa distanza, sarà

$$D(E) = \Delta E \cdot e^{-S(E)}. \quad (4.44)$$

Quindi $S(E)$ determina la densità dei livelli dello spettro energetico di un sistema macroscopico. Data l'additività dell'entropia (in condizioni di indipendenza statistica), si può dire che la distanza media tra i livelli vicini di un sistema macroscopico decresce esponenzialmente al crescere delle sue dimensioni, come avevamo affermato nel §4.5.

4.10 Legge dell'aumento dell'entropia

Se un sistema isolato non si trova in uno stato di equilibrio statistico, il suo stato macroscopico varierà nel tempo finché il sistema non raggiungerà lo stato di equilibrio. Caratterizzando ogni stato del sistema macroscopico con una distribuzione dell'energia tra i diversi sottosistemi, possiamo dire che il sistema passa per una serie di stati consecutivi corrispondente ad una distribuzione dell'energia sempre più probabile. Questo aumento delle probabilità è in generale molto grande, visto che $d\omega \propto e^S$. Possiamo quindi affermare che (R. Clausius 1865, L. Boltzmann 1870)

se un sistema macroscopico isolato si trova ad un certo istante in uno stato non di equilibrio, la conseguenza più probabile è che negli istanti successivi l'entropia del sistema crescerà monotonamente fino a raggiungere lo stato di equilibrio.

Parlando della conseguenza “più probabile” bisogna tener presente che, in realtà, la probabilità di passaggio in stati con entropia maggiore è talmente più grande rispetto alla probabilità di una sua diminuzione più o meno percettibile, che questa ultima non può praticamente essere osservata in natura. Trascurando le diminuzioni dell'entropia legate a fluttuazioni infinitesime, possiamo quindi enunciare la **legge dell'aumento dell'entropia** come segue: *se ad un dato istante l'entropia di un sistema isolato è diversa dal suo valore massimo, negli istanti successivi l'entropia non decresce, ma aumenta o nel caso limite resta costante.* Abbiamo dunque derivato statisticamente la *seconda legge della termodinamica*.

In accordo con i due possibili comportamenti per l'entropia di un sistema isolato descritti dalla legge pocanzi enunciata, si è soliti dividere tutti i processi che avvengono nei corpi macroscopici in processi *irreversibili* e *reversibili*. Con i primi si intendono processi accompagnati da un aumento dell'entropia dell'intero sistema isolato; i processi, che sarebbero loro ripetizione in senso opposto, non possono avvenire poiché l'entropia dovrebbe diminuire. Si chiamano reversibili, invece, quei processi in cui l'entropia del sistema isolato resta costante¹⁵, processi cioè che possono avvenire anche in senso opposto. Un processo rigorosamente reversibile rappresenta, ovviamente, un caso limite ideale; i processi realizzabili realmente in Natura possono essere reversibili soltanto con maggiore o minore approssimazione.

¹⁵Sottolineiamo che le entropie delle singole parti del sistema non devono affatto restare costanti.

Capitolo 5

Grandezze termodinamiche

5.1 Temperatura

Vediamo quali conseguenze comportano le proprietà dell'entropia.

Consideriamo un sistema macroscopico isolato in stato di equilibrio statistico. Abbiamo visto che in tali condizioni, per una data energia E_0 dell'intero sistema, l'entropia S dello stesso è massima. Dividiamo quindi in corpo macroscopico in due parti; avremo che: $E_0 = E_1 + E_2$ (il sistema è isolato) ed $S(E_1, E_2) = S_1(E_1) + S_2(E_2)$ (l'entropia è una grandezza additiva). È evidente che, poiché $E_2 = E_0 - E_1$, dove E_0 è una costante, S è in realtà funzione di una variabile indipendente. Scegliamo dunque E_1 come tale (stesse conclusioni si ottengono scegliendo E_2), di modo che sia $S = S_1(E_1) + S_2(E_0 - E_1)$; la condizione necessaria affinché S sia massima e dunque perché il sistema isolato si trovi in uno stato di equilibrio statistico si può scrivere nella forma

$$\frac{\partial S}{\partial E_1} = \frac{\partial S_1}{\partial E_1} + \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \frac{\partial E_2}{\partial E_1} = \frac{\partial S_1}{\partial E_1} - \frac{\partial S_2}{\partial E_2} = 0 \quad \Longleftrightarrow \quad \frac{\partial S_1}{\partial E_1} = \frac{\partial S_2}{\partial E_2}.$$

Questo risultato può facilmente essere generalizzato al caso di un numero qualsiasi di suddivisioni del corpo macroscopico. Scegliamo, ad esempio, di suddividere il corpo in tre parti. Come prima, avremo $E_0 = E_1 + E_2 + E_3$ ed $S = S_1(E_1) + S_2(E_2) + S_3(E_3)$; allora S dipende da due variabili indipendenti che scegliamo essere (E_1, E_2) . In questo modo $S = S_1(E_1) + S_2(E_2) + S_3(E_0 - E_1 - E_2)$. Quindi la condizione necessaria perché S sia massima sarà

$$\begin{cases} \frac{\partial S}{\partial E_1} = 0 \\ \frac{\partial S}{\partial E_2} = 0 \end{cases} \Longleftrightarrow \begin{cases} \frac{\partial S_1}{\partial E_1} = \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \\ \frac{\partial S_2}{\partial E_2} = \frac{\partial S_3}{\partial E_3} \end{cases} \Longleftrightarrow \frac{\partial S_1}{\partial E_1} = \frac{\partial S_2}{\partial E_2} = \frac{\partial S_3}{\partial E_3}.$$

Pertanto, in generale, dividendo in n parti l'intero sistema macroscopico, la condizione necessaria perché esso si trovi in uno stato di equilibrio statistico sarà

$$\frac{\partial S_1}{\partial E_1} = \frac{\partial S_2}{\partial E_2} = \dots = \frac{\partial S_n}{\partial E_n}.$$

Quindi, in uno stato di equilibrio termodinamico, esiste una caratteristica macroscopica dell'intero sistema che assume sempre lo stesso valore in ogni sua parte. La grandezza inversa della derivata dell'entropia S del corpo rispetto all'energia E si chiama **temperatura (assoluta)** T :

$$\frac{1}{T} := \frac{\partial S}{\partial E}. \quad (5.1)$$

Allora le temperature dei corpi che si trovano in equilibrio mutuo sono le stesse. Questa, essendo una condizione necessaria, ci dice inoltre che se T assume valori diversi nelle varie parti del sistema isolato, allora questo si trova necessariamente in uno stato di non equilibrio.

Consideriamo ora un sistema isolato: dividiamolo in due sottosistemi e supponiamo che questi non si trovino in mutuo equilibrio. Avremo dunque che $E_0 = E_1(t) + E_2(t)$ (energia dell'intero sistema), $S(t) = S_1(E_1(t)) + S_2(E_2(t))$ ed inoltre $T_1 \neq T_2$. L'equilibrio tra i due sottosistemi si stabilirà nel tempo e le loro temperature diventeranno a poco a poco uguali. Alla luce di quanto detto nel §1.10, l'entropia dell'intero sistema deve aumentare, vale a dire che la sua derivata rispetto al tempo deve essere positiva:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{dS_1}{dt} + \frac{dS_2}{dt} = \frac{\partial S_1}{\partial E_1} \frac{dE_1}{dt} + \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \frac{dE_2}{dt} > 0.$$

Poiché l'energia totale si conserva, si ha $\frac{dE_1}{dt} + \frac{dE_2}{dt} = 0$, cosicché

$$\frac{dS}{dt} = \left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1} - \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right) \frac{dE_1}{dt} = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \frac{dE_1}{dt} > 0.$$

Supponiamo che $T_2 > T_1$, cioè che la temperatura del secondo corpo sia maggiore di quella del primo: allora $\frac{dE_1}{dt} > 0$ e rispettivamente $\frac{dE_2}{dt} < 0$, ovvero l'energia del secondo corpo diminuisce mentre l'energia del primo aumenta. Questa proprietà si può formulare come segue:

l'energia passa dai corpi con temperatura maggiore a quelli con temperatura minore.

L'entropia S è una grandezza adimensionale. Pertanto dalla definizione (5.1) segue che la temperatura ha la dimensione di un'energia e può essere misurata in unità di energia, per esempio, in erg. Ma l'erg risulta essere in generale una grandezza troppo elevata e nella pratica la temperatura viene misurata in unità particolari, dette *gradi Kelvin* o semplicemente *gradi*. Il coefficiente di passaggio dagli erg ai gradi, cioè il numero di erg per grado, si chiama **costante di Boltzmann** e si indica usualmente con k ; questa costante è¹

$$k = 1.38 \cdot 10^{-16} \text{ erg/grado.}$$

In seguito conveniamo di intendere in tutte le formule la temperatura in unità energetiche. Per passare nei calcoli numerici alla temperatura misurata in gradi, è sufficiente sostituire T con kT . L'utilizzazione costante del fattore k , la cui unica destinazione è nel ricordare che si tratta di unità di misura convenzionali della temperatura, complicherebbe inutilmente le formule.

Se si utilizza la temperatura espressa in gradi, è possibile evitare le comparsa della costante k nelle relazioni termodinamiche generali ridefinendo l'entropia del sistema come

$$S := k \ln \Delta \Gamma. \quad (5.2)$$

Allora la formula (5.1) della definizione di temperatura, così come tutte le relazioni termodinamiche generali, restano invariate passando ai gradi. Quindi *la regola del passaggio ai gradi* implica la seguente sostituzione nelle formule:

$$T \mapsto kT, \quad S \mapsto \frac{S}{k}. \quad (5.3)$$

5.2 Movimento macroscopico

Contrariamente al movimento microscopico delle molecole, si chiama movimento macroscopico un movimento al quale partecipano in blocco tutte le parti macroscopiche che costituiscono il sistema. Vogliamo studiare il problema relativo al movimento macroscopico di un sistema isolato in stato di equilibrio. Per semplicità, sia dato un sistema macroscopico isolato classico, suddiviso in un gran numero di piccoli (ma macroscopici) sottosistemi: siano m_a , E_a e \vec{P}_a , la massa, l'energia totale e l'impulso dell' a -esima parte. L'entropia S del sistema è

$$S = \sum_a S_a \left(E_a - \frac{|\vec{P}_a|^2}{2m_a} \right), \quad (5.4)$$

ottenuta esplicitato la dipendenza di S_a dalla energia interna² dell' a -esimo sottosistema.

Avendo supposto il corpo isolato, insieme all'energia totale E_0 (costante), si conservano anche l'impulso totale \vec{P}_0 (costante) ed il momento angolare totale \vec{M}_0 (costante):

$$\sum_a \vec{P}_a = \vec{P}_0, \quad \sum_a \vec{r}_a \wedge \vec{P}_a = \vec{M}_0, \quad (5.5)$$

¹Diamo a titolo di informazione anche il coefficiente di passaggio dai gradi agli elettronvolt: $1 \text{ eV} = 11606 \text{ gradi}$.

²Il fatto che l'entropia del corpo è una funzione solo della sua energia interna deriva immediatamente dal principio di relatività di Galilei; il peso statistico (al cui logaritmo corrisponde l'entropia) deve essere lo stesso in tutti i riferimenti inerziali, in particolare, in quello in cui il corpo è in quiete.

(\vec{r}_a sono i raggi vettori delle parti del corpo). Come noto, in stato di equilibrio statistico S ha un massimo; dunque è opportuno ricavare le condizioni necessarie di massimo per S , tenendo conto dell'insieme di vincoli rappresentato dalle relazioni (5.5). Adoperiamo il metodo dei moltiplicatori di Lagrange e costruiamo la lagrangiana L : siano $\vec{A}, \vec{B} \in \mathbb{R}^3$ i moltiplicatori di Lagrange, allora

$$L = \sum_a S_a \left(E_a - \frac{|\vec{P}_a|^2}{2m_a} \right) + \vec{A} \cdot \left(\sum_a \vec{P}_a - \vec{P}_0 \right) + \vec{B} \cdot \left(\sum_a \vec{r}_a \wedge \vec{P}_a - \vec{M}_0 \right).$$

Sappiamo che se S ha un punto di estremo relativo allora $\nabla L = \vec{0}$. Quindi, ponendo per semplicità $\vec{Z} \equiv \sum_a \vec{P}_a - \vec{P}_0$ e $\vec{W} \equiv \sum_a \vec{r}_a \wedge \vec{P}_a - \vec{M}_0$, troviamo

$$\begin{aligned} \frac{\partial L}{\partial \vec{A}} = \vec{0}, \quad \frac{\partial L}{\partial A_i} = \frac{\partial}{\partial A_i} \sum_{k=1}^3 A_k Z_k = \sum_{k=1}^3 \delta_{ki} Z_k = Z_i &\implies \left(\sum_a \vec{P}_a - \vec{P}_0 \right)_i = 0; \\ \frac{\partial L}{\partial \vec{B}} = \vec{0}, \quad \frac{\partial L}{\partial B_i} = \frac{\partial}{\partial B_i} \sum_{k=1}^3 B_k W_k = \sum_{k=1}^3 \delta_{ki} W_k = W_i &\implies \left(\sum_a \vec{M}_a - \vec{M}_0 \right)_i = 0. \end{aligned}$$

Dunque la lagrangiana L soddisfa ai vincoli richiesti. A questo punto non resta altro che $\partial L / \partial \vec{P}_a = \vec{0}$; per sviluppare tale gradiente, procediamo per componenti:

$$\frac{\partial L}{\partial P_{bk}} = \sum_a \frac{\partial S_a}{\partial E_a} \left(-\frac{1}{2m_a} \frac{\partial |\vec{P}_a|^2}{\partial P_{bk}} \right) + \sum_l A_l \sum_a \frac{\partial P_{al}}{\partial P_{bk}} + \sum_l B_l \sum_a \frac{\partial}{\partial P_{bk}} (\vec{r}_a \wedge \vec{P}_a)_l = 0,$$

l'indice b indica il sottosistema e k la componente d'impulso. Ricordando la definizione di temperatura, è $\partial S_a / \partial E_a = T^{-1}$; inoltre $(\vec{A} \wedge \vec{B})_i = \sum_{j,k} \varepsilon_{ijk} A_j B_k$, per cui

$$\begin{aligned} \frac{\partial L}{\partial P_{bk}} &= -\frac{1}{T} \sum_a \frac{1}{2m_a} \frac{\partial}{\partial P_{bk}} \sum_l P_{al}^2 + \sum_l A_l \sum_a \delta_{ab} \delta_{lk} + \sum_l B_l \sum_a \sum_{m,n} \varepsilon_{lmn} r_{am} \frac{\partial P_{an}}{\partial P_{bk}} \\ &= -\frac{1}{T} \sum_a \frac{1}{m_a} \sum_l P_{al} \frac{\partial P_{al}}{\partial P_{bk}} + \sum_l A_l \delta_{lk} + \sum_l B_l \sum_a \sum_{m,n} \varepsilon_{lmn} r_{am} \delta_{ab} \delta_{nk} \\ &= -\frac{1}{T} \sum_a \frac{1}{m_a} \sum_l P_{al} \delta_{ab} \delta_{lk} + A_k + \sum_l B_l \sum_m \varepsilon_{lmk} r_{bm} \\ &= -\frac{1}{m_b T} P_{bk} + A_k + \sum_{l,m} \varepsilon_{klm} B_l r_{bm} = -\frac{1}{m_b T} P_{bk} + A_k + (\vec{B} \wedge \vec{r}_b)_k = 0. \end{aligned}$$

Allora, poiché quanto ottenuto vale per la k -esima componente, in condizioni di equilibrio

$$-\frac{1}{T} \vec{V}_b + \vec{A} + \vec{B} \wedge \vec{r}_b = \vec{0} \implies \vec{V}_b = T\vec{A} + T\vec{B} \wedge \vec{r}_b,$$

con $\vec{V}_b = \vec{P}_b / m_b$, velocità della b -esimo sottosistema. Troviamo quindi che

$$\vec{V}_b = \vec{U} + \vec{\Omega} \wedge \vec{r}_b, \tag{5.6}$$

dove $\vec{U} \equiv T\vec{A}$ ed $\vec{\Omega} \equiv T\vec{B}$ sono vettori costanti.

Il risultato ottenuto ha un significato fisico semplice: se $\vec{\Omega} = \vec{0}$, si ha che $\vec{V}_b = \vec{U}$, ovvero tutti i sottosistemi del corpo isolato si spostano nella stessa direzione con la stessa velocità; se invece $\vec{U} = \vec{0}$, allora $\vec{V}_b = \vec{\Omega} \wedge \vec{r}_b$, cioè ogni parte del corpo ruota nel medesimo verso con la stessa velocità angolare. Siamo giunti alla condizione necessaria di massimo di S ricercata:

per un sistema isolato allo stato di equilibrio, tutti i sottosistemi si muovono nella stessa direzione con velocità uniforme e ruotano nello stesso verso con la stessa velocità angolare.

Dunque un sistema isolato in condizioni di equilibrio termodinamico può compiere unicamente un moto di insieme traslatorio e rotatorio; nessun altro movimento macroscopico interno è possibile all'equilibrio.

Sinora abbiamo utilizzato soltanto la condizione necessaria di massimo dell'entropia in funzione degli impulsi, omettendo la condizione sufficiente imposta alle sue derivate seconde. In altre parole: se in un particolare stato (di equilibrio) S è massima, allora

$$\frac{\partial^2 L}{\partial P_{an} \partial P_{bk}} = \frac{\partial}{\partial P_{an}} \left[-\frac{1}{m_b T} P_{bk} + A_k + \left(\vec{B} \wedge \vec{r}_b \right)_k \right] = -\frac{1}{m_b T} \delta_{ab} \delta_{nk} < 0.$$

Per $a = b = n = k$ abbiamo che $-\frac{1}{m_b T} < 0$. Dal momento che la massa m_b è una quantità sempre positiva, abbiamo che $T > 0$, cioè la temperatura di un corpo in equilibrio assume sempre valori positivi (o al limite eguali a zero). Se così non fosse l'entropia di ciascuna componente del sistema aumenterebbe al decrescere del suo argomento.

5.3 Processi adiabatici

Tra le azioni esterne diverse cui è soggetto un corpo, quelle che si riducono alle variazioni delle condizioni esterne costituiscono un gruppo a parte. Con condizioni esterne intendiamo in senso lato, campi esterni diversi. Spesso il volume assegnato del corpo funge, praticamente, da condizioni esterne: esso, in un certo senso, può essere considerato come un campo esterno di tipo particolare, poiché le pareti che delimitano il volume sono equivalenti per la loro azione ad una barriera di potenziale che ostacola l'uscita delle particelle all'esterno del corpo.

Se un corpo non è soggetto a nessun'altra azione, oltre alla variazione delle condizioni esterne, si dice che il corpo è *termoisolato*. Dal punto di vista propriamente meccanico, un corpo termoisolato differisce da un corpo isolato solo per il fatto che, grazie alla presenza del campo esterno variabile, la sua energia dipende esplicitamente dal tempo: $E = E(p, q, t)$.

Supponiamo che il sistema sia termoisolato e che le condizioni esterne in cui esso si trova varino in modo sufficientemente lento (il tempo di variazione Δt è molto più grande del tempo di rilassamento del sistema). Un tale processo è detto processo *adiabatico*³. Mostriamo ora che in un processo adiabatico l'entropia del corpo è costante, cioè che il processo è reversibile.

A tal proposito introduciamo il parametro $\lambda = \lambda(t)$, caratterizzante le condizioni esterne a cui il sistema è sottoposto, di modo che $E = E(p, q; \lambda)$. Perché il processo sia adiabatico, le condizioni esterne dovranno variare in modo sufficientemente lento, per cui $\frac{d\lambda}{dt} \ll 1$; sviluppare quindi $\frac{dS}{dt}$ in serie di potenze di $\frac{d\lambda}{dt}$:

$$\frac{dS}{dt} = a_0 + a \frac{d\lambda}{dt} + A \left(\frac{d\lambda}{dt} \right)^2 + \dots$$

Il termine di ordine zero non contiene $\frac{d\lambda}{dt}$ e quindi scompare, ma per $\frac{d\lambda}{dt} = 0$ si ha anche $\frac{dS}{dt} = 0$, dato che l'entropia di un sistema isolato in equilibrio termodinamico deve restare invariata per condizioni esterne costanti. Ma anche il termine al primo ordine, proporzionale a $\frac{d\lambda}{dt}$, deve annullarsi: infatti, questo termine cambia segno quando $\frac{d\lambda}{dt}$ cambia segno, mentre secondo la legge dell'aumento dell'entropia $\frac{dS}{dt}$ è sempre positiva. Di conseguenza, dev'essere $a = 0$ e quindi lo sviluppo di $\frac{dS}{dt}$ inizia dai termini del secondo ordine

$$\frac{dS}{dt} = A \left(\frac{d\lambda}{dt} \right)^2,$$

³Nei corsi generali di Fisica, la dilatazione (o la compressione) adiabatica spesso è definita come "sufficientemente rapida". In questo caso, si tiene conto di un altro aspetto del problema: il processo deve avvenire così rapidamente che, durante questo tempo, il corpo non riesca a scambiare calore con l'ambiente circostante. Si tratta quindi della condizione che deve praticamente assicurare l'isolamento termico del corpo e si suppone tacitamente che la condizione di lentezza, rispetto ai processi che portano all'equilibrio, sia verificata.

dove poniamo $A \geq 0$ per evitare contraddizioni. Da qui, poiché $S = S(E, \lambda(t))$, abbiamo

$$\frac{dS}{dt} = \frac{\partial S}{\partial \lambda} \frac{d\lambda}{dt} = A \left(\frac{d\lambda}{dt} \right)^2 \quad \Longrightarrow \quad \frac{\partial S}{\partial \lambda} = A \frac{d\lambda}{dt}.$$

Quindi, al tendere di $\frac{d\lambda}{dt}$ a zero, si annulla anche $\frac{dS}{dt}$, il che dimostra la reversibilità del processo adiabatico. Sottolineiamo che, anche se il processo adiabatico è reversibile, non ogni processo reversibile è adiabatico.

Ricaviamo una forma che permetta di calcolare in modo propriamente termodinamico il valore medio $\langle \frac{\partial F}{\partial \lambda} \rangle$, dove $F = F(p, q; \lambda)$ è una generica grandezza che dipenda esplicitamente dal tempo tramite $\lambda(t)$. Supponiamo a tal fine che il corpo effettui un processo adiabatico e determiniamo la derivata totale della sua energia rispetto al tempo. In stato di equilibrio $E = \langle E(p, q; \lambda) \rangle$; inoltre, detta H l'hamiltoniana del sistema, sappiamo che

$$\frac{dE(p, q; \lambda)}{dt} = \{E, H\} + \frac{\partial E(p, q; \lambda)}{\partial t} = \frac{\partial E(p, q; \lambda)}{\partial \lambda} \frac{d\lambda}{dt}.$$

Poiché la media sulla distribuzione statistica e la derivazione rispetto al tempo si possono evidentemente eseguire in ordine qualsiasi, si ha

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{dE(p, q; \lambda)}{dt} \right\rangle &= \frac{d\langle E(p, q; \lambda) \rangle}{dt} = \frac{dE(p, q; \lambda)}{dt} \\ \frac{dE(p, q; \lambda)}{dt} &= \left\langle \frac{\partial E(p, q; \lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle \frac{d\lambda}{dt} \end{aligned} \quad (5.7)$$

avendo osservato che, per processi adiabatici, $\frac{d\lambda}{dt}$ è costante e può quindi essere portata fuori dal segno di media. Osserviamo ora che è possibile ulteriormente scrivere l'energia dell'intero sistema come $E = E(S; \lambda)$, cioè in funzione dell'entropia S dell'intero sistema e del parametro λ . Tenendo presente che l'entropia S resta costante durante un processo adiabatico, possiamo scrivere la derivata totale dell'energia rispetto al tempo nella forma

$$\frac{dE}{dt} = \left(\frac{\partial E}{\partial \lambda} \right)_S \frac{d\lambda}{dt}. \quad (5.8)$$

Confrontando la (5.7) con la (5.8), troviamo che

$$\left\langle \frac{\partial E(p, q; \lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle = \left(\frac{\partial E}{\partial \lambda} \right)_S. \quad (5.9)$$

Questa è la formula cercata. Essa permette di calcolare le medie (sulla distribuzione statistica in equilibrio) di grandezze della forma $\partial_\lambda E(p, q; \lambda)$. Si ha spesso a che fare con grandezze di questo genere, studiando le proprietà dei corpi macroscopici e, di conseguenza, la formula (5.9) gioca un ruolo molto importante in fisica statistica. Si tratta, per esempio, del calcolo delle diverse forze agenti sul corpo (come la pressione), o del calcolo del momento magnetico o del momento elettrico dei corpi (il parametro λ è qui il vettore campo magnetico o il vettore campo elettrico), ecc.

Tutti i ragionamenti precedenti relativi alla meccanica classica, si possono ripetere per la teoria quantistica, con la sola differenza che, in luogo dell'energia $E(p, q; \lambda)$, bisogna parlare dappertutto dell'operatore hamiltoniano H . La relazione (5.9) diventa perciò

$$\left\langle \frac{\partial H}{\partial \lambda} \right\rangle = \left(\frac{\partial E}{\partial \lambda} \right)_S. \quad (5.10)$$

5.4 Pressione

Abbiamo visto che l'energia E e l'entropia S di un corpo macroscopico sono grandezze (termodinamiche) additive. Questa proprietà permette di poter affermare che se il corpo è in equilibrio

termico, allora la sua entropia, per un valore dato dell'energia (o la sua energia per un valore dato dell'entropia), dipende unicamente dal volume e non dalla forma dello stesso. Infatti un cambiamento della forma del corpo si può rappresentare come una permutazione delle sue diverse parti per cui l'entropia e l'energia, come grandezze additive, non cambiano. Sottolineiamo che tale conclusione è valida per *liquidi* e *gas*, ma non lo è più per i solidi, per i quali un cambiamento di forma può essere ottenuto solo attraverso l'applicazione di un certo lavoro esterno, la cui conseguenza è un cambiamento dell'energia del corpo.

Ciò significa che lo stato macroscopico di un sistema isolato in equilibrio è completamente determinato solo da due grandezze (V ed E oppure V ed S) e che quindi tutte le altre grandezze termodinamiche possono esprimersi tramite queste ultime.

Consideriamo ora un intorno di un generico punto appartenente alla frontiera del volume del corpo e chiamiamolo $d\vec{s} = \hat{n} ds$. L'urto delle molecole (di gas o liquido) su tale elemento di superficie produce una forza $\vec{F} = \vec{F}(p, q; \vec{r})$ (\vec{r} , raggio vettore del punto di frontiera, funge da parametro esterno) che possiamo definire come gradiente dell'energia del corpo:

$$\vec{F}(p, q; \vec{r}) = -\frac{\partial E(p, q; \vec{r})}{\partial \vec{r}}.$$

Determiniamo quindi il valor medio di \vec{F} attraverso la relazione (5.9), tenendo presente che, per quanto affermato in apertura, $E = E(S, V)$:

$$\langle \vec{F} \rangle = -\left(\frac{\partial E}{\partial \vec{r}}\right)_S = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S \frac{dV}{d\vec{r}}.$$

Del resto $dV = d\vec{s} \cdot d\vec{r}$, da cui $\frac{dV}{d\vec{r}} = d\vec{s}$ e quindi

$$\langle \vec{F} \rangle = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S d\vec{s} = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S \hat{n} ds.$$

Quest'ultima è proprio la ben nota *legge di Pascal*, in quanto afferma che la forza media agente sull'elemento di superficie è diretta come la normale a questo elemento ed è proporzionale alla sua area. Considerando il modulo della forza sull'unità di superficie, otteniamo la grandezza

$$P = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S, \quad (5.11)$$

che è proprio la *pressione*. D'altronde sappiamo che la relazione $T = \frac{\partial E}{\partial S}$ definisce la temperatura di un sistema isolato in stato di equilibrio. Tuttavia, tale definizione non è generale e per determinare la temperatura mediante le grandezze termodinamiche del solo sistema, è necessario considerare costante il volume dello stesso, sicché

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V. \quad (5.12)$$

A questo punto, essendo $E = E(S, V)$, possiamo scrivere il differenziale dE come

$$dE = T dS - P dV, \quad (5.13)$$

che è una delle relazioni termodinamiche fondamentali, la *prima legge della termodinamica*.

Consideriamo ora un sistema macroscopico isolato in stato di equilibrio e dividiamolo in due sottosistemi. Vogliamo mostrare, partendo dalla condizione di massimo per l'entropia del sistema, che $P_1 = P_2$, cioè che le mutue pressioni sono le stesse in condizioni di equilibrio. A tale scopo osserviamo che $V = V_1 + V_2$ ed $S = S_1(V_1, E_1) + S_2(V_2, E_2)$ e che quindi, scegliendo V_1 come variabile indipendente (analogamente scegliendo V_2), sarà

$$\frac{\partial S}{\partial V_1} = \frac{\partial S_1}{\partial V_1} + \frac{\partial S_2}{\partial V_2} \frac{\partial V_2}{\partial V_1} = \frac{\partial S_1}{\partial V_1} - \frac{\partial S_1}{\partial V_2} = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial S_1}{\partial V_1} = \frac{\partial S_1}{\partial V_2}.$$

D'altronde, dalla relazione fondamentale (5.13), riscritta nella forma

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{P}{T} dV \quad \Longrightarrow \quad \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{P}{T}$$

e quindi $P_1 T_2 = P_2 T_1$. Allora $P_1 = P_2$, poiché in condizioni di equilibrio statistico $T_1 = T_2$.

È da tener presente che allo stabilirsi dell'equilibrio, l'uguaglianza delle pressioni si instaura molto più rapidamente che l'uguaglianza delle temperature. Per questo sono assai frequenti casi in cui la pressione lungo il corpo è la stessa sebbene la temperatura non sia costante.

In analogia alla temperatura, è possibile mostrare che, in ogni stato di equilibrio, $P > 0$. Tuttavia esiste una sostanziale differenza tra la condizione di positività della temperatura e quella di positività della pressione: i sistemi con temperatura negativa sarebbero assolutamente instabili e, come tali, non possono esistere in natura, invece è possibile realizzare stati a pressione negativa (fuori dall'equilibrio), ottenendo una stabilità limitata.

5.5 Potenziale chimico

Finora abbiamo fatto dipendere l'energia del sistema da un solo parametro λ (oltre che da (p, q)). In linea di principio, possiamo tuttavia esprimere E in funzione di n parametri esterni: $E = E(p, q; \lambda_1, \dots, \lambda_n)$. Sicché la relazione (5.9) potrà essere scritta come

$$\left\langle \frac{\partial E}{\partial \lambda_i} \right\rangle = \left(\frac{\partial E}{\partial \lambda_i} \right)_S \equiv \mu_i, \quad i = 1, 2, \dots, n. \quad (5.14)$$

In questo modo la relazione fondamentale (5.13) trova l'espressione generale

$$dE = T dS - P dV + \sum_{i=1}^n \mu_i d\lambda_i. \quad (5.15)$$

In particolare, se si vuole tener conto della dipendenza dell'energia del sistema dal numero N di particelle ivi contenute, sarà sufficiente adoperare un solo parametro aggiuntivo:

$$\mu \equiv \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{S, V} \quad \text{tale che} \quad dE = T dS - P dV + \mu dN \quad (5.16)$$

(μ prende il nome di *potenziale chimico*).

In questi termini sarà plausibile pensare che se il sistema isolato è in stato di equilibrio, allora anche μ avrà lo stesso valore in ogni parte del sistema. Infatti, se dividiamo il sistema in due sottosistemi, sarà al solito $N = N_1 + N_2$ ed $S = S_1(E_1, V_1, N_1) + S_2(E_2, V_2, N_2)$; scegliendo N_1 (analogamente N_2) come variabile indipendente, la condizione necessaria di massimo per S sarà

$$\frac{\partial S}{\partial N_1} = \frac{\partial S_1}{\partial N_1} - \frac{\partial S_2}{\partial N_2} = 0 \quad \Longleftrightarrow \quad \frac{\partial S_1}{\partial N_1} = \frac{\partial S_2}{\partial N_2}.$$

Allora, procedendo come nel paragrafo precedente, avremo

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN \quad \Longrightarrow \quad \frac{\partial S}{\partial N} = -\frac{\mu}{T}$$

e quindi $\mu_1 = \mu_2$.

5.6 Teorema di Nernst

Sia un sistema macroscopico isolato in stato di equilibrio. Nel capitolo introduttivo si è osservato che, per simili sistemi, è possibile dimostrare che il *calore specifico a volume costante*

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V$$

è una grandezza strettamente positiva. Da ciò segue che l'energia è una funzione monotona crescente della temperatura e che, viceversa, al decrescere della temperatura l'energia diminuisce monotonamente. Dunque alla temperatura minima possibile, cioè allo *zero assoluto*, il sistema deve trovarsi in uno stato avente necessariamente energia minima, detto *stato fondamentale*. Ciò significa che il peso statistico del sistema è $\Delta\Gamma = 1$ o analogamente che la probabilità che il sistema si trovi nello stato fondamentale è $\mathcal{W}_n = 1$. Dal momento che

$$S = \ln \Delta\Gamma \quad \text{oppure} \quad S = -\text{Tr}(\mathcal{W} \ln \mathcal{W}),$$

si ottiene che $S = 0$, ovvero l'entropia del sistema allo stato fondamentale è nulla.

Possiamo allora trarre la seguente conclusione: *allo zero assoluto l'entropia di ogni corpo si annulla*. È opportuno però sottolineare che questo risultato è una conseguenza diretta della statistica quantistica, nella quale gli stati quantistici discreti hanno un ruolo essenziale; in statistica classica, invece, essendo l'entropia del sistema definita a meno di una costante additiva, risulta $S_{cl}(T = 0) = \text{costante universale}$. In generale, potremo allora affermare che

l'entropia di ogni sistema allo zero assoluto è una costante universale.

Questo è il cosiddetto *teorema di Nernst*, ovvero la nota *terza legge della termodinamica*.

Attraverso il teorema di Nernst possiamo descrivere il comportamento di alcune grandezze termodinamiche per $T = 0$. Ad esempio, è facile mostrare che, al limite per $T \rightarrow 0$, si annullano i calori specifici; difatti, partendo dalla relazione (1.26), risulta che

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_{cond} = \lim_{T \rightarrow 0} \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{cond} \right] = \lim_{T \rightarrow 0} \left[\left(\frac{\partial S}{\partial \ln T} \right)_{cond} \right] = 0,$$

in quanto per $T \rightarrow 0$ si ha che $\ln T \rightarrow -\infty$ mentre S tende ad un limite finito (costante o zero). Pertanto una prima conseguenza del teorema di Nernst è che

$$C_p = C_v = 0 \quad \text{per} \quad T = 0. \quad (5.17)$$

Inoltre, possiamo trarre una analoga conclusione per il *coefficiente di dilatazione termica* che ricordiamo essere definito come $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$. Facendo riferimento alla (1.32), abbiamo

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = 0,$$

poichè $S = 0$ per $T = 0$ ed a pressione arbitraria, ricavando per ciò che

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = 0 \quad \text{per} \quad T = 0. \quad (5.18)$$

Infine, analogamente al caso precedente, tenendo conto della relazione (1.31), risulta

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = 0 \quad \text{per} \quad T = 0. \quad (5.19)$$

Capitolo 6

Distribuzione di Gibbs

6.1 Distribuzione di Gibbs

• Consideriamo un sistema macroscopico isolato. Nel §1.7 abbiamo visto che la probabilità che il sistema si trovi in uno degli stati $d\tilde{\Gamma}$ aventi energie comprese nell'intervallo $(\tilde{E}, \tilde{E} + d\tilde{E})$ è ottenuta adoperando la distribuzione microcanonica

$$d\omega = \text{costante} \cdot \delta(\tilde{E} - E_0) \prod_a d\Gamma_a.$$

Ci occupiamo adesso della determinazione della funzione di distribuzione per l' a -esimo sottosistema (macroscopico) del sistema in esame. A tale scopo supponiamo quest'ultimo composto da due parti statisticamente indipendenti: il sottosistema d'interesse e la regione restante, che chiameremo "ambiente", di modo che sia $E + \tilde{E} = E_0$, dove E ed \tilde{E} sono rispettivamente le energie del sottosistema e dell'ambiente, ed E_0 è energia assegnata del sistema isolato. La distribuzione microcanonica assume la forma

$$d\omega = \text{costante} \cdot \delta(E + \tilde{E} - E_0) d\Gamma d\tilde{\Gamma}. \quad (6.1)$$

Vogliamo a questo punto determinare la probabilità \mathcal{W}_n di uno stato di tutto il sistema tale per cui il sottosistema in esame si trovi in un determinato stato (stazionario) avente energia E_n , ovvero in uno stato descritto in modo microscopico (sarà quindi $d\Gamma = 1$). In questo caso trascuriamo lo stato microscopico dell'ambiente, supponendo che si trovi in uno stato descritto macroscopicamente. Indichiamo pertanto con $\Delta\tilde{\Gamma}$ il peso statistico del sottosistema ambiente e con $\Delta\tilde{E}$ l'intervallo di energie ad esso associate. Allora, la probabilità $\mathcal{W}_n(E_n)$ cercata si ottiene ponendo $E = E_n$ nella (6.1) ed integrando su tutti gli stati possibili dell'ambiente:

$$\mathcal{W}_n = \text{costante} \cdot \int \delta(E_n + \tilde{E} - E_0) d\tilde{\Gamma}.$$

Seguendo gli stessi ragionamenti adoperati nei §§1.8, 1.9, abbiamo che

$$d\tilde{\Gamma} = \frac{d\tilde{\Gamma}}{d\tilde{E}} d\tilde{E} \simeq \frac{\Delta\tilde{\Gamma}}{\Delta\tilde{E}} d\tilde{E} = \frac{e^{\tilde{S}(\tilde{E})}}{\Delta\tilde{E}} d\tilde{E},$$

dove $\tilde{S}(\tilde{E})$ è l'entropia dell'ambiente in funzione della sua energia. Dunque risulta

$$\mathcal{W}_n = \text{costante} \cdot \int \delta(\tilde{E} - (E_0 - E_n)) \frac{e^{\tilde{S}(\tilde{E})}}{\Delta\tilde{E}} d\tilde{E} \equiv \text{costante}' \cdot e^{\tilde{S}(E_0 - E_n)}, \quad (6.2)$$

ottenuta tenendo conto del fatto che $E_n \ll E_0$ (il sottosistema è molto più piccolo rispetto al sistema nella sua interezza) e quindi $\tilde{E} \approx E_0$, a seguito della quale l'energia dell'ambiente diventa una costante indipendente da E_n . Da tali argomentazioni segue che la grandezza $\Delta\tilde{E}$ varia relativamente poco per piccole variazioni di \tilde{E} ed è, perciò, pressoché costante. Per completare la (6.2) occorre sviluppare $\tilde{S}(E_0 - E_n)$ in serie di potenze di E_n in un intorno di E_0 :

$$\tilde{S}(E_0 - E_n) = \tilde{S}(E_0) + \left. \frac{\partial \tilde{S}(\tilde{E})}{\partial \tilde{E}} \right|_{\tilde{E}=E_0} (\tilde{E} - E_0) + \dots = \tilde{S}(E_0) - E_n \left. \frac{\partial \tilde{S}(\tilde{E})}{\partial \tilde{E}} \right|_{\tilde{E}=E_0} + \mathcal{O}(E_n^2).$$

A questo punto, trascurando nello sviluppo di \tilde{S} i termini di ordine superiore al primo ed indicando con T la temperatura del sistema (che supponiamo essere in stato di equilibrio), si ricava

$$\mathcal{W}_n = \text{costante}' e^{\tilde{S}(E_0)} e^{-\frac{E_n}{T}} \equiv A e^{-\frac{E_n}{T}},$$

con A costante di normalizzazione. In definitiva otteniamo per \mathcal{W}_n l'espressione

$$\mathcal{W}_n = A e^{-\frac{E_n}{T}}, \quad (6.3)$$

che rappresenta una delle più importanti distribuzioni della fisica statistica ed è nota come **distribuzione di Gibbs** o *distribuzione canonica* (scoperta da J. W. Gibbs nel 1901 per la statistica classica). Essa permette di ricavare la probabilità di trovare il sottosistema considerato in uno stato avente energia E_n ; evidentemente, per T fissata (T non dipende dall'energia E_0 del sistema e la costante A è indipendente da E_n) la probabilità diminuisce all'aumentare di E_n , viceversa, fissata E_n la probabilità aumenta all'aumentare della temperatura del sistema.

La costante di normalizzazione A può essere determinata imponendo la condizione di normalizzazione $\sum_n \mathcal{W}_n = 1$; in questo modo la distribuzione di Gibbs assume la forma

$$\mathcal{W}_n = \frac{e^{-\frac{E_n}{T}}}{\sum_n e^{-\frac{E_n}{T}}}. \quad (6.4)$$

Allora possiamo calcolare la media di una qualunque grandezza fisica f mediante la relazione

$$\langle f \rangle = \sum_n f_{nn} \mathcal{W}_n = \frac{\sum_n f_{nn} e^{-\frac{E_n}{T}}}{\sum_n e^{-\frac{E_n}{T}}}. \quad (6.5)$$

• In statistica classica il modo di procedere per ricavare la distribuzione di Gibbs è perfettamente analogo al caso quantistico. Partendo dalla distribuzione microcanonica per un sistema macroscopico isolato in stato di equilibrio ad n gradi di libertà

$$d\omega = \text{costante} \cdot \delta(E - E_0) dp dq$$

($p = (p_1, \dots, p_n)$ e $q = (q_1, \dots, q_n)$), e tenendo conto complessivamente degli stessi accorgimenti valutati in precedenza, si ottiene per la funzione di distribuzione nello spazio delle fasi $\rho(p, q)$, un'espressione perfettamente analoga alla (6.3):

$$\rho(p, q) = A e^{-\frac{E(p, q)}{T}}, \quad (6.6)$$

dove $E(p, q)$ rappresenta l'energia del sottosistema in esame in funzione delle sue coordinate ed impulsi. La costante di normalizzazione è determinata imponendo la condizione

$$\int \rho(p, q) dp dq = A \int e^{-\frac{E(p, q)}{T}} dp dq = 1, \quad (6.7)$$

dove l'integrale è esteso a tutto lo spazio delle fasi.

• Affrontiamo ora la seguente questione. In genere nella pratica si ha spesso a che fare con casi in cui il moto microscopico delle particelle è quasi-classico in corrispondenza di una parte dei gradi di libertà, mentre è quantistico rispetto ai restanti. In tal caso sarà possibile esprimere i livelli energetici del sottosistema come funzione delle coordinate canonicamente coniugate quasi-classiche $E_n = E_n(p, q)$, dove n è l'insieme dei numeri quantici che determinano la "parte quantistica" del movimento. Allora l'espressione per la distribuzione di Gibbs risulta essere

$$d\omega_n(p, q) = A e^{-\frac{E_n(p, q)}{T}} dp dq, \quad (6.8)$$

dove $dp dq$ è il prodotto dei differenziali delle coordinate e degli impulsi quasi-classici.

Infine, occorre fare la seguente osservazione concernente l'applicazione della distribuzione di Gibbs. Finora abbiamo affermato che quest'ultima rappresenta la distribuzione statistica per un sottosistema (quasi-isolato) di un sistema macroscopico isolato, quale essa è in realtà. Tuttavia è molto importante osservare che la stessa distribuzione si può applicare con successo anche per determinare le proprietà statistiche di sistemi isolati: queste proprietà, infatti, sono indipendenti dal fatto che il sistema sia isolato o facente parte di un termostato (nel qual caso specifico la distribuzione di Gibbs è applicabile al sistema in senso rigoroso).

6.2 Energia libera nella distribuzione di Gibbs

• È possibile ricavare la costante di normalizzazione A della distribuzione di Gibbs seguendo un differente ragionamento ed esprimendola attraverso alcune grandezze caratteristiche del sottosistema. Infatti, dalla definizione di entropia (relazione (4.33)), discende

$$S = -\langle \ln \mathcal{W}_n \rangle = -\left\langle \ln \left(A e^{-\frac{E_n}{T}} \right) \right\rangle = -\ln A + \frac{\langle E_n \rangle}{T} = -\ln A + \frac{E}{T},$$

essendo $\langle E_n \rangle = E$ l'energia del sottosistema in senso termodinamico. Quindi, ricordando che $F = E - TS$, dove F rappresenta l'energia libera di Hellmoltz, abbiamo che

$$A = e^{\frac{E}{T} - S} = e^{\frac{F}{T}} \quad \implies \quad \mathcal{W}_n = e^{\frac{F - E_n}{T}}. \quad (6.9)$$

La \mathcal{W}_n ricavata deve verificare la condizione di normalizzazione $\sum_n \mathcal{W}_n = 1$ dalla quale, prendendo il logaritmo di ambo i membri ed isolando l'energia libera di Hellmoltz, troviamo l'espressione

$$F = -T \ln \sum_n e^{-\frac{E_n}{T}}. \quad (6.10)$$

La (6.10) rappresenta la base per le applicazioni termodinamiche della distribuzione di Gibbs: essa permette di calcolare le funzioni termodinamiche di ogni sottosistema per il quale sia noto lo spettro energetico. In statistica quantistica, si usa definire

$$Z := \sum_n e^{-\frac{E_n}{T}} = \text{Tr} \left(e^{-\frac{H}{T}} \right) \quad (6.11)$$

(H operatore hamiltoniano del sottosistema in questione), sicché $F = -T \ln Z$. La funzione Z così definita prende il nome di **funzione di partizione canonica**¹ o *somma statistica*.

• Analogamente in statistica classica, partendo dalla definizione di entropia (relazione (4.36)), si ottiene che la distribuzione di Gibbs può essere scritta nella forma

$$\rho(p, q) = e^{\frac{F - E(p, q)}{T}}. \quad (6.12)$$

Inoltre, dalla condizione di normalizzazione per la distribuzione ρ , si ricava una formula analoga alla (6.10) per la funzione di partizione in statistica classica.

Tuttavia, è necessario preventivamente tener conto del seguente fatto, che si mostra ora essenziale, essendo la costante di normalizzazione della distribuzione considerata legata ad una caratteristica quantitativa del sottosistema (l'energia libera). Per comprendere il problema consideriamo il seguente esempio: supponiamo di avere un sottosistema composto da due atomi uguali che occupano due distinte posizioni dello spazio ed il cui stato microscopico sia rappresentato da un determinato punto dello spazio della fasi. Ora, scambiamo di posto i due atomi: lo stato microscopico del sottosistema cambia e sarà quindi rappresentato da un differente punto di fase (ottenuto a partire dal punto originario sostituendo alle coordinate (p, q) di un atomo quelle dell'altro e viceversa). Tuttavia, data l'identità degli atomi, i due punti di fase rappresentano due stati identici del corpo; pertanto, è situazione comune che ad uno stesso stato fisico del sottosistema corrisponda tutto un insieme di punti dello spazio delle fasi.

Ma, per integrare la (6.12), dobbiamo tener conto di ogni stato una sola volta, ovvero si deve integrare solo sulle regioni dello spazio delle fasi che corrispondono a degli stati fisicamente differenti del sottosistema; indicheremo questo fatto con un apice al segno di integrale. Quindi, dalla condizione di normalizzazione per $d\omega$ otteniamo la formula

$$F = -T \ln \int' e^{-\frac{E(p, q)}{T}} dp dq, \quad (6.13)$$

¹In generale, la funzione di partizione rappresenta una grandezza contenente le proprietà statistiche di un sistema isolato. Esistono varie tipologie di funzioni di partizione, ciascuna corrispondente ad un differente insieme statistico (o equivalentemente a diversi tipi di energie libere).

analoga alla (6.10), dove però la somma statistica Z è sostituita dall'*integrale statistico*

$$Z \equiv \int' e^{-\frac{E(p,q)}{T}} dp dq, \quad (6.14)$$

che rappresenta la relazione classica per la *funzione di partizione canonica*. Da ciò segue nuovamente che $F = -T \ln Z$.

Come abbiamo già avuto modo di osservare, l'energia $E(p, q)$ del sottosistema può essere vista come somma delle energie cinetiche $K(p)$ delle particelle che lo compongono e dell'energia potenziale $V(q)$ a cui è sottoposto: l'energia cinetica è quadratica negli impulsi e l'integrazione si esegue in forma generale; il problema si riduce perciò all'integrazione della funzione $e^{-V(q)/T}$ rispetto alle coordinate.

Il calcolo dell'integrale statistico risulta agevole in quei casi in cui è possibile estendere il dominio di integrazione introducendo un fattore di correzione corrispondente. Supponiamo ad esempio di disporre di un gas composto da N atomi identici e quindi indistinguibili: in tal caso si può integrare rispetto alle coordinate di ciascun atomo indipendentemente, estendendo l'integrazione a tutto il volume occupato dal gas. Dovendo però tener conto del numero di permutazioni possibili degli N atomi, occorrerà dividere il risultato per $N!$, in altri termini

$$\int' e^{-\frac{E(p,q)}{T}} dp dq = \frac{1}{N!} \int e^{-\frac{E(p,q)}{T}} dp dq, \quad (6.15)$$

cioè è possibile sostituire l'integrale \int' con quello diviso per $N!$ ed esteso a tutto lo spazio delle fasi.

• Analoghe conclusioni si ottengono nel caso semi-classico. Infatti, partendo dalla definizione (4.39) di entropia ed utilizzando l'espressione classica (6.6), risulta essere

$$S_{qcl} = - \left\langle \ln \left[(2\pi\hbar)^s A e^{-\frac{E(p,q)}{T}} \right] \right\rangle \quad \Longrightarrow \quad A = \frac{1}{(2\pi\hbar)^s} e^{\frac{F}{T}},$$

s indica il numero di gradi di libertà del sottosistema. Allora nel caso semi-classico l'espressione

$$\rho_{qcl} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^s} e^{\frac{F-E(p,q)}{T}}, \quad (6.16)$$

rappresenta la distribuzione di Gibbs. Tenendo conto della relazione quasi-classica (4.37), indicheremo (qui ed in tutti i casi analoghi) con $d\Gamma$ l'elemento di volume infinitesimo dello spazio delle fasi diviso per $(2\pi\hbar)^s$, ovvero

$$d\Gamma = \frac{dp dq}{(2\pi\hbar)^s}. \quad (6.17)$$

Pertanto, dalla condizione di normalizzazione per la distribuzione statistica ρ_{qcl} , si ottiene

$$F = -T \ln \int' e^{-\frac{E(p,q)}{T}} d\Gamma, \quad (6.18)$$

e quindi, la funzione di partizione canonica (integrale statistico) assume la forma

$$Z = \int' e^{-\frac{E(p,q)}{T}} d\Gamma. \quad (6.19)$$

Inoltre, come per il caso classico, se il sottosistema è composto da N particelle identiche, il dominio di integrazione dell'integrale statistico può essere esteso a tutto lo spazio delle fasi, cosicché

$$\int' e^{-\frac{E(p,q)}{T}} d\Gamma = \frac{1}{N!} \int e^{-\frac{E(p,q)}{T}} d\Gamma.$$

6.3 Distribuzione di Maxwell

Consideriamo la formula (6.6) che dà la distribuzione di Gibbs in statistica classica ed applichiamo ad un sottosistema che supponiamo composto da n particelle. In tali circostanze l'energia $E(p, q)$ si può sempre rappresentare come la somma di un termine cinetico ed uno potenziale

$$E(p, q) = \sum_{i=1}^n \frac{|\vec{p}_i|^2}{2m_i} + U(q).$$

Alla luce di tanto, la probabilità $d\omega = \rho(p, q) dp dq$ assumerà la forma

$$d\omega = A e^{-\frac{1}{T} \sum_i \frac{|\vec{p}_i|^2}{2m_i}} e^{-\frac{V(q)}{T}} dp dq, \quad (6.20)$$

in altre parole risulta il prodotto di due fattori, di cui uno dipende unicamente dagli impulsi delle particelle (indipendente dalla scelta del sistema), e l'altro dalle coordinate (quindi dal particolare sistema). Ciò significa che le probabilità per gli impulsi e per le coordinate sono indipendenti le une dalle altre e che quindi $d\omega = d\omega_p d\omega_q$, dove

$$d\omega_p \equiv a e^{-\frac{1}{T} \sum_i \frac{|\vec{p}_i|^2}{2m_i}} dp \quad (6.21)$$

esprime la probabilità dei diversi valori degli impulsi, mentre

$$d\omega_q \equiv b e^{-\frac{V(q)}{T}} dq \quad (6.22)$$

la distribuzione delle probabilità delle coordinate. Essendo $d\omega$ normalizzata, segue che anche le probabilità $d\omega_p$ e $d\omega_q$ devono essere normalizzate e ciò fissa le costanti a e b .

Passiamo ora allo studio della distribuzione delle probabilità degli impulsi, sottolineando ancora una volta il fatto molto importante che in statistica classica una tale distribuzione non dipende assolutamente dal tipo di interazione fra le particelle all'interno del sistema o dal tipo di campo esterno, il che permette di esprimere la distribuzione in forma adatta ad ogni corpo. Una ulteriore importante osservazione si trova nel fatto che l'energia cinetica dell'intero sistema è pari alla somma delle energie cinetiche di ciascuna delle particelle che lo compongono e quindi

$$d\omega_p = \prod_{i=1}^n d\omega_{p_i},$$

cioè la probabilità $d\omega_p$ risulta fattorizzata in termini dipendenti dai singoli impulsi di ciascuna particella. Questo significa nuovamente che le probabilità degli impulsi delle diverse particelle non dipendono le une dalle altre e quindi che è possibile scrivere la distribuzione delle probabilità degli impulsi di ciascuna particella presa separatamente. Sia quindi una particella di massa m : la distribuzione delle probabilità degli impulsi ha la forma

$$d\omega_p = a e^{-\frac{|\vec{p}|^2}{2mT}} dp = a e^{-\frac{1}{2mT}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)} dp_x dp_y dp_z.$$

Imponendo la condizione di normalizzazione, troviamo la costante a , infatti

$$1 = a \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_x^2}{2mT}} dp_x \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_y^2}{2mT}} dp_y \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_z^2}{2mT}} dp_z = a (2\pi mT)^{\frac{3}{2}}.$$

Come risultato abbiamo $a = (2\pi mT)^{-\frac{3}{2}}$ e dunque la distribuzione $d\omega_p$ diventa

$$d\omega_p = \frac{1}{(2\pi mT)^{3/2}} \exp \left[-\frac{1}{2mT} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) \right] dp_x dp_y dp_z. \quad (6.23)$$

Passando dagli impulsi alle velocità ($\vec{p} = m\vec{v}$), si può scrivere la distribuzione per le velocità

$$d\omega_v = \left(\frac{m}{2\pi T} \right)^{3/2} \exp \left[-\frac{m}{2T} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \right] dv_x dv_y dv_z. \quad (6.24)$$

Questa è la cosiddetta *distribuzione di Maxwell per le velocità* (1860). Osserviamo che essa rappresenta ancora il prodotto di tre fattori indipendenti

$$d\omega_{v_i} = \sqrt{\frac{m}{2\pi T}} e^{-\frac{mv_i^2}{2T}} dv_i, \quad i = x, y, z, \quad (6.25)$$

ciascuno dei quali determina la distribuzione delle probabilità per una sola componente della velocità. È evidente che la distribuzione ottenuta ha un massimo per $|\vec{v}| = 0$, mentre tende ad annullarsi per $|\vec{v}| \rightarrow \pm\infty$ (considerando formalmente $|\vec{v}| > c$); inoltre a $|\vec{v}|$ fissata, la probabilità aumenta all'aumentare di T e, viceversa, a T fissata la probabilità aumenta per decrescere di $|\vec{v}|$.

Osserviamo che la distribuzione di Maxwell può essere adoperata per descrivere la distribuzione delle velocità degli atomi componenti una molecola (intesa come “sottosistema”) o, contestualmente, la distribuzione del movimento traslatorio delle molecole stesse (pensate come sistemi interi), supponendo che queste ultime siano le componenti di un sistema macroscopico isolato (ad esempio un gas poliatomico). Infatti l'energia di una molecola si presenta sotto forma di somma ed uno degli addendi corrisponde all'energia del movimento traslatorio e quindi la distribuzione richiesta avrà la forma della (6.24), dove con m bisogna intendere la massa totale della molecola, e con v_x, v_y, v_z le componenti del vettore velocità del suo centro di massa.

L'espressione (6.24) è espressa in coordinate cartesiane nello “spazio delle velocità”; passando in coordinate sferiche, si ottiene

$$d\omega_{v,\theta,\varphi} = \left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2T}} v^2 \sin\theta d\theta d\varphi dv, \quad (6.26)$$

dove $v \equiv |\vec{v}| = (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)^{1/2}$ indica il modulo del vettore velocità, mentre θ e φ sono rispettivamente l'angolo azimutale e polare ed individuano la direzione della velocità. Integrando la (6.26) su $\theta \in [0, \pi]$ e $\varphi \in [0, 2\pi]$, si ricava la distribuzione della probabilità per il modulo della velocità

$$d\omega_v = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2T}} v^2 dv. \quad (6.27)$$

Talvolta è più conveniente adoperare le coordinate cilindriche (r, φ, z) nello “spazio delle velocità”

$$d\omega_{v_r, v_z, \varphi} = \left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2} \exp\left[-\frac{m}{2T}(v_r^2 + v_z^2)\right] v_r dv_r dv_z d\varphi, \quad (6.28)$$

dove v_z è la componente della velocità lungo l'asse z , v_r la componente della velocità perpendicolare all'asse z , φ l'angolo che determina la direzione di quest'ultima.

Adoperando la distribuzione (6.25), è facile verificare che $\langle v_i \rangle = 0$, $i = x, y, z$. È utile, invece, calcolare il valor medio dell'energia cinetica dell'atomo: sempre dalla (6.25), troviamo per ciascuna componente cartesiana della velocità, che:

$$\langle v_i^2 \rangle = \sqrt{\frac{m}{2\pi T}} \int_{-\infty}^{+\infty} v_i^2 e^{-\frac{mv_i^2}{2T}} dv_i = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \sqrt{\frac{m}{2\pi T}} \left(\frac{m}{2T}\right)^{-3/2} = \frac{T}{m},$$

avendo tenuto conto della formula (3.19) per il calcolo dell'integrale. In questo modo la media dell'energia cinetica dell'atomo è $\langle \varepsilon \rangle = \frac{3}{2}T$. Si può quindi dire che l'energia cinetica media di tutte le particelle del sistema macroscopico in statistica classica è sempre uguale a $\frac{3}{2}NT$, dove N è il numero totale degli atomi.

Infine, osserviamo che, adoperando il semplice cambiamento di variabile $\varepsilon = mv^2/2$, sarà $v = (2\varepsilon/m)^{1/2}$ e $dv = (2m\varepsilon)^{-1/2} d\varepsilon$; sostituendo nella (6.27) si ha

$$d\omega_\varepsilon = \frac{2}{\sqrt{\pi T^3}} \sqrt{\varepsilon} e^{-\varepsilon/T} d\varepsilon, \quad (6.29)$$

che rappresenta la *distribuzione di probabilità dell'energia cinetica di un atomo*. Le proprietà di tale distribuzione sono profondamente differenti dalle proprietà della distribuzione della velocità: questa è massima per $v = 0$; al contrario $d\omega_\varepsilon \rightarrow 0$ per $\varepsilon \rightarrow 0$. In altre parole, per un fissato valore di T , la probabilità di trovare l'atomo fermo è praticamente nulla.

6.3.1 Problemi

1. Adoperando la distribuzione per il modulo della velocità, ricavare che $\langle \varepsilon \rangle = \frac{3}{2}T$.

Soluzione. Per la (6.27), facendo attenzione agli estremi di integrazione, risulta che

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{m}{2} \langle v^2 \rangle = 2\pi m \left(\frac{m}{2\pi T} \right)^{3/2} \int_0^{+\infty} v^4 e^{-\frac{mv^2}{2T}} dv = \frac{3}{2}T.$$

2. Determinare la media dell' n -esima potenza del modulo della velocità.

Soluzione. Utilizzando la distribuzione (6.27) e la (3.21), troviamo

$$\langle v^n \rangle = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi T} \right)^{3/2} \int_0^{+\infty} v^{n+2} e^{-\frac{mv^2}{2T}} dv = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{2T}{m} \right)^{\frac{n}{2}} \Gamma \left(\frac{n+3}{2} \right).$$

In particolare, se n è pari ($n = 2k$, $k \in \mathbb{N}^+$), possiamo adoperare la (A.5), ottenendo

$$\langle v^{2k} \rangle = \left(\frac{T}{m} \right)^k (2k+1)!!,$$

mentre per n dispari ($n = 2k+1$, $k \in \mathbb{N}$), per la (A.1) si ricava

$$\langle v^{2k+1} \rangle = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{2T}{m} \right)^{k+\frac{1}{2}} (k+1)!.$$

3. Trovare il quadrato medio della fluttuazione della velocità.

Soluzione. Adoperando i risultati del problema 2 per $n = 1$ ed $n = 2$, troviamo

$$(\Delta v)^2 = \langle v^2 \rangle - \langle v \rangle^2 = \frac{3T}{m} - \frac{8T}{m\pi} = \frac{T}{m} \left(3 - \frac{8}{\pi} \right).$$

Allora l'ampiezza della distribuzione delle velocità cresce come \sqrt{T} .

4. Adoperando la distribuzione (6.29), determinare $(\Delta \varepsilon)^2$.

Soluzione. Ponendo $t^2 \equiv \varepsilon$ ed adoperando le relazioni (3.21), (A.5), si ricava che

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{2}{\sqrt{\pi T^3}} \int_0^{+\infty} \varepsilon \sqrt{\varepsilon} e^{-\frac{\varepsilon}{T}} d\varepsilon = \frac{4}{\sqrt{\pi T^3}} \int_0^{+\infty} t^4 e^{-\frac{t^2}{T}} dt = \frac{2T}{\sqrt{\pi}} \Gamma \left(\frac{5}{2} \right) = \frac{3}{2}T,$$

$$\langle \varepsilon^2 \rangle = \frac{2}{\sqrt{\pi T^3}} \int_0^{+\infty} \varepsilon^2 \sqrt{\varepsilon} e^{-\frac{\varepsilon}{T}} d\varepsilon = \frac{2T^2}{\sqrt{\pi}} \Gamma \left(\frac{7}{2} \right) = \frac{15}{4}T^2;$$

$$(\Delta \varepsilon)^2 = \frac{3}{2}T^2.$$

Per cui l'ampiezza della distribuzione delle energie cresce come T .

6.4 Distribuzione grancanonica

• Abbiamo finora sottinteso tacitamente che il numero di particelle nel sottosistema fosse una certa grandezza costante assegnata, lasciando coscientemente in disparte il fatto che in realtà tra le diverse parti del sistema può avvenire uno scambio di particelle. In altre parole, il numero N di particelle di un sottosistema² è in genere una grandezza inevitabilmente variabile, oscillante attorno al suo valore medio. Si pone dunque il problema della generalizzazione della distribuzione di Gibbs a sottosistemi aventi un numero variabile di particelle.

²Più precisamente, intendiamo con N il numero di particelle contenute nel volume occupato dal sottosistema.

Per semplicità supporremo qui che il sottosistema in esame sia composto da particelle identiche (la generalizzazione al caso di particelle differenti è evidente). La funzione di distribuzione dipende ora non solo dall'energia dello stato quantistico (numero quantico principale n), ma anche dal numero N di particelle contenute nel corpo; inoltre, è evidente che i livelli energetici E_{nN} saranno diversi per diversi valori di N (ciò è sottolineato dalla presenza del pedice N). Indichiamo quindi con \mathcal{W}_{nN} la probabilità che il sottosistema contenga N particelle e si trovi nell' n -esimo stato.

La forma di questa funzione può essere determinata esattamente allo stesso modo di come è stata ottenuta la funzione \mathcal{W}_n nel §3.1. La sola differenza è che ora l'entropia dell'ambiente \tilde{S} non sarà solo funzione della sua energia \tilde{E} , ma anche del numero di particelle \tilde{N} in esso contenute, formalmente $\tilde{S} = \tilde{S}(\tilde{E}, \tilde{N})$. Ricordando che l'intero sistema è supposto isolato, possiamo scrivere che $\tilde{E} = E_0 - E_{nN}$ ed $\tilde{N} = N_0 - N$ (N indica il numero di particelle del sottosistema, N_0 il numero totale assegnato di particelle del sistema). In accordo con la (6.2), avremo

$$\mathcal{W}_{nN} = \text{costante} \cdot e^{\tilde{S}(E_0 - E_{nN}, N_0 - N)}, \quad (6.30)$$

ottenuta considerando costante $\Delta\tilde{E}$, così come nel §3.1. Quindi, poiché $E_{nN} \ll E_0$ ed $N \ll N_0$, sviluppiamo \tilde{S} in serie di potenze di E_{nN} ed N , limitandoci ancora ai termini al primo ordine:

$$\tilde{S}(E_0 - E_{nN}, N_0 - N) \approx \tilde{S}(E_0, N_0) - E_{nN} \left. \frac{\partial \tilde{S}(\tilde{E}, \tilde{N})}{\partial \tilde{E}} \right|_{\tilde{E}=E_0} - N \left. \frac{\partial \tilde{S}(\tilde{E}, \tilde{N})}{\partial \tilde{N}} \right|_{\tilde{N}=N_0}.$$

Ma, dall'uguaglianza (5.16), ricaviamo che

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN \quad \Longrightarrow \quad \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} = \frac{1}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E,V} = -\frac{\mu}{T}.$$

Alla luce di tanto, lo sviluppo di \tilde{S} diventa

$$\tilde{S}(E_0 - E_{nN}, N_0 - N) \approx \tilde{S}(E_0, N_0) - \frac{E_{nN}}{T} + \frac{\mu N}{T},$$

dove μ e T indicano rispettivamente potenziale chimico e temperatura del sistema (in virtù della condizione di equilibrio). Quindi, per la funzione di distribuzione \mathcal{W}_{nN} , otteniamo l'espressione

$$\mathcal{W}_{nN} = A e^{\frac{\mu N - E_{nN}}{T}}. \quad (6.31)$$

La costante A può essere determinata imponendo la condizione $\sum_n \sum_N \mathcal{W}_{nN} = 1$, oppure può essere espressa mediante le grandezze termodinamiche, come è stato fatto nel §3.2. Infatti, dal calcolo dell'entropia del sottosistema, discende immediatamente che

$$S = -\langle \ln \mathcal{W}_{nN} \rangle = -\ln A - \frac{\mu \langle N \rangle}{T} + \frac{\langle E \rangle}{T} \quad \Longrightarrow \quad T \ln A = E - TS - \mu N,$$

intendendo con E ed N rispettivamente l'energia ed il numero di particelle del sottosistema in senso termodinamico. Ma poiché $F = E - TS$ e $G = \mu N$, con G *energia libera di Gibbs* (vedi (1.11) e (1.25)), la quantità $E - TS - \mu N$ è il potenziale termodinamico Ω (vedi (1.14)). Dunque $T \ln A = \Omega$ e la (6.31) diventa ora

$$\mathcal{W}_{nN} = \exp \left(\frac{\Omega + \mu N - E_{nN}}{T} \right). \quad (6.32)$$

Questa è l'espressione per la distribuzione di Gibbs per un numero variabile di particelle, meglio nota come **distribuzione gran canonica**. Come è evidente, al crescere di N , la probabilità diminuisce se $\mu < 0$, viceversa aumenta se $\mu > 0$; invece il comportamento della distribuzione di probabilità rispetto ad E_{nN} e T resta lo stesso descritto per la distribuzione canonica.

Imponiamo ora la condizione di normalizzazione per la distribuzione (6.32):

$$\sum_N \sum_n \mathcal{W}_{nN} = e^{\frac{\Omega}{T}} \sum_N \left(e^{\frac{\mu N}{T}} \sum_n e^{-\frac{E_{nN}}{T}} \right) = 1,$$

dove va prima calcolata la somma di \mathcal{W}_{nN} su tutti gli stati quantistici (per N fissato) ed in seguito su tutti i valori di N . Da questa si ricava per il potenziale Ω l'espressione

$$\Omega = -T \ln \sum_N \left(e^{\frac{\mu N}{T}} \sum_n e^{-\frac{E_{nN}}{T}} \right), \quad (6.33)$$

che, assieme alla (6.10), permette di calcolare le grandezze termodinamiche del sottosistema. In maniera simile alla definizione della funzione di partizione canonica per l'*insieme canonico*³, si può definire per l'*insieme grancanonico*⁴, in statistica quantistica, la funzione

$$\mathcal{Z} = \sum_N \left(e^{\frac{\mu N}{T}} \sum_n e^{-\frac{E_{nN}}{T}} \right), \quad (6.34)$$

di modo che $\Omega = -T \ln \mathcal{Z}$. In tal caso, \mathcal{Z} è detta **funzione di partizione grancanonica**.

• Seguendo gli stessi ragionamenti adoperati nel §3.2, è possibile ottenere le espressioni classiche per la distribuzione grancanonica. In particolare risulta essere

$$\rho_N^{cl}(p, q) = A e^{\frac{\mu N - E_N(p, q)}{T}}, \quad (6.35)$$

la relazione classica per la distribuzione di Gibbs per un numero variabile di particelle che, in funzione del potenziale termodinamico Ω , assume la forma

$$\rho_N^{cl}(p, q) = \exp \left[\frac{\Omega + \mu N - E_N(p, q)}{T} \right]. \quad (6.36)$$

Attribuiamo ora l'indice N all'elemento di volume dello spazio delle fasi, così da tener presente che a ciascun valore di N corrisponde uno spazio delle fasi particolare; dalla condizione di normalizzazione per ρ_N^{cl} si ricava la funzione di partizione grancanonica classica:

$$\mathcal{Z} = \sum_N e^{\frac{\mu N}{T}} \int' e^{-\frac{E_N(p, q)}{T}} d p_N d q_N. \quad (6.37)$$

• Come solito, consideriamo le correzioni quasi-classiche alle relazioni introdotte. Partendo sempre dalla (4.39) ed utilizzando l'espressione classica (6.35), si giunge alla formula

$$\rho_N^{qcl}(p, q) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^s} \exp \left[\frac{\Omega + \mu N - E_N(p, q)}{T} \right]. \quad (6.38)$$

che rappresenta la distribuzione grancanonica quasi-classica. Adoperando la stessa convenzione precedente sull'elemento di volume dello spazio delle fasi, otteniamo la forma quasi-classica per la funzione di partizione grancanonica:

$$\mathcal{Z} = \sum_N e^{\frac{\mu N}{T}} \int' e^{-\frac{E_N(p, q)}{T}} d \Gamma_N. \quad (6.39)$$

Infine, è opportuno avere ben chiare le differenze e le connessioni esistenti fra la distribuzione grancanonica ((6.32)) e la distribuzione canonica ((6.9)). Innanzitutto è chiaro che al fine della determinazione delle proprietà statistiche del sottosistema, ad eccezione delle fluttuazioni del numero totale di particelle in esso contenute, le due distribuzioni sono perfettamente equivalenti. Infatti, se si trascurano le fluttuazioni del numero N , otteniamo $\Omega + \mu N = F$ e la distribuzione (6.32) coincide in generale con la (6.9).

³D'ora in avanti chiameremo in questo modo un sistema che può scambiare calore con l'ambiente, mantenendo costanti la temperatura T , il volume V ed il numero N di particelle in esso contenute.

⁴D'ora in avanti chiameremo in questo modo un sistema che può scambiare sia calore che particelle con l'ambiente, mantenendo costanti la temperatura T , il volume V ed il potenziale chimico μ .

La relazione esistente tra le distribuzioni grancanonica e canonica è, in un certo senso, analoga a quella esistente tra le distribuzioni canonica e microcanonica. La descrizione di un sottosistema mediante la distribuzione microcanonica equivale a trascurare le fluttuazioni della sua energia totale; la distribuzione canonica, invece, ne tiene conto, trascurando però le fluttuazioni del numero di particelle. Si può dire che la distribuzione canonica è una «distribuzione microcanonica rispetto al numero di particelle». Quanto alla distribuzione grancanonica, essa è «canonica» sia rispetto all'energia che rispetto al numero di particelle del sottosistema.

Quindi, tutte e tre le distribuzioni, microcanonica, canonica e grancanonica, sono adatte, in linea di principio, alla determinazione delle proprietà termodinamiche del corpo. Da questo punto di vista, la sola differenza sta nella comodità matematica: la distribuzione microcanonica è la meno comoda ed in genere non viene mai adoperata a tale scopo, mentre la distribuzione grancanonica è in generale la più conveniente.

6.5 Attendibilità della distribuzione di Gibbs

Poiché la distribuzione di Gibbs gioca in statistica un ruolo fondamentale, esponiamo qui un altro metodo per dimostrarne l'attendibilità. Infatti questa distribuzione è stata già dedotta ai §§ 1.4 ed 1.6 a partire immediatamente dal teorema di Liouville.

Abbiamo visto che l'applicazione di quest'ultimo (insieme a considerazioni sulla fattorizzabilità delle funzioni di distribuzione per sottosistemi statisticamente indipendenti), permette di concludere che il logaritmo della distribuzione statistica \mathcal{W}_n del sottosistema deve essere una funzione della sua energia. In statistica quantistica abbiamo ottenuto la relazione

$$\ln \mathcal{W}_n = \alpha + \beta E_n,$$

con i coefficienti β uguali per tutti i sottosistemi del dato sistema isolato (vedi la (4.23), e nel caso classico la relazione analoga è data dalla (4.16)). Di qui

$$\mathcal{W}_n = \exp(\alpha + \beta E_n);$$

ponendo formalmente

$$\beta = -\frac{1}{T}, \quad \alpha = \frac{F}{T},$$

l'espressione per \mathcal{W}_n coincide con la distribuzione di Gibbs ((6.9)). Resta da mostrare che dalla distribuzione di Gibbs, si possono ricavare le relazioni termodinamiche fondamentali.

Abbiamo già visto che la grandezza β , e quindi anche T , deve essere la stessa per tutte le parti di un sistema isolato in stato di equilibrio. Inoltre, è evidente che $\beta < 0$, cioè che $T > 0$; in caso contrario, \mathcal{W}_n non soddisferebbe alla condizione di normalizzazione, visto che l'energia E_n del sottosistema è legata all'energia cinetica delle particelle contenute e può quindi assumere valori arbitrariamente grandi. Tutte queste proprietà coincidono con le proprietà termodinamiche della temperatura. Per dedurre la relazione quantitativa, partiamo dalla condizione di normalizzazione

$$\sum_n \mathcal{W}_n = \sum_n e^{\frac{F-E_n}{T}} = 1.$$

Assumiamo che l'energia E_n sia funzione delle grandezze $(\lambda_1, \lambda_2, \dots)$ caratterizzanti le condizioni esterne in cui si trova il sottosistema in esame (per esempio la forma o le dimensioni del volume occupato dal sottosistema). Differenziando, scriviamo

$$d\left(\sum_n e^{\frac{F-E_n(\lambda)}{T}}\right) = \sum_n d e^{\frac{F-E_n(\lambda)}{T}} = 0,$$

tenendo conto, per brevità, di un solo parametro esterno λ . Di qui, risulta essere

$$\sum_n d e^{\xi_n(F,T,\lambda)} = \sum_n e^{\xi_n(F,T,\lambda)} d \xi_n(F,T,\lambda) = \sum_n \mathcal{W}_n \left(\frac{\partial \xi_n}{\partial F} dF + \frac{\partial \xi_n}{\partial \lambda} d\lambda + \frac{\partial \xi_n}{\partial T} dT \right),$$

con $\xi_n(F, T, \lambda) \equiv \frac{1}{T}[F - E_n(\lambda)]$. Calcolando le derivate parziali si ottiene

$$dF \sum_n \mathcal{W}_n = d\lambda \sum_n \frac{\partial E_n}{\partial \lambda} \mathcal{W}_n + \frac{dT}{T} \left(F \sum_n \mathcal{W}_n - \sum_n E_n \mathcal{W}_n \right).$$

Al primo membro dell'uguaglianza si ha $\sum_n \mathcal{W}_n = 1$, mentre a secondo membro

$$\sum_n E_n \mathcal{W}_n = \langle E_n \rangle = E, \quad \sum_n \frac{\partial E_n}{\partial \lambda} \mathcal{W}_n = \left\langle \frac{\partial E_n}{\partial \lambda} \right\rangle,$$

con E energia del sottosistema in senso termodinamico. A questo punto, tenendo presente che $F - E = -TS$, ricaviamo l'espressione

$$dF = \left\langle \frac{\partial E_n}{\partial \lambda} \right\rangle d\lambda - S dT, \quad (6.40)$$

che rappresenta la forma generale per il differenziale dell'energia libera. Se poi supponiamo che $\lambda = V$, adoperando la (5.9) e tenendo presente l'espressione (5.11) per la pressione, risulta

$$dF = \left(\frac{\partial E_n}{\partial V} \right)_S dV - S dT \quad \Longrightarrow \quad dF = -P dV - S dT.$$

la prima legge della termodinamica è una diretta conseguenza della condizione di normalizzazione della distribuzione statistica.

Allo stesso modo si può anche ottenere la distribuzione grancanonica. Se si considera il numero di particelle come variabile dinamica, è ovvio che anche questo numero sarà (il sistema è isolato) un «integrale del moto» additivo. Pertanto bisogna scrivere

$$\ln \mathcal{W}_{nN} = \alpha + \beta E_{nN} + \gamma N, \quad (6.41)$$

dove γ, β , devono essere gli stessi per tutte le parti del sistema in equilibrio. Ponendo

$$\alpha = \frac{\Omega}{T}, \quad \beta = -\frac{1}{T}, \quad \gamma = \frac{\mu}{T},$$

otteniamo la distribuzione (6.32). Inoltre, considerando due parametri esterni $(\lambda_1, \lambda_2) = (V, N)$, procedendo come sopra, si ricava l'espressione del differenziale dell'energia libera nel caso di un numero variabile di particelle (vedi (1.22)). Infatti, poiché in tal caso $E_n = E_n(V, N)$, considerando le relazioni (5.11) e (5.16), avremo che

$$dF = -S dT + \left\langle \frac{\partial E_n}{\partial V} \right\rangle dV + \left\langle \frac{\partial E_n}{\partial N} \right\rangle dN \quad \Longrightarrow \quad dF = -S dT - P dV + \mu dN.$$

Capitolo 7

Gas perfetto

7.1 Distribuzione di Boltzmann

Uno degli oggetti di studio principali della fisica statistica è il cosiddetto *gas perfetto*. Con questo nome si intende un gas in cui l'interazione tra le particelle (molecole) è così debole da poter essere trascurata (in altre parole in cui l'energia di interazione E_{int} tra le particelle è trascurabile rispetto all'energia delle particelle stesse). Un simile gas è realizzato fisicamente se il *libero cammino medio*¹ λ di ciascuna molecola del gas è sufficientemente lungo, ovvero se il gas è abbastanza rarefatto.

L'assenza di interazione tra le molecole permette di ridurre il problema della determinazione dei livelli energetici E_n di tutto il gas, al problema della determinazione dei livelli energetici ε_k di una singola molecola (k insieme di numeri quantici determinanti lo stato della molecola). Valide queste ipotesi, supponendo che il gas sia composto da N molecole identiche (e quindi aventi tutte lo stesso spettro energetico ε_k), dovrà essere

$$E_n = \sum_{k=1}^N \varepsilon_k.$$

Indichiamo con n_k il numero di particelle di gas che si trovano nel k -esimo stato quantistico e chiamiamolo *numero di occupazione*. Proponiamoci di calcolare i valori medi $\langle n_k \rangle$ di questi numeri e studiamo in dettaglio un caso di estrema importanza in cui

$$\langle n_k \rangle \ll 1, \quad \forall k. \quad (7.1)$$

Fisicamente questo caso corrisponde ad un gas sufficientemente rarefatto. Indichiamo già da ora che questa condizione si verifica di fatto per tutti i gas molecolari o atomici ordinari; essa verrebbe violata solo a densità talmente grandi per cui la sostanza in esame non può più considerarsi come un gas perfetto. La condizione $\langle n_k \rangle \ll 1$ significa che ad ogni istante in ogni stato quantistico vi si trova in realtà non più di una particella. Ciò premesso, si possono trascurare non solo le forze di interazione dirette tra le particelle, ma anche l'eventuale mutua influenza quantomeccanica indiretta². Pertanto, supposta valida la condizione (7.1), possiamo applicare alle singole molecole del gas in esame la distribuzione di Gibbs.

Abbiamo ricavato infatti la distribuzione di Gibbs per corpi relativamente piccoli, ma che sono al tempo stesso parti macroscopiche di certi grandi sistemi isolati. La macroscopicità dei corpi permetteva di considerarli quasi-isolati, cioè di trascurare in un certo senso la loro interazione con le altre parti del sistema. Nel caso considerato, sono quasi-isolate le singole molecole del gas, anche se non sono affatto corpi macroscopici. Poiché il numero di particelle aventi stessa energia è variabile, applichiamo alle molecole in questione la distribuzione grancanonica ((6.32)), ponendo $E_{nN} = n_k \varepsilon_k$, $N = n_k$ ed attribuendo l'indice k alla grandezza Ω . Possiamo quindi affermare che la probabilità che n_k molecole si trovino nel k -esimo stato è

$$\mathcal{W}_{n_k} = \exp \left[\frac{\Omega_k + \mu n_k - n_k \varepsilon_k}{T} \right] \quad \Longrightarrow \quad \mathcal{W}_{n_k} = e^{\frac{\Omega_k}{T}} \left(e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{T}} \right)^{n_k}. \quad (7.2)$$

Al solito, \mathcal{W}_{n_k} soddisfa alla condizione di normalizzazione $\sum_{n_k} \mathcal{W}_{n_k} = 1$.

In particolare, osserviamo che $\mathcal{W}_0 = e^{\Omega_0/T}$ fornisce la probabilità di assenza totale di particelle nel

¹Il libero cammino medio di una particella rappresenta la distanza media percorsa dalla particella fra due urti successivi. Si può dimostrare rigorosamente, a partire dalla distribuzione di Maxwell delle velocità (vedi §(6.3)), che $\lambda \sim \frac{1}{n}$, con n numero di particelle per unità di volume.

²In meccanica quantistica si manifesta, in genere, una originale mutua influenza tra particelle che si trovano in uno stesso stato quantistico (i cosiddetti effetti di scambio).

k -esimo stato; poiché nel caso d'interesse $\langle n_k \rangle \ll 1$, possiamo a buon rigore affermare che $\mathcal{W}_0 \approx 1$ e quindi, nell'espressione \mathcal{W}_1 per la probabilità di una particella di trovarsi nel k -esimo stato, si può porre, omettendo gli infinitesimi di ordine superiore, $e^{\Omega_k/T} \approx 1$. Quindi, le probabilità \mathcal{W}_{n_k} dei valori $n_k > 1$, devono necessariamente essere poste, con la stessa approssimazione, uguali a zero. Pertanto, per il valore medio del numero di occupazione si ottiene che

$$\langle n_k \rangle = \sum_{n_k=0}^N n_k \mathcal{W}_{n_k} = 0 \cdot \mathcal{W}_0 + 1 \cdot \mathcal{W}_1 + 2 \cdot \mathcal{W}_2 + \dots = \mathcal{W}_1,$$

da cui ricaviamo la ben nota **distribuzione di Boltzmann** (ricavata classicamente nel 1877)

$$\langle n_k \rangle = \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon_k}{T}\right). \quad (7.3)$$

7.2 Distribuzione di Boltzmann in statistica classica

Se il movimento delle molecole del gas (e dei loro atomi) fosse regolato dalla meccanica classica, si potrebbe introdurre in luogo della distribuzione negli stati quantistici, la distribuzione delle molecole nello spazio delle fasi. Indichiamo allora con dN il numero medio di molecole il cui stato è compreso nell'elemento di volume dello "spazio delle fasi" semi-classico di una generica molecola, $dp dq = dp_1 \dots dp_s dq_1 \dots dq_s$ (s è il numero di gradi di libertà della molecola). Detta $n(p, q)$ la densità di molecole nello spazio delle fasi (semi-classico), scriviamo il numero dN come

$$dN = n(p, q) d\tau, \quad d\tau = \frac{dp dq}{(2\pi\hbar)^s}. \quad (7.4)$$

Dunque, in luogo dell'espressione quantistica (7.3), otteniamo l'espressione semi-classica

$$n(p, q) = \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon(p, q)}{T}\right), \quad (7.5)$$

dove $\varepsilon(p, q)$ è l'energia della molecola in funzione delle coordinate e degli impulsi dei suoi atomi.

Tuttavia, in generale, risulta quasi-classico non tutto il movimento della molecola, ma solo quello corrispondente ad una parte dei suoi gradi di libertà. In particolare, per un gas che non si trova in un campo esterno, il movimento traslatorio delle molecole è sempre quasi-classico; in tal caso l'energia cinetica del movimento traslatorio fa parte dell'energia ε come addendo indipendente e la parte restante dell'energia non contiene né le coordinate (x, y, z) , né gli impulsi (p_x, p_y, p_z) del centro di massa della molecola. Questo fatto permette di separare nella formula generale della distribuzione di Boltzmann il fattore che determina la distribuzione delle molecole del gas secondo dette variabili.

La distribuzione delle molecole nel volume occupato dal gas sarà omogenea e per le molecole contenute nell'unità di volume ed aventi impulsi (movimento traslatorio) compresi nei dati intervalli $(p_x, p_x + dp_x)$, $(p_y, p_y + dp_y)$, $(p_z, p_z + dp_z)$ otteniamo la distribuzione di Maxwell

$$dN_p = \frac{N}{V (2\pi mT)^{3/2}} \exp\left(-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mT}\right) dp_x dp_y dp_z, \quad (7.6)$$

$$dN_v = \frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2} \exp\left[-\frac{m}{2T} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)\right] dv_x dv_y dv_z, \quad (7.7)$$

(m è la massa della molecola) normalizzata su N/V particelle nell'unità di volume.

Consideriamo inoltre un gas immerso in un campo esterno in cui l'energia potenziale della molecola dipende unicamente dalle coordinate del suo centro di massa: $U = U(q)$ (tale è, ad esempio, il campo gravitazionale). Se (come avviene praticamente sempre) il movimento traslatorio in questo campo è quasi-classico, allora $U(q)$ fa parte dell'energia della molecola come un addendo

indipendente. La distribuzione maxwelliana secondo le velocità delle molecole resta ovviamente invariata e la distribuzione secondo le coordinate del centro di massa è data dalla formula

$$dN_q = n_0 e^{-\frac{U(q)}{T}} dq. \quad (7.8)$$

Questa formula fornisce il numero di molecole di gas contenute nell' "elemento di volume spaziale" $dq = dx dy dz$. Inoltre la grandezza

$$n(q) = n_0 e^{-\frac{U(q)}{T}} \quad (7.9)$$

rappresenta la densità del numero di molecole in funzione del potenziale in cui sono immerse. La costante n_0 altro non è che la densità nei punti in cui $U = 0$. Quella ricavata prende il nome di *formula di Boltzmann*.

In particolare, in un campo gravitazionale uniforme orientato lungo l'asse z , $U(z) = mgz$ e la distribuzione della densità del gas è data dalla cosiddetta *formula barometrica*

$$n(z) = n_0 e^{-\frac{mgz}{T}}, \quad (7.10)$$

dove n_0 è la densità al livello $z = 0$.

Evidentemente, a grandi distanze ($z \geq 20$ km), il campo gravitazionale terrestre deve essere descritto dall'espressione esatta newtoniana e l'energia potenziale gravitazionale U si annulla all'infinito. Secondo la formula (7.9), la densità dovrebbe avere all'infinito un valore finito diverso da zero. Ma una quantità finita di gas non può essere distribuita in un volume infinito in modo tale che la sua densità non si annulli in nessun punto. Ciò vuol dire che nel campo gravitazionale un gas (l'atmosfera nel caso in questione) non può trovarsi in equilibrio e si deve dissipare di continuo nello spazio.

7.3 Urti delle molecole

Consideriamo ora un recipiente ed un gas ivi contenuto. Le molecole di quest'ultimo, muovendosi, urtano contro le pareti del recipiente; siamo interessati a calcolare il numero medio di urti contro l'unità di superficie in un'unità di tempo.

Scegliamo quindi un elemento unitario Ω di superficie della parete del recipiente ed introduciamo un sistema di coordinate con l'asse z diretto perpendicolarmente ad esso. Tra tutte le molecole, quelle che raggiungeranno nell'unità di tempo Ω saranno quelle per cui $\frac{\delta z}{v_z} \leq 1$ s, dove δz indica la distanza della molecola dalla parete e v_z la componente lungo l'asse della sua velocità (diretta ovviamente come $+\hat{z}$, ovvero verso la parete). Allora, il numero medio $d\nu_v$ di urti si ottiene moltiplicando la distribuzione (7.7) per il volume di un cilindro con base Ω ed altezza pari a v_z , ovvero

$$d\nu_v = \frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi T} \right)^{3/2} v_z e^{-\frac{m}{2T}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} dv_x dv_y dv_z. \quad (7.11)$$

Pertanto, il numero totale ν di urti delle molecole del gas contro Ω nell'unità di tempo si ottiene integrando la (7.11) su tutte le velocità $v_z \in (0, +\infty)$, e su $v_x, v_y \in (-\infty, +\infty)$ (non occorre integrare v_z da $-\infty$ a 0, poiché per $v_z < 0$ la molecola si allontana da Ω):

$$\nu = \frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi T} \right)^{3/2} \int_0^{+\infty} v_z e^{-\frac{mv_z^2}{2T}} dv_z \left(\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{mv_i^2}{2T}} dv_i \right)^2 = \frac{N}{V} \sqrt{\frac{T}{2\pi m}}.$$

Se assumiamo valida l'equazione di stato $PV = NT$ per gas ideali, abbiamo per risultato³

$$\nu = \frac{N}{V} \sqrt{\frac{T}{2\pi m}} = \frac{P}{\sqrt{2\pi m T}}. \quad (7.12)$$

³La densità del gas è espressa in funzione della sua pressione secondo l'equazione di Clapeyron.

Tenendo presente come siamo passati dalla (6.24) in coordinate cartesiane alla (6.26) in coordinate sferiche nello “spazio delle velocità”, riscriviamo la (7.11) scegliendo l'asse z come asse polare e gli angoli θ e φ rispettivamente come azimutale e polare: si ha che $v_z = v \cos \theta$ e quindi

$$d\nu_{v,\theta,\varphi} = \frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi T} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2T}} v^3 \sin \theta \cos \theta d\theta d\varphi dv. \quad (7.13)$$

Consideriamo ora gli urti tra le molecole di un gas. È necessario a tale scopo determinare preventivamente la distribuzione delle molecole secondo le loro velocità relative (intese sempre come velocità del centro di massa). Scegliamo quindi una molecola qualsiasi del gas e consideriamo il movimento di tutte le altre molecole rispetto ad essa; ciò significa che per ciascuna molecola considereremo la velocità relativa (rispetto ad un'altra molecola) \vec{u} , in luogo della velocità assoluta \vec{v} (rispetto alle pareti del recipiente). Pertanto, invece di avere a che fare con molecole isolate, consideriamo ogni volta il movimento relativo di una coppia di molecole, disinteressandoci del movimento del loro centro di massa comune.

Dalla meccanica classica è noto che l'energia del movimento relativo di due particelle (di masse m_1 ed m_2) è $E' = \frac{1}{2}\mu u^2$, dove $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ è la loro «massa ridotta» e $\vec{u} = \vec{v}_1 - \vec{v}_2$ la velocità relativa. Pertanto la distribuzione delle velocità relative ha la stessa forma della distribuzione secondo le velocità assolute, ma in luogo di m e v figurano μ ed u :

$$d\omega_u = 4\pi \left(\frac{\mu}{2\pi T} \right)^{3/2} e^{-\frac{\mu u^2}{2T}} u^2 du.$$

Alla luce dell'identità di tutte le molecole, $\mu = \frac{m}{2}$ e quindi la distribuzione del numero di molecole (per unità di volume) aventi modulo della velocità relativa compreso tra u ed $(u + du)$, sarà

$$dN_u = \frac{4\pi N}{V} \left(\frac{m}{4\pi T} \right)^{3/2} e^{-\frac{mu^2}{4T}} u^2 du. \quad (7.14)$$

Gli urti tra molecole possono essere accompagnati da diversi processi: deviazione (diffusione) di un angolo, disintegrazione, ecc. Si è soliti caratterizzare i processi dovuti agli urti mediante le cosiddette sezioni d'urto. Si definisce *sezione d'urto* di un processo che avviene per urto di una data particella con le altre, il rapporto tra la probabilità di questo urto in unità di tempo ed il flusso di particelle. Allora, ricordando che si definisce densità di flusso (o di corrente) il prodotto della densità delle particelle per le loro velocità, possiamo concludere che il numero di urti (in unità di tempo) tra una data particella e le altre, accompagnati da un determinato processo con sezione d'urto σ , si ricava integrando $d\nu_u = \sigma u dN_u$ su tutti i possibili valori di u , cioè

$$\nu = \frac{4\pi N}{V} \left(\frac{m}{4\pi T} \right)^{3/2} \int_0^{+\infty} u^3 e^{-\frac{mu^2}{4T}} \sigma du. \quad (7.15)$$

Il numero totale di urti avvenuti in unità di tempo in tutto il volume è pari a $\nu N/2$.

7.3.1 Problemi

1. Determinare il numero di urti delle molecole di un gas contro l'unità di superficie della parete in unità di tempo, in cui l'angolo tra il verso della velocità della molecola e la normale alla superficie è compreso tra $(\theta, \theta + d\theta)$.

Soluzione. Consideriamo la distribuzione (7.13) ed integriamo su v e φ :

$$d\nu_\theta = \frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi T} \right)^{3/2} \sin \theta \cos \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{+\infty} v^3 e^{-\frac{mv^2}{2T}} dv,$$

$$d\nu_\theta = \frac{N}{V} \sqrt{\frac{2T}{\pi m}} \sin \theta \cos \theta d\theta.$$

2. Determinare il numero di urti delle molecole di un gas contro l'unità di superficie della parete in unità di tempo, in cui il modulo della velocità è compreso tra $(v, v + dv)$.

Soluzione. Tenendo a mente la condizione $v_z > 0$, integriamo la (7.13) su φ e θ :

$$d\nu_v = \frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi T} \right)^{3/2} v^3 e^{-\frac{mv^2}{2T}} dv \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos\theta \sin\theta d\theta,$$

$$d\nu_v = \frac{N\pi}{V} \left(\frac{m}{2\pi T} \right)^{3/2} v^3 e^{-\frac{mv^2}{2T}} dv.$$

3. Determinare l'energia cinetica totale E_{urt} delle molecole di un gas, incidenti contro l'unità di superficie della parete in unità di tempo.

Soluzione. Adoperando il risultato del problema 2, troviamo che $\langle v^2 \rangle$ è

$$\langle v^2 \rangle = \frac{N\pi}{V} \left(\frac{m}{2\pi T} \right)^{3/2} \int_0^{+\infty} v^5 e^{-\frac{mv^2}{2T}} dv = \frac{N\pi}{V} \sqrt{\frac{8T^3}{m^3\pi}}$$

e quindi che

$$E_{urt} \equiv \langle E_k \rangle = \frac{N}{V} \sqrt{\frac{2T^3}{m\pi}} = P \sqrt{\frac{2T}{m\pi}}.$$

4. Determinare il numero di urti tra una molecola e le altre in unità di tempo; le molecole sono considerate come sferette solide di raggio r .

Soluzione. La sezione d'urto tra le molecole è evidentemente data dall'area della base di un cilindro di raggio $2r$, cioè $\sigma = \pi(2r)^2 = 4\pi r^2$ (dal momento che l'urto avviene ogni volta che le molecole passano a distanze inferiori a $2r$ le une dalle altre). Sostituendo questa espressione nella (7.15), troviamo

$$\nu = 16\pi^2 r^2 \frac{N}{V} \left(\frac{m}{4\pi T} \right)^{3/2} \int_0^{+\infty} u^3 e^{-\frac{mu^2}{4T}} du = 16r^2 \frac{N}{V} \sqrt{\frac{\pi T}{m}} = 16r^2 P \sqrt{\frac{\pi}{mT}}.$$

7.4 Energia libera di un gas perfetto di Boltzmann

Consideriamo l'espressione per l'energia libera nella distribuzione di Gibbs (vedi §6.2)

$$F = -T \ln \sum_n e^{-\frac{E_n}{T}},$$

ed utilizziamola per calcolare l'energia libera di un gas perfetto regolato dalla statistica di Boltzmann. In tal contesto, supponendo che il gas sia costituito da N molecole differenti, possiamo scrivere l'energia E_n di un suo stato, come somma delle energie $\varepsilon_k^{(i)}$, $i = 1, 2, \dots, N$ delle singole molecole. Più rigorosamente, ciascuno stato del gas sarà determinato da una particolare configurazione energetica dovuta alla sovrapposizione di N stati molecolari distinti (in ciascuno stato al più una molecola) aventi energie $\varepsilon_k^{(i)}$, $i = 1, 2, \dots, N$. Quindi, a seguito di quanto detto, sommare su tutti gli stati del gas sarà equivalente a sommare indipendentemente su tutti gli stati di ciascuna molecola; in questo modo per la funzione di partizione canonica del gas avremo

$$\sum_n e^{-\frac{E_n}{T}} = \sum_n e^{-\frac{1}{T} \sum_{i=1}^N \varepsilon_k^{(i)}} = \sum_n \left(e^{-\frac{\varepsilon_k^{(1)}}{T}} \dots e^{-\frac{\varepsilon_k^{(N)}}{T}} \right) = \sum_{k^{(1)}} e^{-\frac{\varepsilon_k^{(1)}}{T}} \dots \sum_{k^{(N)}} e^{-\frac{\varepsilon_k^{(N)}}{T}}.$$

Se però supponiamo il gas composto da molecole identiche, saranno $\varepsilon_k^{(1)} = \dots = \varepsilon_k^{(N)} \equiv \varepsilon_k$ (cioè tutte le molecole avranno lo stesso spettro energetico), da cui segue che

$$\sum_n e^{-\frac{E_n}{T}} = \left(\sum_k e^{-\frac{\varepsilon_k}{T}} \right)^N. \quad (7.16)$$

Tuttavia, è opportuno tener presente che a ciascuno stato del gas corrisponderà un insieme di $N!$ differenti configurazioni energetiche, dovute al numero di possibili permutazioni di N molecole identiche. Pertanto, tenendo presente quanto osservato nel §6.2 circa la necessità di contare una sola volta ciascuno degli stati nel calcolo della somma statistica (o dell'integrale statistico), dovremo correggere l'espressione (7.16), dividendo per $N!$; in definitiva troviamo che

$$\sum_n e^{-\frac{E_n}{T}} = \frac{1}{N!} \left(\sum_k e^{-\frac{\varepsilon_k}{T}} \right)^N. \quad (7.17)$$

Sostituendo questa espressione nella (6.10), otteniamo

$$F = -NT \ln \sum_k e^{-\frac{\varepsilon_k}{T}} + T \ln N!. \quad (7.18)$$

Dal momento che N è un numero molto grande, si può utilizzare l'*approssimazione di Stirling*⁴ per il logaritmo naturale di $n!$, ottenendo come risultato la seguente formula:

$$F = -NT \ln \frac{e}{N} \sum_k e^{-\frac{\varepsilon_k}{T}} = -NT \ln \frac{Ze}{N}, \quad (7.19)$$

la quale permette di ricavare l'energia libera di un gas qualsiasi composto di particelle identiche e regolato dalla statistica di Boltzmann, semplicemente calcolando la funzione di partizione Z per una singola molecola.

In statistica (semi)classica si ricava, analogamente, la relazione

$$F = -NT \ln \frac{e}{N} \int e^{-\frac{\varepsilon(p,q)}{T}} d\tau, \quad (7.20)$$

dove $d\tau$ è dato dalla (7.4), e l'integrazione è estesa all'intero spazio delle fasi della molecola.

7.5 Equazione di stato di un gas perfetto

Come abbiamo già avuto modo di affermare nel §7.2, il moto traslatorio di un gas perfetto non immerso in un campo esterno è sempre quasi-classico e la singola molecola ha energia

$$\varepsilon_k(p) = \frac{p^2}{2m} + \varepsilon_k, \quad (7.21)$$

dove il primo termine è l'energia cinetica del suo movimento di traslazione, mentre il secondo serve ad indicare i livelli energetici corrispondenti alla rotazione della molecola ed al suo stato interno (ricordiamo che ε_k non dipende né dalle coordinate né dalle velocità del centro di massa della particella).

Adattiamo allora al caso in questione l'espressione (7.19) per l'energia libera, tenendo presente che l'approssimazione semi-classica è valida solo per $s = 3$ gradi di libertà. Allora, per la funzione di partizione canonica Z , otteniamo l'espressione

$$Z = \sum_k \int e^{-\frac{\varepsilon_k(p)}{T}} d\tau = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \sum_k e^{-\frac{\varepsilon_k}{T}} \iint e^{-\frac{p^2}{2mT}} d^3p dV,$$

⁴L'*approssimazione di Stirling* fornisce un valore approssimato per $n!$ o per $\Gamma(n)$, per $n \gg 1$. Si può ricavare la relazione approssimando la sommatoria estesa ai termini del fattoriale con un integrale:

$$\ln n! = \sum_{k=1}^n \ln k \approx \int_1^n \ln x dx = \int_0^{\ln n} te^t dt \approx n \ln n - n.$$

Spesso si trova espressa come $\ln n! \approx n \ln \frac{n}{e}$. Più precisamente la formula di Stirling afferma che

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\sqrt{2\pi n} \left(\frac{n}{e}\right)^n}{n!} = 1.$$

avendo fattorizzato l'integrale nel prodotto di due integrali di cui uno esteso allo "spazio degli impulsi" (della molecola) e l'altro al volume V occupato dal gas. L'energia libera sarà quindi

$$F = -NT \ln \left[\frac{eV}{N} \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sum_k e^{-\frac{\varepsilon_k}{T}} \right]. \quad (7.22)$$

Chiaramente la somma che qui figura non può essere calcolata in forma generale, senza qualche ipotesi sulle proprietà della molecola. Tuttavia quel che più conta è il fatto che essa rappresenti una funzione della sola temperatura. Dunque, separando il termine contenente il volume da quello contenente la temperatura, otteniamo, in generale, che

$$F = -NT \ln \frac{eV}{N} + Nf(T), \quad (7.23)$$

dove $f(T)$ è una certa funzione della temperatura.

Tenendo a mente la seconda delle uguaglianze (1.9), troviamo per la pressione del gas

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = \frac{NT}{V} \quad \Longrightarrow \quad PV = NT. \quad (7.24)$$

Quella ricavata rappresenta proprio l'*equazione di stato del gas perfetto* (o *equazione di Clapeyron*). In particolare, se la temperatura è misurata in gradi, basterà adoperare la sostituzione $T \rightarrow kT$, per ottenere la più famosa espressione⁵ $PV = NkT$.

Si possono dedurre anche altre grandezze termodinamiche. Prendiamo l'energia libera di Gibbs (vedi (1.11)): essa è espressa attraverso la relazione $G = F + PV$ ed è definita unicamente in funzione delle variabili P e T . Pertanto, sostituendo il prodotto PV con la quantità NT secondo la (7.24), si ha

$$G = -NT \ln \frac{eT}{P} + Nf(T) + NT.$$

Da qui, introducendo la nuova funzione della temperatura $\chi(T) = f(T) - T \ln T$, abbiamo

$$G = NT \ln P + N\chi(T). \quad (7.25)$$

L'espressione per l'entropia, invece, si ottiene dalla prima delle uguaglianze (1.9):

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = N \ln \frac{eV}{N} - Nf'(T), \quad (7.26)$$

oppure, in funzione di P e T (vedi seconda delle uguaglianze (1.12))

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -N \ln P - N\chi'(T), \quad (7.27)$$

Infine, l'energia, alla luce della (7.26), è

$$E = F + TS = Nf(T) - Nf'(T). \quad (7.28)$$

Dividendo ambo i membri di quest'ultima per N , si giunge all'importante conclusione che l'energia di una singola molecola dipende unicamente dalla temperatura del gas. Lo stesso si può dire anche per l'entalpia $W = E + PV$ e per i calori specifici, infatti:

$$W = E + NT = Nf(T) - Nf'(T) + NT;$$

⁵Per una mole di gas, $N = 6.022 \cdot 10^{23}$ (numero di Avogadro) ed il prodotto $R = Nk$ è detto *costante dei gas*:

$$R = 8.314 \cdot 10^7 \text{ erg/grado.}$$

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = -NTf''(T), \quad C_p = \left(\frac{\partial W}{\partial T} \right)_P = -NTf''(T) + N.$$

Alla luce delle ultime, possiamo enunciare una legge che ha valore universale⁶:

$$C_p - C_v = N \quad (7.29)$$

ovvero, la differenza tra il calore specifico a pressione costante ed il calore specifico a volume costante di un qualsiasi gas ideale è pari al numero di molecole che lo compongono.

Nel seguito sarà più conveniente utilizzare i calori specifici riferiti ad una sola molecola, che indicheremo con la lettera minuscola c , di modo che $C_p = Nc_p$ e $C_v = Nc_v$. Secondo tale scelta, l'espressione (7.29) diventa ora

$$c_p - c_v = 1. \quad (7.30)$$

7.5.1 Problemi

1. Calcolare il lavoro compiuto su un gas perfetto al variare isotermico del volume da V_1 a V_2 (o della pressione da P_1 a P_2).

Soluzione. Il lavoro richiesto R è pari alla variazione di energia libera del gas; infatti: $R = \int_{V_1}^{V_2} P dV$ ed in condizioni isoterme $dF = -P dV$. Dunque $R = F_1 - F_2$ e, per la (7.23), è

$$R = -NT \ln \frac{eV_1}{N} + NT \ln \frac{eV_2}{N} = NT \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Inoltre, la quantità di calore Q scambiato durante il processo è ottenuta considerando che $dQ = T dS$, da cui $Q = T(S_2 - S_1)$. Allora, secondo la (7.26),

$$Q = T(S_2 - S_1) = NT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

e quindi la variazione dell'energia interna di un gas perfetto soggetto ad un processo isotermico è uguale a zero ($\Delta E_{int} = Q - R$). Ciò è tra l'altro evidente se si considera che l'energia dipende solo dalla temperatura (vedi (7.28)).

2. Due gas perfetti identici a temperatura T ed a numeri N di particelle identici, ma a pressioni diverse P_1 e P_2 si trovano in due recipienti. Poi i recipienti vengono riuniti; determinare la variazione dell'entropia.

Soluzione. Il sistema può essere pensato nella sua interezza come un unico recipiente composto da due sottorecipienti di volumi V_1 , V_2 , separati mediante una membrana. L'obiettivo è calcolare l'entropia del sistema prima e dopo la rottura della membrana (come è ovvio, dovremo trovare $\Delta S > 0$). Evidentemente, prima della rottura, l'entropia del sistema è la somma delle entropia dei gas

$$S_i = -N \ln P_1 P_2 - 2N\chi'(T),$$

invece, al seguito della rottura, la temperatura dei gas resta la stessa (ciò segue dalla legge di conservazione dell'energia dei due gas) e allora

$$P = \frac{2NT}{V_1 + V_2} = \frac{2P_1 P_2}{P_1 + P_2}, \quad \Rightarrow \quad S_f = 2N \ln \frac{P_1 + P_2}{2P_1 P_2} - 2N\chi'(T).$$

Pertanto, per la variazione di entropia, abbiamo

$$\Delta S = N \ln \frac{(P_1 + P_2)^2}{4P_1 P_2},$$

quantità strettamente positiva, visto che $(P_1 - P_2)^2 > 0$.

⁶Si ricordi che, poiché il calore specifico è la derivata dell'energia rispetto alla temperatura, passando alle unità ordinarie (gradi), bisogna eseguire nelle formule specifiche la sostituzione $C \rightarrow \frac{C}{k}$; in questo modo la formula (7.29) in unità usuali diventa: $C_p - C_v = Nk$. Inoltre, per quanto detto in nota 6, per una mole di gas, ritroviamo la ben nota *relazione di Mayer*: $C_p - C_v = R$ (vedi osservazione a p.13).

7.6 Gas perfetto a calore specifico costante

Come vedremo nel seguito, in alcuni casi importanti il calore specifico del gas è pressoché costante per intervalli di temperatura più o meno considerevoli (~ 100 K). Tenendone conto, calcoliamo qui in forma generale le grandezze termodinamiche di un tale gas.

Nel precedente paragrafo si è ricavata l'espressione $C_v = -NTf''(T)$ o equivalentemente $c_v = -Tf''(T)$, valida per la singola molecola, integrando la quale si ricava

$$f(T) = -c_v T \ln T - \xi T + \varepsilon_0, \quad (7.31)$$

dove ξ ed ε_0 sono costanti. In particolare ξ si chiama *costante chimica* del gas, mentre la definizione formale di ε_0 si ottiene al limite per $T \rightarrow 0$ e rappresenta l'energia di una molecola allo zero assoluto. Sostituendo nella (7.23), otteniamo per l'energia libera l'espressione

$$F = N\varepsilon_0 - NT \ln \frac{eV}{N} - Nc_v T \ln T - N\xi T. \quad (7.32)$$

Sostituendo quest'ultima nella formula (7.28) dell'energia, otteniamo

$$E = N\varepsilon_0 + Nc_v T, \quad (7.33)$$

ovvero una funzione lineare della temperatura; per l'energia libera di Gibbs, tenendo a mente che essa deve essere definita in funzione delle variabili P e T , si ricava

$$G = N\varepsilon_0 - Nc_p T \ln T + NT \ln P - N\xi T, \quad (7.34)$$

dove si è adoperata l'espressione (7.30) per i calori specifici molecolari; per l'entalpia W

$$W = N\varepsilon_0 + Nc_p T. \quad (7.35)$$

Infine, derivando le (7.32) e (7.34) rispetto alla temperatura, otteniamo l'entropia espressa, rispettivamente, in funzione di T , V e di T , P :

$$S = N \ln \frac{eV}{N} + Nc_v \ln T + N(c_v + \xi), \quad (7.36)$$

$$S = -N \ln P + Nc_p \ln T + N(c_p + \xi). \quad (7.37)$$

7.6.1 Processi adiabatici

Dalle precedenti espressioni per l'entropia si può, in particolare, ottenere l'espressione esprime la dipendenza tra volume, temperatura e pressione di un gas perfetto (a calore specifico costante), sottoposto ad una espansione o compressione adiabatca (la cosiddetta *adiabatca di Poisson*). Come sappiamo, l'entropia resta costante in un simile processo; perciò, dalla (7.37), abbiamo che $-N \ln P + Nc_p \ln T + N(c_p + \xi) = \text{costante}$ e quindi $-N \ln P + Nc_p \ln T = \text{costante}$. Da qui, $\frac{T^{c_p}}{P} = \text{costante}$, oppure, per la (7.30),

$$T^\gamma P^{1-\gamma} = \text{costante}, \quad \gamma \equiv \frac{c_p}{c_v}. \quad (7.38)$$

Utilizzando l'equazione di stato $PV = NT$, otteniamo le relazioni tra T e V e tra P e V :

$$TV^{\gamma-1} = \text{costante}, \quad PV^\gamma = \text{costante}. \quad (7.39)$$

7.6.2 Problemi

1. Due gas perfetti identici con calori specifici costanti, aventi pressione P e numero N di particelle identico, ma temperature T_1 e T_2 diverse, si trovano in due recipienti di volume V_1 e V_2 . I recipienti vengono poi riuniti. Determinare ΔS .

Soluzione. Procedendo come per il problema 2 del §7.5.1, prima della rottura della membrana, l'entropia del sistema (uguale alla somma delle entropie dei gas) era, in accordo con la (7.36),

$$S_i = N \ln \frac{e^2 V_1 V_2}{N^2} + N c_v \ln T_1 T_2 + 2N(c_v + \xi).$$

A seguito della rottura della membrana, le temperature si eguagliano; per via della conservazione dell'energia dei gas prima e dopo la rottura, dalla (7.33) si ottiene che:

$$E_f - E_i = 2T - (T_1 + T_2) = 0 \quad \Rightarrow \quad T = \frac{1}{2}(T_1 + T_2).$$

(T è la temperatura eguagliata). Ora l'entropia è quella di un gas di $2N$ molecole, contenuto in un volume $V_1 + V_2$, ovvero

$$S_f = 2N \ln \frac{e(V_1 + V_2)}{2N} + 2N c_v \ln \frac{(T_1 + T_2)}{2} + 2N(c_v + \xi).$$

Adoperando l'equazione di stato $PV = NT$, la variazione di entropia è

$$\Delta S = N \ln \frac{(V_1 + V_2)^2}{4V_1 V_2} + N c_v \ln \frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1 T_2} = N c_p \ln \frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1 T_2}.$$

Anche qui, come atteso, $\Delta S > 0$, visto che $(T_1 - T_2)^2 > 0$.

Lo stesso risultato si ricava utilizzando l'espressione (7.37) in luogo della (7.36). In questo caso è però necessario mostrare che la pressione prima e dopo la rottura della membrana resta invariata. Ciò è vero in quanto $P_f(V_1 + V_2) = 2NT = NT_1 + NT_2 = PV_1 + PV_2$, da cui $P_f = P$.

2. Calcolare il lavoro compiuto su un gas perfetto a csc (calore specifico costante) per compressione adiabatica.

Soluzione. Per un processo adiabatico sappiamo che $Q = 0$, quindi $R = \Delta E$. Secondo la (7.33), $R = N c_v (T_2 - T_1)$, dove T_1 e T_2 sono rispettivamente le temperature del gas prima e dopo il processo. Allora, per via della prima delle (7.39), abbiamo

$$R = N c_v T_1 \left[\left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} - 1 \right] = N c_v T_2 \left[1 - \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1} \right].$$

Un modo alternativo di procedere è il seguente. Per $a \in \mathbb{R}$, $T^\gamma P^{1-\gamma} = a$; questa, in termini di P e V , assume la forma $PV^\gamma = aN^\gamma$. Allora:

$$R = - \int_{V_1}^{V_2} P dV = -a N^\gamma \int_{V_1}^{V_2} V^{-\gamma} dV = a N^\gamma c_v V_1^{1-\gamma} \left[\left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} - 1 \right].$$

Invece, in termini di T e V , la (7.38) diventa $TV^{\gamma-1} = aN^{\gamma-1}$. Pertanto

$$R = a c_v N^\gamma \frac{T_1}{N^{\gamma-1}} \left[\left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} - 1 \right] = N c_v T_1 \left[\left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} - 1 \right].$$

3. Calcolare il calore assorbito da un gas a csc durante un processo isocoro.

Soluzione. Durante un simile processo $R = 0$, quindi

$$Q = \Delta E = N c_v (T_2 - T_1).$$

4. Calcolare il lavoro e la quantità di calore in un processo isobarico.

Soluzione. Evidentemente $(\delta Q)_P = (dW)_P$ e, in accordo con la (7.35), risulta

$$Q = W_2 - W_1 = N c_p (T_2 - T_1), \quad R = P(V_2 - V_1) = N(T_2 - T_1).$$

5. Calcolare il lavoro compiuto su un gas a csc e la quantità di calore assorbita da questi per compressione da volume V_1 a volume V_2 in base all'equazione $PV^n = a$, a costante (*processo politropico*).

Soluzione. Il lavoro si ottiene come

$$R = - \int_{V_1}^{V_2} P dV = \frac{a}{n-1} (V_2^{1-n} - V_1^{1-n}).$$

Per trovare Q , partiamo dal fatto che $dE = \delta Q - \delta R$, dalla quale

$$Q = Nc_v(T_2 - T_1) + R = a \left(c_v + \frac{1}{n-2} \right) (V_2^{1-n} - V_1^{1-n}).$$

6. Calcolare il lavoro compiuto da un gas perfetto a csc e la quantità di calore assorbita da questi nel caso in cui il gas compie un processo ciclico composto da due processi isocori e due processi isobarici; gli stati successivi hanno pressione e volume: 1) P_1, V_1 ; 2) P_1, V_2 ; 3) P_2, V_2 ; 4) P_2, V_1 ; 5) P_1, V_1 .

Soluzione. Durante il processo isocoro non viene compiuto lavoro. Quindi

$$R = (P_2 - P_1)(V_2 - V_1).$$

Il processo è ciclico, per cui $\Delta E = 0$, ovvero $Q = R$.

7. Calcolare R per un processo ciclico composto da due processi isocori e due processi isoterfici. Gli stati successivi del gas hanno volume e temperatura: 1) V_1, T_1 ; 2) V_1, T_2 ; 3) V_2, T_2 ; 4) V_2, T_1 ; 5) V_1, T_1 .

Soluzione.

$$R = (T_2 - T_1)N \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

8. Lo stesso problema per un ciclo composto da due processi isoterfici e due adiabatici. Gli stati successivi del gas sono: 1) S_1, T_1, P_1 ; 2) S_1, T_2 ; 3) S_2, T_2, P_2 ; 4) S_2, T_1 ; 5) S_1, T_1, P_1 .

Soluzione. È conveniente calcolare il calore scambiato durante il ciclo, per via della presenza dei due processi adiabatici. Visto che $\delta Q = T dS$, si ha che

$$Q = - \int_{S_1}^{S_2} T_1 dS - \int_{S_2}^{S_1} T_2 dS = (T_2 - T_1)(S_2 - S_1).$$

Alla luce della formula (7.36) per l'entropia, risulta essere

$$S_2 - S_1 = N \ln \frac{V_2}{V_1} + Nc_v \ln \frac{T_2}{T_1} = N \ln \frac{T_2 P_1}{T_1 P_2} + Nc_v \ln \frac{T_2}{T_1} = N \ln \frac{P_1}{P_2} + Nc_p \ln \frac{T_2}{T_1}.$$

Sostituendo nella espressione per R , otteniamo

$$q = (T_2 - T_1) \left(N \ln \frac{P_1}{P_2} + Nc_p \ln \frac{T_2}{T_1} \right).$$

9. Lo stesso problema per un ciclo composto da due processi isobarici e due processi isoterfici. Gli stati successivi hanno temperatura e pressione: 1) P_1, T_1 ; 2) P_1, T_2 ; 3) P_2, T_2 ; 4) P_2, T_1 ; 5) P_1, T_1 .

Soluzione. Numerando ciascuno stato in ordine crescente, possiamo scrivere i lavori compiuti per singolo processo: $R_{12} = N(T_2 - T_1)$, $R_{23} = NT_2 \ln P_1/P_2$, $R_{34} = -N(T_1 - T_2)$, $R_{41} = -NT_1 \ln P_2/P_1$. Sicché:

$$R = N(T_2 - T_1) + NT_2 \ln \frac{P_1}{P_2} + N(T_1 - T_2) + NT_1 \ln \frac{P_2}{P_1} = (T_2 - T_1) \ln \frac{P_2}{P_1}.$$

10. Lo stesso problema per un ciclo di due processi isobarici e due processi adiabatici. Gli stati successivi del gas sono: 1) P_1, S_1, T_1 ; 2) P_1, S_2 ; 3) P_2, S_2, T_2 ; 4) P_2, S_1 ; 5) P_1, S_1, T_1 .

Soluzione. La quantità di calore trasmessa nei processi adiabatici è zero, mentre per i processi isobarici è $Q = W_f - W_i = Nc_p(T_f - T_i)$ (vedi problema 4). Indicando rispettivamente con T_A e T_B le temperature del gas nel secondo e quarto stato, otteniamo

$$Q = Nc_p(T_A - T_1) + Nc_p(T_B - T_2).$$

Il calcolo di T_A e di T_B discende immediatamente dalla (7.38), secondo la quale devono risultare $T_A^\gamma P_1^{1-\gamma} = T_2^\gamma P_2^{1-\gamma}$ e $T_B^\gamma P_2^{1-\gamma} = T_1^\gamma P_1^{1-\gamma}$. Quindi,

$$Q = Nc_p T_2 \left[\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} - 1 \right] + Nc_p T_1 \left[\left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} - 1 \right].$$

11. Lo stesso problema per un ciclo di due processi isocori e due processi adiabatici. Gli stati successivi sono: 1) V_1, S_1, T_1 ; 2) V_1, S_2 ; 3) V_2, S_2, T_2 ; 4) V_2, S_1 ; 5) V_1, S_1, T_1 .

Soluzione. Si può risolvere in due modi equivalentemente comodi: lavorando su R oppure su Q . Scegliendo R , osserviamo che i processi isocori non compiono lavoro e che il lavoro compiuto dai processi adiabatici è semplicemente la variazione di energia interna del gas, ovvero $R = Nc_v(T_f - T_i)$; invece, scegliendo Q , i processi adiabatici non scambiano calore, mentre per i processi isocori è $(\delta Q)_V = (dE)_V$, ovvero $Q = Nc_v(T_f - T_i)$. Allora, indicando con T_A e T_B rispettivamente le temperature del gas negli stati 2 e 4, risulta

$$R = R_{23} - R_{41} = Nc_v(T_2 - T_A) + Nc_v(T_1 - T_B).$$

Utilizzando lo stesso stratagemma del problema 10, otteniamo come risultato

$$R = Nc_v T_1 \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right] + Nc_v T_2 \left[1 - \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1} \right].$$

12. Calcolare il lavoro massimo che si può ottenere riunendo due recipienti contenenti due gas perfetti identici a csc, che hanno la stessa temperatura T_0 e lo stesso numero N di particelle, ma volumi V_1 e V_2 diversi.

Soluzione. Dal momento che $dE = TdS - PdV$, il lavoro sarà massimo solo per processi per cui la variazione di entropia è zero, in altre parole per processi reversibili. Allora R_{max} sarà pari alla variazione dell'energia a seguito del processo; formalmente: $R_{max} = E - E_0$. Secondo la (7.33), $E_0 = 2N\varepsilon_0 + 2Nc_v T_0$, ed $E = 2N\varepsilon_0 + 2Nc_v T$, per cui $R_{max} = 2Nc_v(T - T_0)$. Dobbiamo determinare la temperatura T raggiunta dal gas al seguito del processo. Per farlo, sfruttiamo come condizione il fatto che la variazione di entropia sia zero e quindi imponiamo che $S_0 = S$. Dalla (7.36) abbiamo:

$$S_0 = N \ln \frac{e^2 V_1 V_2}{N^2} + 2Nc_v \ln T_0 + 2N(c_v + \xi),$$

$$S = 2N \ln \frac{e(V_1 + V_2)}{2N} + 2Nc_v \ln T + 2N(c_v + \xi).$$

Da queste, imponendo la condizione $S = S_0$ e svolgendo i calcoli, si ricava che

$$\left(\frac{T_0}{T} \right)^{c_v} = \left[\frac{(V_1 + V_2)^2}{4V_1 V_2} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad \Rightarrow \quad T = T_0 \left[\frac{4V_1 V_2}{(V_1 + V_2)^2} \right]^{\frac{\gamma-1}{2}}.$$

Pertanto il lavoro massimo è

$$R_{max} = 2Nc_v T_0 \left\{ \left[\frac{4V_1 V_2}{(V_1 + V_2)^2} \right]^{\frac{\gamma-1}{2}} - 1 \right\}.$$

7.7 Legge dell'equipartizione dell'energia

Nel §7.4 abbiamo ricavato l'espressione classica per l'energia libera di un gas perfetto

$$F = -NT \ln \frac{e}{N} \int e^{-\frac{\varepsilon(p,q)}{T}} d\tau,$$

ed abbiamo osservato che il problema della sua determinazione si riduce semplicemente al calcolo della funzione di partizione Z di una singola molecola. Per lo studio che ci proponiamo, supponiamo che ciascuna delle molecole componenti il gas sia a sua volta composta da n atomi. Allora l'espressione descrivente l'energia $\varepsilon(p, q)$ sarà

$$\varepsilon(p, q) = \sum_{i=1}^n \frac{p_i^2}{2m_i} + V(q),$$

la cui complessità dipende dal tipo di interazione atomica. A temperature relativamente basse⁷, possiamo considerare il potenziale in forma armonica, di modo che sia

$$V(q) = \varepsilon_0 + \sum_{i,k=1}^{n_{osc}} \alpha_{ik} q_i q_k, \quad (7.40)$$

il cui secondo termine è una funzione quadratica delle coordinate che determinano lo scostamento degli atomi dalle posizioni di equilibrio, mentre ε_0 è l'energia potenziale di interazione atomica nel caso in cui essi tutti si trovino in posizioni di equilibrio. Chiaramente, quest'ultimo termine può essere omissso, essendo il potenziale definito a meno di una costante additiva.

Il numero n_{osc} di coordinate della (7.40) altro non è che il numero di gradi di libertà oscillatori della molecola. Per determinarlo, ragioniamo come segue. Una molecola ad n atomi ha in tutto $6n$ gradi di libertà: $3n$ sono legati agli impulsi dei suoi costituenti, mentre dei restanti $3n$, tre corrispondono al moto traslatorio del suo centro di massa ed altri tre alla sua rotazione d'insieme (in particolare, se tutti gli atomi sono disposti su una retta (molecole biatomiche), vi sono in tutto due gradi di libertà rotatori). In generale, quindi, per una molecola non lineare avremo $3n - 6$ gradi di libertà oscillatori, mentre per una lineare $3n - 5$. Nel caso limite $n = 1$, è ovvio che non esistono gradi di libertà oscillatori, poiché tutti e tre i gradi di libertà dell'atomo corrispondono al moto traslatorio. Alla luce di tanto

$$\varepsilon(p, q) = \sum_{i=1}^n \frac{p_i^2}{2m_i} + \sum_{i,k=1}^{n_{osc}} \alpha_{ik} q_i q_k \equiv f_{II}(p, q), \quad (7.41)$$

$f_{II}(p, q)$ è una funzione quadratica nelle coordinate e negli impulsi, il cui numero totale di variabili è evidentemente $\ell = 6n - 6$ (molecole non lineari) o $\ell = 6n - 5$ (molecole lineari); per un gas monoatomico $\ell = 3$, poiché le coordinate non figurano in generale nell'espressione dell'energia. Allora, sostituendo questa espressione dell'energia nella formula per l'energia libera, otteniamo

$$F = -NT \ln \frac{e}{N} \iint e^{-\frac{f_{II}(p,q)}{T}} \frac{dp dq}{(2\pi\hbar)^{6n}},$$

dove l'integrazione è però estesa a tutto lo spazio della fasi, includendo perciò anche le coordinate del centro di massa della molecola e quelle rotazionali (non contemplate nell'insieme di variabili di $f_{II}(p, q)$). Integrando queste ultime rispettivamente sul volume V occupato dal gas e sull'angolo solido, abbiamo

$$F = -NT \ln \frac{e}{N} \frac{4\pi V}{(2\pi\hbar)^{6n}} \iint e^{-\frac{f_{II}(p,q)}{T}} dp dq. \quad (7.42)$$

Ora l'integrale è esteso a tutto il dominio di valori delle coordinate oscillatorie ($3n - 6$ o $3n - 5$) ed all'intero «spazio degli impulsi» della molecola ($3n$). Per determinare la dipendenza dalla

⁷La questione verrà descritta con maggiore dettaglio nel §7.9.

temperatura dell'integrale che qui figura, applichiamo le sostituzioni $\tilde{p}_i = p_i\sqrt{T}$ ($i = 1, \dots, 3n$) e $\tilde{q}_j = q_j\sqrt{T}$ ($j = 1, \dots, n_{\text{osc}}$); allora l'espressione (7.42) diventa

$$F = -NT \ln \frac{e}{N} \frac{4\pi V}{(2\pi\hbar)^{6n}} T^{\frac{\ell}{2}} \iint e^{-f_{II}(\tilde{p}, \tilde{q})} d\tilde{p} d\tilde{q}. \quad (7.43)$$

Inoltre, vista la rapida decrescenza della funzione integranda (è una funzione gaussiana) al crescere di p e q , possiamo estendere il dominio di integrazione a tutto \mathbb{R} ; di conseguenza, il cambiamento di variabili eseguito non cambia gli estremi di integrazione. Pertanto, concludiamo che l'integrale della (7.43) è indipendente da T . Infine, raggruppando tutti i fattori costanti contenuti all'interno del logaritmo della (7.43) in un termine A , otteniamo la seguente formula generale per l'energia libera di un gas:

$$F = -NT \ln \frac{AV}{N} T^{\frac{\ell}{2}}. \quad (7.44)$$

Da qui abbiamo che $S = N \ln \frac{AV}{N} T^{\frac{\ell}{2}} + N \frac{\ell}{2}$ e quindi per l'energia ed il calore specifico

$$\varepsilon = \frac{\ell}{2} T, \quad c_v = \frac{\ell}{2}, \quad (7.45)$$

dove $\varepsilon \equiv E/N$ è l'energia della singola molecola. Le relazioni (7.45) consentono di formulare la seguente regola: *ciascun grado di libertà della molecola possiede un'energia pari a $\frac{T}{2}$* . Questa è la nota **legge dell'equipartizione dell'energia**.

Vediamo alcuni esempi che incontreremo nel seguito. Per un gas monoatomico abbiamo osservato che $\ell = 3$, allora dovranno essere: $E = \frac{3}{2}NT$ e $c_v = \frac{3}{2}$; per un gas biatomico, invece, $\ell = 6 \cdot 2 - 5 = 7$ e quindi $E = \frac{7}{2}NT$ e $c_v = \frac{7}{2}$.

Osservazione.

Dalla legge appena ricavata si origina un paradosso, noto come *problema dei calori specifici*. In fisica classica ogni sistema deve avere, in ultima analisi, un numero infinito di gradi di libertà, giacché dopo aver scomposto la materia in atomi, dobbiamo continuare scomponendo gli atomi nei loro costituenti, nei costituenti dei costituenti e così all'infinito. Quindi, il calore specifico di un qualunque sistema, secondo la legge ritrovata, dovrebbe essere infinito. Come noto, tale "paradosso classico" è risolto dalla meccanica quantistica. Questa ha infatti una peculiare caratteristica: i gradi di libertà di un sistema quantistico sono visibili solo se c'è sufficiente energia per eccitarli, potendo così dimenticare i gradi di libertà "congelati" (non eccitati).

7.7.1 Problemi

1. Determinare il calore specifico di un gas perfetto nel caso ultrarelativistico.

Soluzione. Dalla relatività classica, l'energia della particella è legata al suo impulso mediante la relazione $\varepsilon = pc$, con c velocità della luce. Allora

$$F = -NT \ln \frac{e}{N} \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^{+\infty} e^{-\frac{pc}{T}} p^2 dp \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi.$$

A rigore l'integrazione per particelle di massa diversa da zero dovrebbe essere fatta partendo da un ϵ piccolo a piacere ma non nullo; tuttavia possiamo estendere il problema ad un gas di fotoni. Sostituendo Tp con \tilde{p} ed integrando, si ha

$$F = -NT \ln \frac{e}{N} \frac{4\pi V}{(2\pi\hbar)^3} T^3 \int_0^{+\infty} \tilde{p}^2 e^{-c\tilde{p}} d\tilde{p};$$

l'integrale è una costante indipendente dalla temperatura. In definitiva

$$F = -NT \ln \frac{AV}{N} T^3, \quad A \equiv \frac{4\pi e}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^{+\infty} \tilde{p}^2 e^{-c\tilde{p}} d\tilde{p}.$$

Da qui ricaviamo $S = N \ln \frac{AV}{N} + 3N \ln T + 3N$ e quindi $E = 3NT$, da cui risulta

$$c_v = 3,$$

che è il doppio del calore specifico di un gas non relativistico.

7.8 Gas perfetto monoatomico

Nel §7.5 abbiamo ricavato per l'energia libera di un gas perfetto l'espressione

$$F = -NT \ln \left[\frac{eV}{N} \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sum_k e^{-\frac{\varepsilon_k}{T}} \right].$$

Il calcolo totale di questa grandezza (e con essa delle altre grandezze termodinamiche), rende indispensabile calcolare la somma statistica nell'argomento del logaritmo

$$Z = \sum_k e^{-\frac{\varepsilon_k}{T}}.$$

Dovendo tener conto dell'eventuale degenerazione dei livelli energetici, introduciamo il termine g_k (spesso detto *peso statistico*) che conta il numero di stati appartenenti al k -esimo livello. In questo modo la somma statistica è estesa a livelli energetici distinti. Allora l'energia libera diventa

$$F = -NT \ln \left[\frac{eV}{N} \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sum_k g_k e^{-\frac{\varepsilon_k}{T}} \right]. \quad (7.46)$$

Passiamo ora allo studio dei gas monoatomici. È importante osservare che al crescere della temperatura, nel gas aumenta il numero di atomi che si trovano in stati eccitati, compresi gli stati dello spettro continuo, corrispondenti alla ionizzazione dell'atomo. In particolare, già per temperature T dell'ordine dell'energia di prima ionizzazione I_{ion} , il gas è da considerarsi completamente ionizzato. Pertanto il gas potrà considerarsi non ionizzato solo a temperature⁸ $T \ll \frac{I_{ion}}{k} \approx 10^4$ K.

Se soddisfatta, tale condizione ha come evidente conseguenza il fatto che tutti gli atomi del gas si troveranno necessariamente nello stato fondamentale. Ciò segue dal fatto che, indipendentemente dalla struttura fine dell'atomo, la separazione tra il livello fondamentale ed il primo livello eccitato è confrontabile con l'energia di prima ionizzazione. Quindi, a temperature $T \ll 10^4$ K nel gas saranno praticamente assenti non solo atomi ionizzati, ma anche atomi eccitati. Quindi ogni g_k con $k \in \mathbb{N}^+$ è zero e la somma statistica si riduce ad un solo termine:

$$Z = \sum_k g_k e^{-\frac{\varepsilon_k}{T}} = g_0 e^{-\frac{\varepsilon_0}{T}} \left(1 + \sum_{k \in \mathbb{N}^+} \frac{g_k}{g_0} e^{\frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_k}{T}} \right) = g_0 e^{-\frac{\varepsilon_0}{T}}.$$

Sostituendo nella (7.46), otteniamo

$$F = -NT \ln \left[\frac{eV}{N} \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} g_0 e^{-\frac{\varepsilon_0}{T}} \right]. \quad (7.47)$$

Entriamo ora nel particolare e consideriamo preliminarmente il caso in cui gli atomi non posseggono né momento orbitale né spin ($L = S = 0$); tali sono, per esempio, gli atomi dei gas nobili. In questo caso, il livello fondamentale è non degenere, ovvero $g_0 = 1$. Perciò, utilizzando la (7.47), troviamo per l'energia libera l'espressione

$$F = N\varepsilon_0 - NT \ln \frac{eV}{N} - \frac{3}{2} NT \ln T - \frac{3}{2} NT \ln \frac{m}{2\pi\hbar^2}, \quad (7.48)$$

⁸Per diversi atomi i valori di $T_{ion} \equiv I_{ion}/k$ sono compresi tra $5 \cdot 10^4$ K (atomi nei metalli alcalini) e $28 \cdot 10^4$ K (elio).

dalla quale, per confronto con la (7.32), si ricavano i valori del calore specifico a volume costante e della costante chimica per un gas perfetto monoatomico (*O. Sackur, H. Tetrode, 1912*):

$$c_v = \frac{3}{2}, \quad \xi = \frac{3}{2} \ln \frac{m}{2\pi\hbar^2}. \quad (7.49)$$

Il valore del calore specifico ottenuto è interamente legato ai gradi di libertà traslatori dell'atomo: $1/2$ per ogni grado di libertà. Adoperando la (7.48), troviamo inoltre $S = N \ln \frac{eV}{N} + \frac{3}{2} N \ln T + \frac{3}{2} N \ln \frac{m}{2\pi\hbar^2}$ ed $E = N\varepsilon_0 + \frac{3}{2} NT$, le quali forniscono rispettivamente i valori dell'entropia e dell'energia per un gas perfetto monoatomico⁹. Infine, per la (7.30), è $c_p = \frac{5}{2}$. È ovvio che, in queste condizioni (assenza di atomi eccitati), i "gradi di libertà elettronici" non incidono sulle grandezze termodinamiche¹⁰.

Come andranno modificate le espressioni (7.47) e (7.49) nel caso in cui $L \neq 0$ e/o $S \neq 0$? Prima di affrontare la questione è opportuno precisare che l'assenza di struttura fine nell'atomo si ha se e solo se $L = 0$; lo spin S , invece, può anche essere diverso da zero (per esempio, gli atomi nei vapori dei metalli alcalini).

Studiamo allora per primo il caso $L = 0$, $S \neq 0$. In tale circostanza il livello fondamentale, avente spin S , è $2S + 1$ volte degenere; quindi l'unica differenza dal caso precedente è che in luogo di $g_0 = 1$ dovremo sostituire $g_0 = 2S + 1$, cosicché saranno

$$F = -NT \ln \left[\frac{eV}{N} \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} (2S + 1) e^{-\frac{\varepsilon_0}{T}} \right], \quad \xi' = \xi + \ln(2S + 1). \quad (7.50)$$

Invece, per $L \neq 0$, $S \neq 0$, lo stato fondamentale dell'atomo è dotato di struttura fine e bisogna tener conto del fatto che gli intervalli di tale struttura possono, in generale, essere confrontabili con T . Pertanto nella somma statistica bisogna tener conto di tutte le componenti della struttura fine del livello fondamentale. Come noto, tali componenti (livelli) si distinguono per i valori del momento angolare totale dell'atomo. Perciò, indicando con ε_J^0 il più basso di tali livelli (livello fondamentale dell'atomo) e considerando che per ciascun valore di J esso è $2J + 1$ volte degenere, scriviamo la somma statistica nella forma

$$Z = \sum_J (2J + 1) e^{-\frac{\varepsilon_J^0}{T}}; \quad (7.51)$$

la sommatoria è estesa a tutti i valori possibili di J . Otteniamo l'energia libera

$$F = -NT \ln \left[\frac{eV}{N} \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sum_J (2J + 1) e^{-\frac{\varepsilon_J^0}{T}} \right]. \quad (7.52)$$

Questa espressione si semplifica notevolmente in due casi limite. Supponiamo la temperatura così alta che T sia grande rispetto a tutti gli intervalli della struttura fine: $T \gg \varepsilon_J$. Allora si può porre $e^{-\varepsilon_J/T} \approx 1$ e Z diventa semplicemente uguale al numero totale $(2S + 1)(2L + 1)$ di componenti della struttura fine. Così, abbiamo:

$$F = -NT \ln \left[\frac{eV}{N} \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} (2L + 1)(2S + 1) \right], \quad \xi' = \xi + \ln(2L + 1)(2S + 1). \quad (7.53)$$

⁹Il valore di E rimanda all'osservazione fatta in apertura del §7.5: l'energia di una molecola è la somma dell'energia legata al suo stato interno (ε_0) e dell'energia cinetica traslazionale ($\frac{3}{2}T$), quest'ultima in accordo con quanto ottenuto adoperando la distribuzione di Maxwell per le velocità (vedi §6.3).

¹⁰La parte elettronica delle grandezze termodinamiche non può ovviamente essere considerata in nessuna condizione in modo classico. È da notare a questo proposito il fatto (che abbiamo supposto tacitamente già prima) che in statistica gli atomi si devono considerare come particelle non dotate di struttura interna. L'impossibilità di applicazione della statistica classica ai fenomeni atomici interni appare evidente dall'assurdità alla quale condurrebbe la sostituzione nelle formule classiche della distribuzione dell'energia di interazione tra gli elettroni ed il nucleo dell'atomo. Questa ha la forma $-a/r$, dove r è la distanza dell'elettrone dal nucleo, a una costante. Sostituendo otterremmo nella distribuzione il fattore $e^{a/rT}$ che, per $r = 0$ diventa infinito; questo significherebbe che in equilibrio termico tutti gli elettroni dovrebbero "cadere" sul nucleo.

Nel caso limite inverso, in cui T è piccola rispetto agli intervalli della struttura fine¹¹, vale lo stesso ragionamento adoperato nel caso $S = L = 0$; ciò significa che nella somma (7.51) si possono omettere tutti i termini tranne ε_J^0 (il livello fondamentale). Pertanto:

$$F = -NT \ln \left[\frac{eV}{N} \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} (2J+1)e^{-\frac{\varepsilon_0^0}{T}} \right], \quad \xi' = \xi + \ln(2J+1), \quad (7.54)$$

dove J è il momento angolare totale dell'atomo nello stato fondamentale.

7.9 Gas biatomico molecolare ad atomi diversi

Studiamo ora il caso di un gas biatomico molecolare ad atomi diversi. Come per i gas monoatomici abbiamo visto essere necessario considerare temperature piccole rispetto all'energia di ionizzazione, così per un gas biatomico è opportuno lavorare per valori di T piccoli rispetto all'energia di dissociazione della molecola¹². Allora, anche in questo caso, per $T \ll 10^4$ K, ciascuna molecola del gas si trova nel suo «stato fondamentale». Quest'ultimo è inteso diversamente rispetto a quello di una molecola monoatomica: in questo caso, oltre all'energia interna della molecola (di cui fa parte anche l'energia di interazione coulombiana tra i nuclei in loro posizione di equilibrio e che misureremo a partire dalla somma delle energie degli atomi dissociati), bisogna tener conto dell'energia di rotazione e dell'energia di oscillazione dei nuclei all'interno della molecola stessa.

Assumendo la temperatura grande, ma tale da eccitare soprattutto i livelli oscillatori non troppo elevati, possiamo approssimare le oscillazioni dei nuclei con oscillazioni armoniche e quindi scrivere il livello energetico di una molecola biatomica nella forma

$$\varepsilon_{n\ell} = \varepsilon_0 + \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) + \frac{\hbar^2}{2I} \ell(\ell+1), \quad n, \ell \in \mathbb{N}, \quad (7.55)$$

dove ε_0 è l'energia dello stato interno della molecola, $\frac{\hbar\omega}{2}$ il quanto di oscillazione, ℓ il numero quantico di rotazione¹³, $I = \mu r_0^2$ il momento di inerzia della molecola ($\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ è la massa ridotta dei due atomi, r_0 il valore di equilibrio della distanza tra i nuclei).

Sostituendo l'espressione (7.55) nella somma statistica, otteniamo

$$Z = e^{-\frac{\varepsilon_0}{T}} \sum_n e^{-\frac{\hbar\omega}{T}(n+\frac{1}{2})} \sum_\ell (2\ell+1) e^{-\frac{\hbar^2}{2IT} \ell(\ell+1)}$$

(il fattore $2\ell+1$ tiene conto della degenerazione dei livelli di rotazione), che può essere evidentemente fattorizzata nel prodotto di tre termini indipendenti

$$Z = e^{-\frac{\varepsilon_0}{T}} Z_{\text{osc}} Z_{\text{rot}}. \quad (7.56)$$

Ne segue che l'energia libera si scrive come somma di tre termini

$$F = -NT \ln \left[\frac{eV}{N} \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right] + F_{\text{osc}} + F_{\text{rot}} + N\varepsilon_0 \quad (7.57)$$

¹¹Indichiamo a titolo di esempio che le grandezze ε_J/k per le componenti del tripletto del termine fondamentale dell'ossigeno, sono uguali a 230 K e 320 K; per il quintupletto del termine fondamentale del ferro, esse assumono i valori da 600 K a 1400 K; per doppietto del termine fondamentale del cloro, 1300 K.

¹²Diamo, a titolo di esempio, le temperature I_{diss}/k per alcune molecole biatomiche: H_2 : $5.2 \cdot 10^4$ K; N_2 : $11.3 \cdot 10^4$ K; O_2 : $5.9 \cdot 10^4$ K; Cl_2 : $2.9 \cdot 10^4$ K; NO : $6.1 \cdot 10^4$ K; CO : $9.8 \cdot 10^4$ K.

¹³Senza pretesa di rigore, possiamo giustificare il fattore rotazionale seguendo tale ragionamento. Dalla teoria del momento angolare in meccanica quantistica, sappiamo che l'operatore L^2 (rappresentante il modulo del momento angolare orbitale) è tale per cui $L^2|\ell, m\rangle = \hbar^2 \ell(\ell+1)|\ell, m\rangle$, dove $|\ell, m\rangle$ è la base di autostati simultanei di L^2 ed L_3 . Ora, per analogia con la meccanica classica, scriviamo l'operatore rappresentante l'energia cinetica rotazionale come $H_{\text{rot}} = L^2/2I$ (in similitudine al caso traslazionale), I è il momento d'inerzia. Allora

$$H_{\text{rot}}|\ell, m\rangle = \frac{1}{2I} L^2|\ell, m\rangle = \frac{\hbar^2}{2I} \ell(\ell+1)|\ell, m\rangle,$$

dove gli autovalori $\hbar^2 \frac{\ell(\ell+1)}{2I}$ sono i possibili tutti i possibili valori dell'energia rotazionale.

($m = m_1 + m_2$ è la massa della molecola). Il primo termine (incontrato anche nel caso del gas monoatomico), tiene conto del contributo traslatorio delle molecole all'energia libera del gas e per questo possiamo chiamarlo parte *traslatoria* F_{trasl} ; F_{osc} ed F_{rot} , invece, rappresentano i contributi oscillatori e rotatori e, di conseguenza, li chiameremo rispettivamente parte *oscillatoria* e parte *rotatoria*. Inoltre, anche il calore specifico totale e la costante chimica totale della molecola si esprimono come somma di tre termini

$$c_v = c_{v,\text{trasl}} + c_{v,\text{rot}} + c_{v,\text{osc}}, \quad (7.58)$$

$$\xi = \xi_{\text{trasl}} + \xi_{\text{rot}} + \xi_{\text{osc}}, \quad (7.59)$$

ciascuno legato all'eccitazione termica, rispettivamente del moto traslatorio della molecola, della sua rotazione e delle oscillazioni degli atomi che la compongono.

Della parte traslatoria già conosciamo i valori del calore specifico e della costante chimica

$$c_{v,\text{trasl}} = \frac{3}{2}, \quad \xi_{\text{trasl}} = \frac{3}{2} \ln \frac{m}{2\pi\hbar^2}; \quad (7.60)$$

restano da analizzare i contributi rotazionali ed oscillatori.

Prima di farlo, però, è opportuno osservare che per far sì che gli stati rotazionali ed oscillatori della molecola siano eccitati, la temperatura del gas dovrà soddisfare rispettivamente alle condizioni $T \gg \frac{\hbar^2}{2kI}$ e $T \gg \frac{\hbar\omega}{k}$. Sperimentalmente si mostra che valori tipici di $\hbar^2/2kI$ per alcune molecole sono: H_2 : 85.4 K, O_2 : 2.1 K, N_2 : 2.9 K, NO : 2.4 K, HCl : 15.2 K; mentre per $\hbar\omega/k$: H_2 : 6100 K, O_2 : 2230 K, N_2 : 3340 K, NO : 2690 K, HCl : 4140 K. Allora, come è del resto evidente dai dati riportati, i primi stati della molecola ad eccitarsi sono gli stati rotazionali.

7.9.1 Rotazione delle molecole

Occupiamoci della parte rotazionale della funzione di partizione

$$Z_{\text{rot}} = \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell + 1) e^{-\frac{\hbar^2}{2I} \ell(\ell+1)}. \quad (7.61)$$

Alle alte temperature ($T \gg \frac{\hbar^2}{2I}$), nella somma (7.61) il ruolo principale è svolto dai termini contenenti grandi valori di ℓ . Tuttavia, per grandi valori di ℓ , la rotazione della molecola può essere considerata quasi-classica. Pertanto Z_{rot} potrà essere espressa in forma integrale

$$Z_{\text{rot}} = \int e^{-\frac{\varepsilon(M)}{T}} d\tau_{\text{rot}}, \quad (7.62)$$

dove $\varepsilon(M)$ rappresenta l'espressione classica dell'energia cinetica rotazionale in funzione del momento di rotazione M e $d\tau_{\text{rot}}$ è l'elemento di volume dello "spazio delle fasi rotazionale" (semi-classico). Introducendo un sistema di riferimento $\xi\eta\zeta$ solidale alla molecola e rotante con l'asse ζ attorno all'asse di rotazione della stessa, e tenendo conto che una molecola biatomica ha due gradi di libertà rotatori, scriviamo l'energia come

$$\varepsilon(M) = \frac{1}{2I} (M_\xi^2 + M_\eta^2).$$

Inoltre, in analogia con l'espressione (7.4) per l'elemento di volume dello spazio delle fasi usuale,

$$d\tau_{\text{rot}} = \frac{dM d\varphi}{(2\pi\hbar)^\nu}, \quad (7.63)$$

dove $dM = (dM_1, \dots, dM_\nu)$ e $d\varphi = (d\varphi_1, \dots, d\varphi_\nu)$ sono "coordinate rotazionali generalizzate" e ν è il numero di gradi di libertà rotatori. Nel caso in analisi è $\nu = 2$ e quindi, tenendo conto dei

precedenti accorgimenti, l'integrale statistico (7.62) diventa¹⁴

$$Z_{\text{rot}} = \frac{4\pi}{(2\pi\hbar)^2} \iint_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{1}{2IT}(M_\xi^2 + M_\eta^2)} dM_\xi dM_\eta = \frac{2I}{\hbar^2} T, \quad (7.64)$$

dove si è considerato il fatto che il prodotto di due angoli infinitesimi di rotazione¹⁵ attorno agli assi ξ ed η , altro non è che l'elemento di angolo solido $d\Omega_\zeta$ corrispondente alla direzione dell'asse ζ , la cui integrazione fornisce 4π . Visto che $F_{\text{rot}} = -NT \ln Z_{\text{rot}}$, la parte rotatoria dell'energia libera è

$$F_{\text{rot}} = -NT \ln T - NT \ln \frac{2I}{\hbar^2}, \quad (7.65)$$

dalla quale segue che $S_{\text{rot}} = N \ln T + N + N \ln \frac{2I}{\hbar^2}$ e quindi che $E = NT$. Pertanto i contributi rotazionali al calore specifico ed alla costante chimica della molecola sono

$$c_{v,\text{rot}} = 1, \quad \xi_{\text{rot}} = \ln \frac{2I}{\hbar^2}. \quad (7.66)$$

Osserviamo che il valore di $c_{v,\text{rot}}$ è in accordo con i risultati generali dello studio classico al §7.7 (1/2 per ogni grado di libertà rotatorio). Ovviamente questi risultati risultano adeguati solo in un intervallo di temperature relativamente ampio ($T \sim (10 \div 10^3)$ K, considerando i valori sperimentali), nel quale, come è ovvio, risultano assenti i contributi oscillatori al calore specifico ed alla costante chimica. Di qui, avremo che

$$c_v = \frac{5}{2}, \quad \xi = \ln \left[\frac{2I}{\hbar^5} \left(\frac{m}{2\pi} \right)^{\frac{3}{2}} \right]. \quad (7.67)$$

Invece, nel caso limite inverso delle basse temperature ($T \ll \frac{\hbar^2}{2I}$), è sufficiente conservare solo i primi due termini della somma (7.61), cosicché risulti

$$Z_{\text{rot}} = 1 + 3e^{-\frac{\hbar^2}{IT}}. \quad (7.68)$$

Come in precedenza, ricaviamo la parte rotatoria dell'energia libera (sviluppando il logaritmo in serie di Mac Laurin) e da questa, i valori dell'entropia, dell'energia e del calore specifico:

$$F_{\text{rot}} \approx -3NT e^{-\frac{\hbar^2}{IT}}; \quad (7.69)$$

$$S_{\text{rot}} = 3N \left(1 + \frac{\hbar^2}{IT} \right) e^{-\frac{\hbar^2}{IT}}, \quad E_{\text{rot}} = \frac{3N\hbar^2}{I} e^{-\frac{\hbar^2}{IT}}, \quad c_{v,\text{rot}} = 3N \left(\frac{\hbar^2}{IT} \right)^2 e^{-\frac{\hbar^2}{IT}}.$$

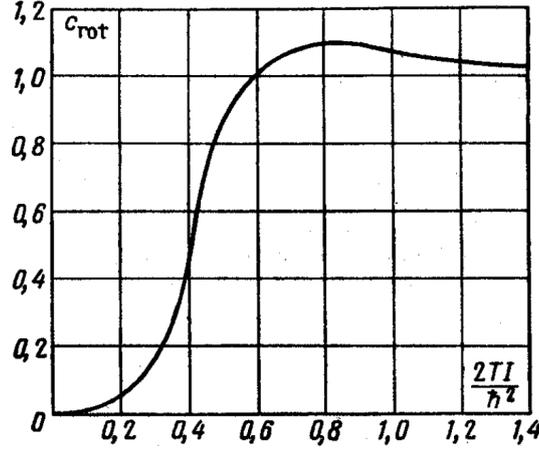
Allora possiamo concludere che i contributi rotazionali all'entropia ed al calore specifico del gas si annullano in generale secondo una legge esponenziale per $T \rightarrow 0$. Ne segue che, a basse temperature, un gas biatomico si comporta come un gas monoatomico; sia il suo calore specifico che la costante chimica hanno gli stessi valori che avrebbe un gas monoatomico con particelle di massa m .

Nel caso generale di temperature arbitrarie, la somma Z_{rot} deve essere calcolata numericamente. Nella figura è rappresentata la curva di $c_{v,\text{rot}}$ come funzione di $2IT/\hbar^2$. Come è evidente, $c_{v,\text{rot}}$ ha un massimo pari a 1.1 per $T = 0.81(\hbar^2/2I)$ e, dopo averlo raggiunto, si assesta asintoticamente sul valore classico 1.

¹⁴Esiste un modo alternativo di ottenere tale risultato: per grandi valori di ℓ la somma (7.61) può essere approssimata con un integrale, cosicché (vedi (3.21))

$$Z_{\text{rot}} \approx \int_0^{+\infty} 2\ell e^{-\frac{\hbar^2 \ell^2}{2IT}} d\ell = \frac{2I}{\hbar^2} T.$$

¹⁵Occorre tener presente che le espressioni $d\varphi_\xi$ e $d\varphi_\eta$ non sono differenziali totali di nessuna funzione della posizione degli assi e la scrittura che ne segue è, in un certo senso, convenzionale.



7.9.2 Oscillazione degli atomi

Passiamo ora al contributo oscillatorio. Il calcolo della somma statistica Z_{osc} si esegue facilmente. Infatti, considerando la rapida convergenza della serie, possiamo formalmente estendere la somma all'infinito, cosicché risulti¹⁶

$$Z_{\text{osc}} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{\hbar\omega}{T}(n+\frac{1}{2})} = e^{-\frac{\hbar\omega}{2T}} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{\hbar\omega}{T}n} = \frac{e^{-\frac{\hbar\omega}{2T}}}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{T}}}, \quad (7.70)$$

dalla quale ricaviamo l'espressione per il contributo rotazionale all'energia libera

$$F_{\text{osc}} = NT \ln \left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{T}} \right) + N \frac{\hbar\omega}{2}. \quad (7.71)$$

all'entropia

$$S_{\text{osc}} = \frac{N\hbar\omega}{T(e^{\frac{\hbar\omega}{T}} - 1)} - N \ln \left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{T}} \right) \quad (7.72)$$

all'energia

$$E_{\text{osc}} = \frac{N\hbar\omega}{(e^{\frac{\hbar\omega}{T}} - 1)} + N \frac{\hbar\omega}{2}, \quad (7.73)$$

ed al calore specifico

$$c_{v,\text{osc}} = \left(\frac{\hbar\omega}{T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\hbar\omega}{T}}}{(e^{\frac{\hbar\omega}{T}} - 1)^2}. \quad (7.74)$$

Nella figura è rappresentato l'andamento di $c_{v,\text{osc}}$ come funzione di $T/\hbar\omega$.

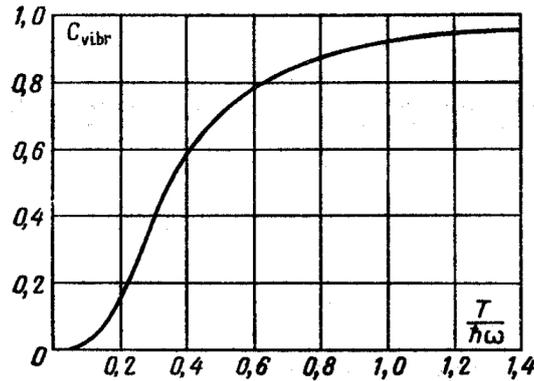
Alle basse temperature ($T \ll \hbar\omega$), sviluppando il logaritmo della (7.71), abbiamo che

$$F_{\text{osc}} = -NT e^{-\frac{\hbar\omega}{T}} + N \frac{\hbar\omega}{2}, \quad (7.75)$$

e quindi entropia e calore specifico tendono esponenzialmente a zero per $T \rightarrow 0$:

$$S_{\text{osc}} = N e^{-\frac{\hbar\omega}{T}} \left(1 + \frac{\hbar\omega}{T} \right), \quad c_{v,\text{osc}} = \left(\frac{\hbar\omega}{T} \right)^2 e^{-\frac{\hbar\omega}{T}}.$$

¹⁶Alle volte si sceglie di misurare l'energia della molecola a partire dal livello oscillatorio più basso ($n = 0$), includendo il fattore $\hbar\omega/2$ nella costante ε_0 della (7.55).



Alle alte temperature ($T \gg \hbar\omega$), sviluppando $e^{-\hbar\omega/T}$ fino al primo ordine, risulta¹⁷

$$F_{\text{osc}} = -NT \ln T + NT \ln \hbar\omega + N \frac{\hbar\omega}{2}, \quad (7.76)$$

da cui l'energia, il calore specifico¹⁸ e la costante chimica sono rispettivamente

$$E_{\text{osc}} = NT + N \frac{\hbar\omega}{2}, \quad c_{v,\text{osc}} = 1, \quad \xi_{\text{osc}} = -\ln \hbar\omega. \quad (7.77)$$

Allora, secondo le espressioni (7.58) e (7.59), concludiamo che il calore specifico (molecolare) e la costante chimica di un gas perfetto biatomico a temperature $T \gg \hbar\omega$ sono¹⁹

$$c_v = \frac{7}{2}, \quad \xi = \ln \left[\frac{(2)I}{\hbar^6\omega} \left(\frac{m}{2\pi} \right)^{\frac{3}{2}} \right] \quad (7.78)$$

(il fattore (2) nell'espressione di ξ va omissso per molecole ad atomi identici).

7.10 Criterio di idealità

Vediamo infine come ricavare un criterio generale di applicabilità della statistica di Boltzmann. Per farlo considereremo dapprima il caso particolare di un gas monoatomico per poi estendere il ragionamento a qualsiasi tipo di molecola.

A fronte della teoria ricavata, è ancor più comprensibile ora quanto il ragionamento sviluppato nel §7.1 sia essenziale: tutto confluisce nella basilare richiesta che il numero di occupazione n_k soddisfi alla condizione $\langle n_k \rangle \ll 1$. È su questa semplice condizione che si fonda la statistica di Boltzmann ed è da questa che dobbiamo partire per ricavarne una formulazione «più pratica».

Prendiamo la distribuzione di Boltzmann. Sappiamo che essa è rappresentata dall'espressione $\langle n_k \rangle = \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon_k}{T}\right)$; allora, perché $\langle n_k \rangle \ll 1$, è sufficiente richiedere che

$$e^{\frac{\mu}{T}} \ll 1.$$

Del resto, in accordo con la (1.25), il potenziale chimico è proprio l'energia libera di Gibbs per unità di molecola e, secondo la trattazione generale di un gas perfetto a calore specifico costante,

¹⁷Come nel caso rotazionale, si può ricavare tale relazione in modo alternativo. Infatti, per $T \gg \hbar\omega$, hanno rilevanza nella somma (7.70) i termini contenenti grandi valori di n . Da qui due possibilità: considerare che per grandi n il moto è quasi-classico e sviluppare l'integrale statistico, oppure approssimare la somma mediante un integrale. Seguendo quest'ultima strada, in accordo con la(7.76), otteniamo:

$$Z_{\text{osc}} \approx e^{-\frac{\hbar\omega}{2T}} \int_0^{+\infty} e^{-\frac{\hbar\omega n}{T}} dn = \frac{T}{\hbar\omega} e^{-\frac{\hbar\omega}{2T}}, \quad \Rightarrow \quad F_{\text{osc}} = -NT \ln T + NT \ln \hbar\omega + N \frac{\hbar\omega}{2}.$$

¹⁸Nuovamente in accordo con i risultati classici del §7.7

¹⁹Come si vede dalla figura, in realtà $c_{v,\text{osc}}$ si avvicina al suo valore limite 1, già per $T \approx \hbar\omega$ (poiché per $T/\hbar\omega = 1$ si ha $c_{v,\text{osc}} = 0.93$).

$G = N\varepsilon_0 + NT \ln P - Nc_p T \ln T - N\xi T$. In particolare, nel caso di un gas monoatomico, ponendo come si usa generalmente $\varepsilon_0 = 0$ (il che equivale a richiedere che l'energia venga misurata a partire dal livello fondamentale dell'atomo), risulta essere

$$\mu = T \ln \left[\frac{P}{T^{5/2}} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{m} \right)^{3/2} \right] = T \ln \left[\frac{N}{V} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mT} \right)^{3/2} \right]. \quad (7.79)$$

Allora possiamo esprimere il **criterio di idealità** attraverso la condizione

$$\frac{N}{V} \left(\frac{\hbar^2}{mT} \right)^{3/2} \ll 1. \quad (7.80)$$

La (7.80) richiede essenzialmente che per una data temperatura T la densità del gas N/V sia sufficientemente bassa, cioè che il gas sia sufficientemente rarefatto. La sostituzione dei valori numerici rivela che, infatti, per tutti i gas atomici (o molecolari) questa condizione potrebbe essere violata solo per densità tali in cui diventa considerevole l'interazione tra le particelle e, di conseguenza, non si può più considerare il gas come perfetto.

A titolo di esempio, ci chiediamo se l'aria contenuta in una stanza di 20 m^3 di volume ad una temperatura $T = 300 \text{ K}$ soddisfi alla condizione (7.80). Evidentemente, il numero di particelle contenute in tale volume è dell'ordine di 10^{27} (vedi nota¹ p.5); la massa m di ciascuna di esse può essere ottenuta tenendo conto che $\rho_{\text{aria}} \approx 1 \text{ g/cm}^3$, dalla quale si calcola la massa totale di aria contenuta nel volume e quindi la massa di ciascuna particella: $m \approx 10^{-22} \text{ g}$; inoltre $\hbar \approx 10^{-27}$. Pertanto, passando alle temperature misurate in gradi, abbiamo

$$\frac{10^{26}}{10^4} \left(\frac{10^{-54}}{10^{-22} \cdot 10^{-14}} \right)^{3/2} = 10^{22} \cdot 10^{-27} = 10^{-5},$$

che chiaramente verifica il criterio di idealità. Dunque l'aria a 300 K contenuta in un volume $V = 20 \text{ m}^3$ è, a buon diritto, un gas ideale.

Vediamo ora come reinterpretare il criterio ottenuto, astraendo al caso di un generico gas. Preliminarmente, ricordiamo una importante osservazione fatta nel §7.1: aver richiesto che $\langle n_k \rangle \ll 1$, fa sì che $\mathcal{W}_0 = e^{\Omega_k/T} \approx 1$ e quindi che $\mathcal{W}_1 = \langle n_k \rangle \ll 1$. Da ciò possiamo dedurre che la maggior parte degli stati quantistici è vuota e che quindi il numero di questi è di molto maggiore rispetto al numero di particelle. Cerchiamo perciò quale è il numero di stati quantistici contenuti nel «volume» dello spazio delle fasi occupato dalle molecole. Per farlo, bisogna considerare che l'impulso di ciascuna particella è dell'ordine di \sqrt{mT} (essendo $E \sim T$) e che il numero di stati contenuti nell'elemento di volume (nell'approssimazione WKB) è $d\Gamma = dp dq / (2\pi\hbar)^3$. Allora, integrando in coordinate sferiche (essendo p il modulo dell'impulso), risulta

$$\int \frac{dp dq}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{4\pi V}{(2\pi\hbar)^3} \int p^2 dp = \frac{2\pi V}{(2\pi\hbar)^3} m^{3/2} \int_0^T \tilde{T}^{1/2} d\tilde{T} = \frac{2}{3\sqrt{\pi}} \frac{V}{\hbar^3} (mT)^{3/2} \sim V \left(\frac{mT}{\hbar^2} \right)^{3/2},$$

V e T sono rispettivamente il volume e la temperatura del gas. Dunque, per quanto detto,

$$V \left(\frac{mT}{\hbar^2} \right)^{3/2} \gg N \quad \implies \quad \frac{N}{V} \left(\frac{\hbar^2}{mT} \right)^{3/2} \ll 1.$$

Ne concludiamo che il criterio ha valore universale e può essere applicato a qualsiasi tipo di gas.

Infine, facciamo la seguente osservazione. Le formule per S e c_v ottenute nel §7.8, sono apparentemente in contrasto con il teorema di Nernst: né l'entropia né il calore specifico si annullano per $T = 0$. Tuttavia bisogna tener presente che nelle condizioni in cui è stato enunciato il teorema di Nernst tutti i gas reali a temperature sufficientemente basse sono già condensati. Infatti il teorema di Nernst richiede che l'entropia del corpo, per un dato valore del suo volume, si annulli per $T = 0$. Ma per $T \rightarrow 0$ la pressione del vapore saturo di tutte le sostanze tende a zero, cosicché una quantità finita di materia, per un volume dato finito, non può restare gassosa per $T \rightarrow 0$.

Se invece consideriamo un modello di gas composto di particelle mutuamente repulsive, il che è possibile in linea di principio, anche se un tale gas non sarà mai considerato, la statistica di Boltzmann cessa di essere valida per temperature sufficientemente basse; l'applicazione della statistica di Fermi o di Bose, invece, conduce, come vedremo nel capitolo 9, a delle espressioni che soddisfano il teorema di Nernst.

Capitolo 8

Gas reali

8.1 Deviazione dei gas dallo stato perfetto

Le equazioni di stato di un gas spesso si possono applicare con sufficiente approssimazione ai gas reali. Tuttavia, qualora le interazioni tra le particelle non siano più trascurabili, questa approssimazione può risultare grossolana e diventa necessario tener conto delle deviazioni del gas reale dallo stato perfetto, che è ciò che qui ci proponiamo.

Per cominciare, partiamo dall'ipotesi che il gas sia sufficientemente rarefatto: in questo modo potremo trascurare le collisioni superiori a quelle binarie tra le molecole, semplificandone così la mutua interazione. Inoltre, per semplicità di scrittura, considereremo il caso di un gas monoatomico reale. Come è chiaro, il moto delle sue particelle si può considerare classicamente, cosicché la sua energia può essere scritta nella forma

$$E_N(p, q) = \sum_{n=1}^N \frac{p_n^2}{2m} + \mathcal{U}(q), \quad (8.1)$$

dove il primo termine è il contributo cinetico degli N atomi del gas, mentre $\mathcal{U}(q)$ è il potenziale di interazione tra gli atomi stessi. Quest'ultimo, a fronte delle ipotesi richieste, è evidentemente una funzione delle sole distanze mutue tra gli atomi. Allora, in accordo con l'espressione (classica) (6.14) per la funzione di partizione, troviamo che

$$Z = \iiint e^{-\frac{E_N(p, q)}{T}} dp dq = \int e^{-\frac{1}{T} \sum_{n=1}^N \frac{p_n^2}{2m}} dp \int e^{-\frac{\mathcal{U}}{T}} dV, \quad (8.2)$$

dove $dV = dV_1 \cdots dV_N$, con $dV_n = dx_n dy_n dz_n$, $n = 1, \dots, N$; inoltre l'integrazione in ciascuno dei dV_n è estesa al volume V occupato dal gas. Nel caso ideale ($\mathcal{U} = 0$), il secondo integrale è semplicemente V^N e quindi, in generale, essendo $F = -T \ln Z$, risulta

$$F = F_{\text{id}} - T \ln \frac{1}{V^N} \int e^{-\frac{\mathcal{U}}{T}} dV, \quad (8.3)$$

dove F_{id} è l'energia libera di un gas perfetto. Aggiungendo e sottraendo l'unità dall'espressione integranda, la precedente diventa

$$F = F_{\text{id}} - T \ln \left\{ 1 + \frac{1}{V^N} \int \left(e^{-\frac{\mathcal{U}}{T}} - 1 \right) dV \right\}. \quad (8.4)$$

Per procedere oltre supponiamo che la quantità di gas sia sufficientemente piccola così da poter ritenere nulla la probabilità che in esso avvengano due o più collisioni contemporaneamente. Ciò non preclude la generalità del discorso, poiché in virtù dell'additività dell'energia libera, è noto a priori che essa deve avere la forma $F = Nf(T, V/N)$ (vedi (1.16)) e quindi le formule ricavate per una piccola quantità di gas sono automaticamente valide per una quantità qualsiasi.

Dal momento che la mutua interazione molecolare decresce molto rapidamente all'aumentare della distanza, l'espressione integranda nella (8.4) è sensibilmente diversa da zero solo nel caso in cui due atomi qualunque sono estremamente vicini l'uno all'altro, cioè praticamente se entrano in collisione. Pertanto, visto che il numero di possibili accoppiamenti senza ripetizioni di N molecole identiche è $\frac{N(N-1)}{2}$, possiamo riscrivere la "correzione reale" δF all'energia libera come

$$\delta F \equiv -T \ln \left\{ 1 + \frac{N(N-1)}{2V^N} \iint \cdots \int \left(e^{-\frac{\mathcal{U}_{12}}{T}} - 1 \right) dV_1 dV_2 \cdots dV_N \right\},$$

dove \mathcal{U}_{12} è il potenziale di mutua interazione tra due molecole e dipende ovviamente dalle coordinate (q_1, q_2) delle stesse. Quindi possiamo integrare su tutte le altre coordinate, ottenendo

V^{N-2} , ed in più sostituire N^2 in luogo di $N(N-1)$, essendo $N \gg 1$. Pertanto, utilizzando il fatto che $\ln(1+x) \approx x$ per $x \ll 1$, si ha

$$F = F_{\text{id}} - \frac{TN^2}{2V^2} \iint \left(e^{-\frac{u_{12}}{T}} - 1 \right) dV_1 dV_2. \quad (8.5)$$

Ma l'energia di interazione \mathcal{U}_{12} dipende essenzialmente dalla distanza tra le due molecole, ovvero dalla differenza tra le loro coordinate e quindi è possibile semplificarne la forma tramite il naturale cambiamento di variabile $(q_1, q_2) \rightarrow (q_{CM}, q)$ (cioè introducendo in luogo delle coordinate di ciascuna molecola le coordinate del loro centro di massa e le loro coordinate relative). In questo modo $\mathcal{U}_{12}(q_1, q_2) \rightarrow \mathcal{U}_{12}(q)$ e perciò si può integrare sulle coordinate del centro di massa¹, ottenendo nuovamente il volume occupato dal gas. In definitiva risulta

$$F = F_{\text{id}} + \frac{TN^2}{V} B(T) \quad \text{dove} \quad B(T) = \frac{1}{2} \int \left(1 - e^{-\frac{u_{12}}{T}} \right) dV. \quad (8.6)$$

Allora, tenendo presente che per un gas ideale $P_{\text{id}} = \frac{NT}{V}$, troviamo per la pressione

$$P = \frac{NT}{V} \left[1 + \frac{N}{V} B(T) \right], \quad (8.7)$$

che rappresenta l'equazione di stato di un gas quasi-ideale nell'approssimazione considerata. Come ci aspettavamo, diminuendo la densità del gas (per una sua data temperatura), diminuisce il contributo dell'interazione.

Tutto ciò che abbiamo finora ottenuto si riferisce ai gas monoatomici. Tuttavia, le stesse formule restano valide anche per i gas poliatomici. Il perché è semplice. Nel caso di un gas poliatomico, l'energia potenziale di interazione deve tener conto non solo delle mutue distanze delle molecole, ma anche della loro mutua orientazione. Ciò significa che, nell'ipotesi che il moto delle particelle sia ancora classico (il che è sempre possibile), \mathcal{U}_{12} sarà funzione delle coordinate dei centri di massa delle molecole e di certe coordinate angolari che ne determinano l'orientazione nello spazio; in più ciascun dV_n sarà ora il prodotto dei differenziali delle suddette coordinate. Ma le coordinate di rotazione si possono sempre scegliere tali che l'integrale $\int dV_n$ resti come prima uguale al volume V occupato dal gas. Infatti, l'integrazione sulle coordinate del centro di massa dà questo volume, mentre l'integrazione sugli angoli dà una certa costante; si può pensare allora di normalizzare gli angoli, in modo tale che questa costante sia uguale ad uno.

Pertanto tutte le formule ricavate in questo paragrafo conservano la stessa forma anche per i gas poliatomici, con la sola differenza che nell'espressione (8.6) per $B(T)$ il differenziale dV è ora il prodotto dei differenziali delle coordinate che determinano la distanza relativa tra due molecole e la loro orientazione relativa.

È opportuno sottolineare che le espressioni ricavate hanno senso solo se l'integrale presente nell'espressione di $B(T)$ converge; ciò significa che è indispensabile che l'espressione integranda decresca più rapidamente che non $1/r$ con la distanza. Allora, passando in coordinate sferiche ed estendendo l'integrale a tutto lo spazio, abbiamo che

$$B(T) = 2\pi \int_0^\infty r^2 \left(1 - e^{-\frac{u_{12}(r)}{T}} \right) dr \approx \frac{2\pi}{T} \int_0^\infty r^2 \mathcal{U}_{12}(r) dr,$$

dove l'approssimazione è valida per $r \gg 1$ (grandi distanze). Quindi, affinché l'integrale converga, è necessario che il potenziale di interazione tra le molecole sia del tipo

$$\mathcal{U}_{12}(r) \propto \frac{1}{r^{3+x}}, \quad \forall x > 0. \quad (8.8)$$

Se questa condizione non è soddisfatta², il gas composto di particelle identiche non può esistere come corpo omogeneo. In questo caso, ogni porzione della sostanza sarà soggetta a forze molto grandi provenienti dalle parti lontane del gas, il che ha per effetto la rottura dell'omogeneità.

¹Lo jacobiano della trasformazione $(q_1, q_2) \rightarrow (q_{CM}, q)$ è $J(q_{CM}, q) = 1$.

²Per tutti i gas monoatomici o molecolari la (8.8) è sempre soddisfatta: le forze di interazione tra gli atomi elettricamente neutri o tra le molecole (comprese quelle dipolari), una volta presa la media sulle mutue orientazioni delle particelle, decrescono alle grandi distanze secondo la legge $\mathcal{U}_{12} \propto 1/r^6$.

8.2 Sviluppo in serie di potenze della densità

L'equazione di stato (8.7) rappresenta di fatto i primi due termini dello sviluppo della pressione in serie di potenze della densità N/V :

$$P = \frac{NT}{V} \left[1 + \frac{N}{V} B(T) + \frac{N^2}{V^2} C(T) + \dots \right]. \quad (8.9)$$

Il termine di ordine zero corrisponde al caso di un gas perfetto; al primo ordine troviamo il contributo legato alla presenza di interazione a coppie tra le molecole (collisioni binarie), mentre ai termini successivi corrispondono le interazioni tra tre, quattro, ecc. molecole.

Il problema si riduce quindi alla determinazione dei coefficienti $B(T)$, $C(T)$, ... dello sviluppo (8.9), che prendono il nome di secondo, terzo, ... *coefficienti del viriale*. Per determinarli conviene partire dall'espressione generale $\Omega = -T \ln \mathcal{Z}$ (vedi (6.33)), adoperando per la funzione di partizione grancanonica la definizione quasi-classica (6.39). Allora, nel caso semplice di un gas monoatomico di N particelle identiche, abbiamo

$$e^{-\frac{\Omega}{T}} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} e^{\frac{\mu N}{T}} \int e^{-\frac{E_N(p,q)}{T}} d\Gamma_N, \quad (8.10)$$

dove $N!$ è la correzione necessaria per estendere l'integrale a tutto lo spazio delle fasi (vedi §6.2). In accordo con la (8.1), la forma di E dipende dal numero N di particelle interagenti: per $N = 0$ sarà $E_0(p, q) \equiv 0$; per $N = 1$, si ha semplicemente l'energia cinetica di un atomo $E_1(p, q) = p^2/2m$; per $N = 2$, la somma di un contributo cinetico ed uno di mutua interazione $E_2(p, q) = \frac{1}{2m}(p_1^2 + p_2^2) + \mathcal{U}_{12}$; analogamente per $N = 3$, per cui sarà $E_3(p, q) = \frac{1}{2m}(p_1^2 + p_2^2 + p_3^2) + \mathcal{U}_{123}$; ecc. Sostituendo nella (8.10), otteniamo

$$\Omega = -T \ln \left\{ 1 + \xi V + \frac{\xi^2}{2!} \iint e^{-\frac{\mathcal{U}_{12}}{T}} dV_1 dV_2 + \frac{\xi^3}{3!} \iiint e^{-\frac{\mathcal{U}_{123}}{T}} dV_1 dV_2 dV_3 + \dots \right\},$$

$$\xi \equiv \frac{e^{\frac{\mu}{T}}}{(2\pi\hbar)^3} \int e^{-\frac{p^2}{2m}} d^3 p = e^{\frac{\mu}{T}} \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2}. \quad (8.11)$$

Ma ciascuna delle \mathcal{U}_{12} , \mathcal{U}_{123} , ... è funzione solo delle mutue distanze tra gli atomi; quindi, passando alle coordinate relative (per esempio, rispetto al primo atomo), possiamo diminuire la molteplicità degli integrali, ottenendo il fattore supplementare V :

$$\Omega = -T \ln \left\{ 1 + \xi V + \frac{\xi^2 V}{2!} \int e^{-\frac{\mathcal{U}_{12}}{T}} dV_2 + \frac{\xi^2 V}{3!} \int e^{-\frac{\mathcal{U}_{123}}{T}} dV_2 dV_3 + \dots \right\}.$$

Allora, tenendo presente che $\ln(1+x) \approx x$ per $x \ll 1$ e che $\Omega = -PV$, si ha

$$P = T \sum_{n=1}^{\infty} \frac{J_n}{n!} \xi^n, \quad (8.12)$$

$$J_1 = 1, \quad J_2 = \int \left(e^{-\frac{\mathcal{U}_{12}}{T}} - 1 \right) dV_2, \quad J_3 = \iiint \left[e^{-\frac{1}{T}(\mathcal{U}_{123} - \mathcal{U}_{12} - \mathcal{U}_{13} - \mathcal{U}_{23})} + 2 \right] dV_2 dV_3,$$

ecc. Gli integrali J_n sono costruiti secondo una legge evidente: l'espressione integranda in J_n è sensibilmente diversa da zero solo se gli n atomi sono vicini gli uni agli altri, cioè se gli n atomi entrano in collisione. Infine, tornando ad Ω nella formula (8.12) e considerando che $N = -(\partial\Omega/\partial\mu)_{T,V}$ e che, in accordo con la definizione (8.11), $\partial\xi^n/\partial\mu = n\xi^n/T$, otteniamo

$$N = V \sum_{n=1}^{\infty} \frac{J_n}{(n-1)!} \xi^n. \quad (8.13)$$

Le due equazioni (8.12) ed (8.13) determinano in forma parametrica (con parametro ξ) la relazione tra P , V e T . Eliminando da esse ξ , si può ottenere l'equazione di stato nella forma della

serie (8.9) contenente un numero qualunque di termini. Per esempio, in prima approssimazione $P = T\xi$ ed $N = V\xi$, da cui $PV = NT$, che è l'equazione di stato di un gas perfetto. In seconda approssimazione, invece, troviamo

$$P = T\xi \left(1 + \frac{J_2}{2}\xi \right), \quad N = V\xi (1 + J_2\xi);$$

eliminando da queste uguaglianze ξ (con la stessa approssimazione), ricaviamo la (8.7):

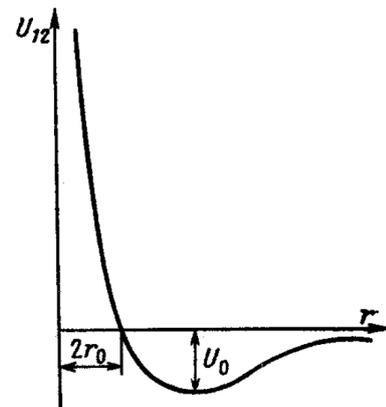
$$P = \frac{NT}{V} - \frac{N^2T}{2V^2}J_2.$$

8.3 Formula di Van der Waals

Nei gas l'interazione tra le molecole è molto debole. All'aumentare di essa, la densità del gas aumenta ed esso condensa, trasformandosi in un liquido. In quest'ultimo l'interazione tra le molecole è grande, e le proprietà di questa interazione (come le proprietà del liquido stesso) dipendono fortemente dal tipo di liquido. Per questo motivo non è possibile formulare regole generali che ne descrivano quantitativamente le proprietà.

Tuttavia si può trovare una certa *formula di interpolazione* che descriva qualitativamente il passaggio dallo stato gassoso allo stato liquido. Come è ovvio, questa formula deve fornire dei risultati esatti nei due casi limite: per gas sufficientemente rarefatti deve essere coerente con le espressioni ottenute per i gas perfetti, mentre per densità alte, deve tener conto della compressibilità limitata della materia.

Per ricavare tale formula studiamo in dettaglio la deviazione di un gas dallo stato perfetto alle alte temperature. Secondo la (8.7), ciò si traduce nell'analisi della forma assunta dal primo coefficiente del viriale alle alte temperature. Pertanto, come nei paragrafi precedenti, consideriamo per semplicità il caso di un gas monoatomico (tutte le espressioni saranno ugualmente applicabili ai gas poliatomici). Per i gas monoatomici la funzione $\mathcal{U}_{12}(r)$ ha la forma rappresentata in figura. Alle piccole distanze \mathcal{U}_{12} cresce al diminuire della distanza, il che corrisponde alle forze di repulsione tra gli atomi, mentre, a partire pressappoco dal punto in cui interseca l'asse delle ascisse, va bruscamente in alto, diventando ben presto estremamente grande, corrispondentemente alla mutua «non penetrabilità» degli atomi (per questo motivo la distanza r_0 è detta talvolta raggio dell'atomo). Alle grandi distanze \mathcal{U}_{12} aumenta lentamente, tendendo asintoticamente a zero, in accordo con la mutua attrazione tra gli atomi. Il punto di minimo di \mathcal{U}_{12} corrisponde ad un certo equilibrio stabile e quindi il valore assoluto dell'energia in questo punto (U_0) in generale non è grande.



L'utilità della conoscenza dell'andamento di \mathcal{U}_{12} sta nel fatto che ci permette di determinare la forma dei primi termini dello sviluppo di $B(T)$ in serie di potenze dell'inverso della temperatura; essendo interessati alle alte temperature, possiamo supporre

$$T \gg U_0. \quad (8.14)$$

Poiché \mathcal{U}_{12} è funzione della sola distanza r tra gli atomi, passiamo nell'integrale della (8.7) in coordinate sferiche; quindi, dividendo la regione di integrazione in due parti, scriviamo

$$B(T) = 2\pi \int_0^{2r_0} \left(1 - e^{-\frac{\mathcal{U}_{12}(r)}{T}} \right) r^2 dr + 2\pi \int_{2r_0}^{\infty} \left(1 - e^{-\frac{\mathcal{U}_{12}(r)}{T}} \right) r^2 dr.$$

Abbiamo visto però che per valori di r compresi tra 0 e $2r_0$ l'energia di interazione è in generale molto grande. Pertanto, restando valida la condizione (8.14), possiamo assumere $\mathcal{U}_{12}/T \gg 1$ e quindi trascurare il termine esponenziale. Allora, assumendo per un gas monoatomico r_0

come raggio dell'atomo, dall'integrazione del primo termine di $B(T)$ si ottiene $\frac{16}{3}\pi r_0^3$ che corrisponde al quadruplo del volume dell'atomo stesso. Nel secondo integrale, invece, si ha ovunque $|\mathcal{U}_{12}|/T \leq |\mathcal{U}_0|/T \ll 1$; perciò sviluppando l'esponenziale ed arrestandosi al primo ordine, troviamo $\frac{2\pi}{T} \int_{2r_0}^{\infty} |\mathcal{U}_{12}(r)|r^2 dr$. Dunque, chiamiamo

$$b \equiv \frac{16}{3}\pi r_0^3, \quad a \equiv -2\pi \int_{2r_0}^{\infty} |\mathcal{U}_{12}(r)|r^2 dr,$$

b ed a costanti positive. Evidentemente b è una grandezza che misura quattro volte il volume occupato dalle singole molecole, mentre a tiene conto del potenziale medio di interazione tra le stesse. In questo modo, l'espressione per $B(T)$ alle alte temperature è

$$B(T) = b - \frac{a}{T}, \quad (8.15)$$

dalla quale, sostituendo nella (8.6), troviamo l'energia libera di Hellmoltz del gas

$$F = F_{\text{id}} + \frac{TN^2}{V} \left(b - \frac{a}{T} \right). \quad (8.16)$$

La formula di interpolazione richiesta può essere ricavata dalla precedente, che di per sé non soddisfa alle condizioni necessarie in quanto non tiene conto della compressibilità limitata della materia. Sostituendo nella (8.16) l'espressione (7.23) per F_{id} , otteniamo

$$F = Nf(T) - NT \ln \frac{e}{N} - NT \left(\ln V - \frac{Nb}{V} \right) - \frac{N^2a}{V}. \quad (8.17)$$

Ricordiamo che nel ricavare la (8.6) avevamo supposto che il gas fosse sufficientemente rarefatto (tale comunque da non potersi considerare perfetto) e che la sua quantità fosse relativamente piccola (così da poter trascurare le collisioni superiori a quelle binarie). In particolare, quest'ultima condizione è ugualmente soddisfatta se si richiede che le mutue distanze tra le molecole siano di gran lunga maggiori delle loro dimensioni. Quindi si può dire che il volume V del gas è in ogni caso notevolmente maggiore di Nb . Perciò

$$\ln(V - Nb) = \ln V + \ln \left(1 - \frac{Nb}{V} \right) \approx \ln V - \frac{Nb}{V}.$$

Di conseguenza si può scrivere la (8.17) nella forma

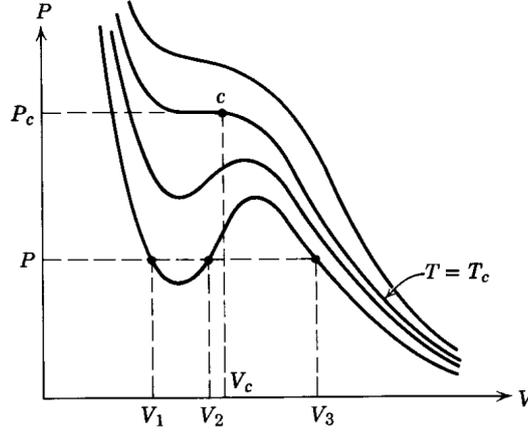
$$F = F_{\text{id}} - NT \ln \left(1 - \frac{Nb}{V} \right) - \frac{N^2a}{V}. \quad (8.18)$$

Scritta così, la (8.18) soddisfa le condizioni richieste: infatti, per V grandi essa si trasforma nella formula che dà l'energia libera di un gas perfetto, mentre per V piccoli rivela che il gas non può indefinitamente comprimersi (per $V < Nb$ l'argomento del logaritmo diventa negativo). Nota l'energia libera, si può determinare la pressione del gas come $P = -(\partial F/\partial V)_{T,N}$

$$\left(P + \frac{N^2a}{V^2} \right) (V - Nb) = NT. \quad (8.19)$$

Questa è l'equazione di stato di interpolazione richiesta di un gas reale, detta **equazione di Van der Waals**. Essa è, ovviamente, una delle numerose formule di interpolazione possibili che soddisfano alle condizioni poste, e non esiste alcun motivo fisico per preferire una alle altre. La formula di Van der Waals è solo la più semplice e pratica³.

³Nell'applicazione di questa formula i valori delle costanti a e b si devono scegliere in modo tale da ottenere un miglior accordo con l'esperienza. In questo caso, non si può considerare V come il quadruplo del volume della molecola, anche se si tratta di un gas monoatomico.



In figura sono rappresentate alcune isoterme corrispondenti all'equazione di Van der Waals. Esiste una temperatura T_c , detta temperatura critica, alla quale la "gobba" nelle isoterme scompare. Il punto di flesso c è detto *punto critico*. La sua pressione P_c , il volume V_c e la temperatura T_c possono essere espressi in termini di a e b nel modo seguente. A T e P assegnati, l'equazione (8.19) ha generalmente tre possibili soluzioni in V (ad esempio, i valori V_1 , V_2 , V_3 mostrati in figura). Al crescere di T queste soluzioni si avvicinano e per $T = T_c$ si sovrappongono in V_c . Pertanto, in un intorno del punto critico, l'equazione di stato deve potersi leggere come

$$(V - V_c)^3 = 0, \quad \text{ovvero} \quad V^3 - 3V_c V^2 + 3V_c^2 V - V_c^3 = 0.$$

Questa equazione va confrontata con la (8.19) quando in essa si pone $T = T_c$ e $P = P_c$:

$$\left(P_c + \frac{N^2 a}{V^2}\right)(V - Nb) = NT_c \quad \Rightarrow \quad V^3 - N\left(b + \frac{T_c}{P_c}\right)V^2 + \frac{N^2 a}{P_c}V - \frac{N^3 ab}{P_c} = 0.$$

Dal confronto emerge un sistema di tre equazioni nelle incognite P_c , T_c e V_c :

$$\begin{cases} 3V_c = Nb + \frac{NT_c}{P_c} \\ 3V_c^2 = \frac{N^2 a}{P_c} \\ V_c^3 = \frac{N^3 ab}{P_c} \end{cases} \quad \Rightarrow \quad \begin{cases} V_c = 3Nb \\ P_c = \frac{a}{27b^2} \\ T_c = \frac{8a}{27b} \end{cases} \quad (8.20)$$

Inoltre, dalla (8.19) troviamo le espressioni per entropia ed energia totale di un gas reale

$$S = S_{\text{id}} + N \ln \left(1 - \frac{Nb}{V}\right), \quad E = E_{\text{id}} - \frac{N^2 a}{V}, \quad (8.21)$$

rispettivamente. Di qui si vede che il calore specifico $C_v = (\partial E / \partial T)_V$ di un gas di Van der Waals coincide con il calore specifico di un gas perfetto; esso dipende unicamente dalla temperatura ed in particolare può essere costante. Il calore specifico C_p , invece, dipende non solo dalla temperatura, ma anche dal volume e perciò non può essere costante.

Capitolo 9

Distribuzioni di Fermi e di Bose

9.1 Distribuzione di Fermi–Dirac

Nel §7.10 abbiamo sollevato una questione di rilevante importanza: se la temperatura di un gas perfetto (per densità fissata) è sufficientemente bassa, la statistica di Boltzmann diventa inapplicabile. Percorrendo a ritroso i ragionamenti effettuati, ritroviamo nella condizione $\langle n_k \rangle \ll 1$ il motivo di tale limite. Pertanto, diventa necessario costruire una nuova statistica nella quale i numeri medi di occupazione dei diversi stati quantistici delle particelle non si suppongono piccoli.

Consideriamo quindi un gas ed interpretiamolo come un sistema composto da N particelle identiche. Dalla meccanica quantistica sappiamo che le proprietà di tale sistema dipendono dal tipo di funzione d'onda che lo descrive: esse possono essere simmetriche o antisimmetriche rispetto agli scambi di una coppia di particelle qualsiasi. Chiariamo il concetto con un esempio. Prendiamo un sistema composto da due particelle identiche ed identifichiamo queste ultime con le «etichette» ξ_1 e ξ_2 , cioè con gli insiemi dei rispettivi numeri quantici; sia quindi $\psi(\xi_1, \xi_2)$ la funzione d'onda rappresentante lo stato iniziale del sistema composto. Scambiando le due particelle, il sistema passa allo stato $\psi(\xi_2, \xi_1) = \alpha\psi(\xi_1, \xi_2)$ (essendo le particelle uguali) ed attraverso un ulteriore scambio, si ottiene che $\psi(\xi_1, \xi_2) = \alpha^2\psi(\xi_1, \xi_2)$, da cui $\alpha = \pm 1$. Allora possiamo affermare che: se $\alpha = 1$, la funzione d'onda descrivente il sistema è simmetrica rispetto agli scambi delle coppie di particelle che lo compongono e queste prendono il nome di *bosoni* (particelle a spin intero); se invece $\alpha = -1$, la funzione d'onda descrivente il sistema è antisimmetrica e le particelle che lo compongono vengono chiamate *fermioni* (particelle a spin semintero).

Per un sistema composto da fermioni è valido il *principio di esclusione di Pauli*: in ogni stato quantistico può trovarsi contemporaneamente non più di una particella¹. La statistica basata su questo principio prende il nome di *statistica di Fermi–Dirac*².

Proprio come abbiamo già osservato nel §7.1, il fatto di avere al più una particella in ciascuno stato permette di trascurare non solo le forze di interazione diretta, ma anche le mutua influenza quantomeccanica indiretta (dovuta al principio stesso); ciò consente di introdurre anche in tale contesto il concetto di numero di occupazione n_k . Allora, considerando che le particelle del gas sono isolate (pur non essendo a loro volta corpi rigorosamente macroscopici), possiamo applicare nuovamente la distribuzione grancanonica e, secondo la medesima notazione adoperata nel §7.1, scrivere l'espressione per il potenziale termodinamico Ω_k come

$$\Omega_k = -T \ln \sum_{n_k} \left(e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{T}} \right)^{n_k}, \quad (9.1)$$

ottenuta tenendo conto della formula generale (6.33). Ma, secondo il principio di Pauli, n_k può assumere solo i valori 0 ed 1 e quindi, in luogo della (9.1), scriviamo

$$\Omega_k = -T \ln \left(1 + e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{T}} \right).$$

Poiché il numero medio di particelle del sistema (inteso in senso termodinamico) è pari alla derivata del potenziale Ω rispetto al potenziale chimico μ presa con segno opposto³, il numero

¹Il principio discende immediatamente dalle osservazioni fatte in precedenza. Infatti se per due fermioni risultasse $\xi_1 = \xi_2$, cioè se i due fermioni si trovassero nello stesso stato quantistico, si avrebbe $\psi(\xi_1, \xi_1) = -\psi(\xi_1, \xi_1)$, da cui $\psi(\xi_1, \xi_1) = 0$. Dunque ne deduciamo che *un sistema di elettroni deve essere descritto da una funzione d'onda antisimmetrica*. È questa la “versione forte” del principio di esclusione di Pauli.

²Ricavata da *E. Fermi* per l'elettrone (1926), estesa lo stesso anno da *P.A.M. Dirac* a particelle a spin semintero.

³Infatti $G = \mu N$ e $dF = -S dT - P dV + \mu dN$; perciò, essendo $\Omega = F - G$, in forma differenziale si ricava $d\Omega = -S dT - P dV - N d\mu$, dalla quale è $\langle N \rangle = -(\partial\Omega/\partial\mu)_{T,V}$, con $\langle N \rangle = N$ in senso termodinamico.

medio di particelle nel k -esimo stato è dato dall'espressione

$$\langle n_k \rangle = - \left(\frac{\partial \Omega_k}{\partial \mu} \right)_{T,V} = \frac{e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{T}}}{1 + e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{T}}},$$

che, riordinata, fornisce la funzione di distribuzione

$$\langle n_k \rangle = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_k - \mu}{T}} + 1}. \quad (9.2)$$

Quella ricavata prende il nome di **distribuzione di Fermi-Dirac** ed i gas a cui essa si applica vengono brevemente chiamati *gas di Fermi*. La fondamentale caratteristica di tale statistica è che tutti i numeri $\langle n_k \rangle \leq 1$ (contrariamente alla statistica di Boltzmann).

Come è ovvio, la distribuzione di Fermi-Dirac è normalizzata dalla condizione

$$\sum_k \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_k - \mu}{T}} + 1} = N, \quad (9.3)$$

dove N è il numero totale di particelle nel gas e k l'insieme di tutti gli stati quantistici.

In conclusione, vediamo come calcolare il potenziale Ω di tutto il gas. Partiamo dall'espressione generale (6.33) e consideriamo che $E_{nN} = \sum_k n_k \varepsilon_k$ ed $N = \sum_k n_k$, quindi sostituiamo in luogo delle somme su N ed n , quelle su n_k e k . In questo modo otteniamo:

$$\Omega = -T \ln \sum_{n_k} e^{\frac{1}{T} \sum_k (\mu - \varepsilon_k) n_k} = -T \ln \sum_{n_k} \prod_k \left(e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{T}} \right)^{n_k} = \sum_k \Omega_k.$$

Perciò, sommando i potenziali Ω_k di ciascuno stato, ricaviamo per Ω l'espressione

$$\Omega = -T \sum_k \ln \left(1 + e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{T}} \right). \quad (9.4)$$

9.2 Distribuzione di Bose-Einstein

Con la statistica di Fermi-Dirac abbiamo risposto all'esigenza della costruzione di una statistica descrivente un gas composto da fermioni. Resta pertanto da studiare una statistica alla quale obbedisca un gas composto da bosoni, ovvero da particelle a spin intero. Una simile statistica si chiama **statistica di Bose-Einstein**⁴.

In questo caso, dal momento che le funzioni d'onda descriventi le particelle sono simmetriche, non vale più il principio di esclusione di Pauli e quindi non c'è limite superiore ai valori che possono assumere i numeri di occupazione degli stati quantistici. Procedendo come nel paragrafo precedente, possiamo scrivere il potenziale Ω_k del k -esimo stato quantistico attraverso l'espressione (9.1), dove però dobbiamo considerare che gli n_k possono assumere valori arbitrari:

$$\Omega_k = -T \ln \sum_{n_k=0}^{\infty} \left(e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{T}} \right)^{n_k}. \quad (9.5)$$

La progressione geometrica che qui figura è convergente se e solo se $e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{T}} < 1 \forall \varepsilon_k$; perché tale condizione risulti verificata per tutte le ε_k (anche per $\varepsilon_k = 0$), dovrà necessariamente essere

$$\mu < 0. \quad (9.6)$$

Allora possiamo concludere che per un gas di Bose, il potenziale chimico sarà sempre negativo⁵. In questo modo la serie della (9.5) converge e quindi potremo scrivere che

$$\Omega_k = T \ln \left(1 - e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{T}} \right). \quad (9.7)$$

⁴Introdotta da *Bose* per i quanti luminosi nel 1924 e successivamente generalizzata da *A. Einstein*.

⁵A questo proposito ricordiamo che per un gas di Boltzmann il potenziale chimico assume sempre valori negativi (grandi in modulo), mentre per un gas di Fermi μ può essere sia positivo che negativo.

Procedendo come in precedenza, calcoliamo $\langle n_k \rangle = -(\partial\Omega_k/\partial\mu)_{T,V}$; si ottiene che

$$\langle n_k \rangle = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_k - \mu}{T}} - 1}. \quad (9.8)$$

Questa prende il nome di **distribuzione di Bose-Einstein** ed i gas che le obbediscono vengono brevemente chiamati *gas di Bose*. Come è evidente, contrariamente a quelle di Fermi-Dirac e di Boltzmann, la statistica di Bose-Einstein si distingue per l'assenza di un limite superiore ai possibili valori assunti da $\langle n_k \rangle$.

Chiaramente anche in questo caso la (9.8) verifica la condizione di normalizzazione

$$\sum_k \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_k - \mu}{T}} - 1} = N, \quad (9.9)$$

ed il potenziale Ω di tutto il gas è ottenuto come somma dei Ω_k su tutti i possibili stati

$$\Omega = T \sum_k \ln \left(1 - e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{T}} \right). \quad (9.10)$$

È opportuno fare la seguente osservazione. Entrambe le distribuzioni ricavate rispondono all'esigenza da cui siamo partiti: costruire una nuova statistica fondata sulla richiesta che i valori medi dei numeri di occupazione non fossero supposti piccoli. Prescindendo dall'eleganza delle espressioni (9.2) e (9.8), è semplice vedere come entrambe, per $e^{(\mu - \varepsilon_k)/T} \ll 1$ (richiesta che corrisponde alla condizione (7.1) per la statistica di Boltzmann), ricadano nell'espressione (7.3). In altre parole, *la statistica di Boltzmann rappresenta il limite (per alte temperature) delle statistiche di Fermi-Dirac e di Bose-Einstein*⁶.

9.3 Gas di Fermi e di Bose di particelle elementari

Preliminarmente osserviamo che tutte le formule che saranno ricavate in questo paragrafo hanno una forma del tutto analoga per ambedue le statistiche di Fermi e di Bose e si distinguono per il solo segno. D'ora in avanti il segno superiore corrisponde sempre alla statistica di Fermi e quello inferiore alla statistica di Bose.

Fatte queste premesse, consideriamo un gas composto da particelle elementari o da particelle che in date condizioni si possono assumere come elementari (ad esempio un gas di elettroni liberi in un conduttore). L'energia di ciascuna particella si riduce all'energia cinetica del suo moto traslatorio che è sempre quasi-classico: pertanto abbiamo

$$\varepsilon = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2).$$

Come al solito, passiamo alla distribuzione nello spazio delle fasi della particella. In questo caso bisogna però tener presente che per un dato valore dell'impulso, lo stato della particella è determinato anche dalla direzione del suo spin. Pertanto il numero dN di particelle nell'elemento $d p_x d p_y d p_z d V$ dello spazio delle fasi, si ottiene moltiplicando le distribuzioni (9.2) o (9.8) per

$$g_s d\tau = g_s \frac{d p_x d p_y d p_z d V}{(2\pi\hbar)^3},$$

dove g_s è il grado di degenerazione associato allo spin s della particella. In altre parole, si trova

$$dN = \frac{g_s d\tau}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{T}} \pm 1}. \quad (9.11)$$

Integrando in dV (il che si riduce alla sostituzione di dV con il volume totale V del gas), otteniamo la distribuzione secondo le componenti dell'impulso. Passando in coordinate sferiche nello

⁶Detto un po' rozzamente, ciò significa che a temperature alte non v'è distinzione tra bosoni e fermioni.

spazio degli impulsi ed integrando sugli angoli, troviamo la distribuzione del modulo dell'impulso

$$dN_p = \frac{4\pi g_s V}{(2\pi\hbar)^3} \frac{p^2 dp}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{T}} \pm 1} \quad (9.12)$$

(dove $\varepsilon = p^2/2m$), o la distribuzione dell'energia

$$dN_\varepsilon = \frac{g_s V m^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3 \sqrt{2}} \frac{\sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{T}} \pm 1}. \quad (9.13)$$

Le formule ricavate sostituiscono la distribuzione classica di Maxwell.

Integrando la (9.13) in $d\varepsilon$, possiamo ricavare l'energia totale del gas

$$E = \int_0^\infty \varepsilon dN_\varepsilon = \frac{g_s V m^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3 \sqrt{2}} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{T}} \pm 1}, \quad (9.14)$$

oppure il numero totale di particelle in esso contenute

$$N = \frac{g_s V m^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3 \sqrt{2}} \int_0^\infty \frac{\sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{T}} \pm 1}. \quad (9.15)$$

Passando allo stesso modo dalla somma all'integrazione nelle formule (9.4) e (9.10), otteniamo per il potenziale Ω la seguente espressione:

$$\Omega = \mp \frac{T g_s V m^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3 \sqrt{2}} \int_0^\infty \sqrt{\varepsilon} \ln \left(1 \pm e^{\frac{\mu-\varepsilon}{T}} \right) d\varepsilon.$$

Da qui, integrando per parti e tenendo conto dello sviluppo del logaritmo, troviamo

$$\Omega = -\frac{2}{3} \frac{g_s V m^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3 \sqrt{2}} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{T}} \pm 1}, \quad (9.16)$$

la quale coincide a meno del fattore $-2/3$ con l'espressione (9.14) per l'energia totale del gas. Allora, ricordando che $\Omega = F - G = -PV$, ricaviamo la relazione

$$PV = \frac{2}{3} E. \quad (9.17)$$

Questa espressione generale è valida sia per bosoni che per fermioni. Inoltre, essendo esatta, deve essere verificata anche nel caso limite di un gas di Boltzmann; infatti, sostituendovi il valore di Boltzmann $E = 3NT/2$, otteniamo l'equazione di Clapeyron.

Ora, introduciamo la nuova variabile $z = \varepsilon/T$ e riscriviamo la (9.15) nella forma

$$\frac{N}{V} = \frac{g_s (mT)^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3 \sqrt{2}} \int_0^\infty \frac{\sqrt{z} dz}{e^{z-\frac{\mu}{T}} \pm 1}. \quad (9.18)$$

L'espressione ottenute definisce implicitamente il potenziale chimico μ del gas in funzione della temperatura T e della densità N/V . Inoltre, adoperando la stessa sostituzione di variabile, dalla formula (9.16) troviamo che

$$\Omega = -\frac{2}{3} \frac{g_s V m^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3 \sqrt{2}} T^{5/2} \int_0^\infty \frac{z^{3/2} dz}{e^{z-\frac{\mu}{T}} \pm 1} \quad \Longrightarrow \quad \Omega = -PV = VT^{5/2} f\left(\frac{\mu}{T}\right), \quad (9.19)$$

dove f è una funzione di una variabile indipendente, cioè Ω/V è una funzione omogenea di μ e T di ordine $5/2$. Quindi, poiché $d\Omega = -SdT - PdV - Nd\mu$, abbiamo che $S = -(\partial\Omega/\partial T)_{V,\mu}$ ed $N = -(\partial\Omega/\partial\mu)_{V,T}$, adoperando le quali ricaviamo che

$$S = VT^{3/2} \left[\frac{\mu}{T} f' \left(\frac{\mu}{T} \right) - \frac{5}{2} f \left(\frac{\mu}{T} \right) \right] \quad \Longrightarrow \quad \frac{S}{V} = T^{3/2} \zeta \left(\frac{\mu}{T} \right),$$

$$N = VT^{3/2} f' \left(\frac{\mu}{T} \right) \quad \Longrightarrow \quad \frac{N}{V} = T^{3/2} f' \left(\frac{\mu}{T} \right),$$

dove ζ è, come f , una funzione di una variabile indipendente⁷. Pertanto possiamo affermare che S/V ed N/V sono funzioni omogenee di μ e T di ordine $3/2$ ed il loro rapporto S/N è semplicemente una funzione omogenea di ordine zero:

$$\frac{S}{N} = \varphi \left(\frac{\mu}{T} \right).$$

Di qui si vede che, ad N fissato, per un processo adiabatico ($S = \text{costante}$), resta costante il rapporto μ/T ed allora, dalla precedente espressione per l'entropia si ottiene la formula

$$VT^{3/2} = \text{costante}; \quad (9.20)$$

inoltre dalla (9.19) segue che $-PV = VT^{5/2} f(\mu/T)$, da cui $P = -T^{5/2} f(\mu/T)$, cioè

$$PT^{-5/2} = \text{costante}. \quad (9.21)$$

Isolando T da una delle precedenti e sostituendone l'espressione nella restante, troviamo

$$PV^{5/3} = \text{costante}. \quad (9.22)$$

Queste uguaglianze coincidono con le equazioni dell'adiabatica di Poisson (7.38) e (7.39) per un gas monoatomico ordinario. Tuttavia gli esponenti delle potenze che qui figurano non sono più connessi al rapporto tra i calori specifici del gas.

L'espressione integrale (9.19) di Ω , riscritta come

$$P = \frac{\sqrt{2}}{3} \frac{g_s m^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} T^{\frac{5}{2}} \int_0^\infty \frac{z^{3/2} dz}{e^{z - \frac{\mu}{T}} \pm 1}, \quad (9.23)$$

e la formula (9.18), definiscono in forma parametrica (con parametro μ) l'equazione di stato del gas, ovvero il legame tra P , V e T . Nel caso limite di un gas di Boltzmann (cui corrisponde $e^{\mu/T} \ll 1$), da queste relazioni si ottiene, come doveva essere, l'equazione di Clapeyron. Mostriamo questo calcolando al tempo stesso anche il primo termine correttivo dello sviluppo nell'equazione di stato. Per $e^{\mu/T} \ll 1$, sviluppiamo l'espressione integranda nella (9.23) in serie di potenze di $e^{(\mu/T)-z}$ e, conservando i primi due termini dello sviluppo, otteniamo che

$$\int_0^\infty \frac{z^{3/2} dz}{e^{z - \frac{\mu}{T}} \pm 1} \approx \int_0^\infty z^{3/2} e^{\frac{\mu}{T} - z} (1 \mp e^{\frac{\mu}{T} - z}) dz = \frac{3}{4} \sqrt{\pi} e^{\frac{\mu}{T}} \left(1 \mp \frac{1}{2^{5/2}} e^{\frac{\mu}{T}} \right).$$

Sostituendo questa espressione nella (9.19), abbiamo

$$\Omega = -PV = -\frac{g_s V m^{3/2} T^{5/2}}{(2\pi\hbar^2)^{3/2}} e^{\frac{\mu}{T}} \left(1 \mp \frac{1}{2^{5/2}} e^{\frac{\mu}{T}} \right).$$

Conservando solo il primo termine, otteniamo esattamente il valore di Boltzmann del potenziale chimico per un gas monoatomico⁸. Il termine successivo dà la condizione richiesta, sicché

$$\Omega = \Omega_B \pm \frac{g_s V m^{3/2} T^{5/2}}{16\pi^{3/2} \hbar^3} e^{\frac{2\mu}{T}}, \quad (9.24)$$

⁷Se adoperando le espressioni per S ed N e la (9.19), calcoliamo l'energia come $E = TS + \mu N - PV$, otteniamo di nuovo la relazione (9.17).

⁸A partire dall'espressione (7.47), ponendo $\varepsilon_0 = 0$ (come generalmente si conviene) e $g_0 = g_s$ (molteplicità di degenerazione dello stato fondamentale), si ottiene

$$\mu = T \ln \left[\frac{1}{g_s} \frac{N}{V} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mT} \right)^{\frac{3}{2}} \right] = T \ln \left[\frac{1}{g_s} \frac{P}{T^{5/2}} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{m} \right)^{\frac{3}{2}} \right].$$

Nel caso particolare in cui $g_0 = 1$ (tutti i livelli fondamentali sono non degeneri), si ottiene la (7.79).

dove Ω_B è la formula di Boltzmann per il potenziale termodinamico Ω .

È possibile dimostrare che le piccole correzioni a tutti i potenziali termodinamici (esprese mediante le variabili corrispondenti) sono le stesse o, in altre parole, che

$$(\delta_E)_{S,V,N} = (\delta_F)_{T,V,N} = (\delta_G)_{T,P,N} = (\delta_W)_{S,P,N} = (\delta_\Omega)_{T,V,\mu}. \quad (9.25)$$

Questa proprietà prende il nome di *teorema delle piccole correzioni*. Pertanto, esprimendo la correzione a Ω mediante T e V (il che si può fare con la stessa approssimazione mediante le espressioni di Boltzmann in nota⁸), otteniamo la correzione all'energia libera

$$F = F_B \pm \frac{\pi^{3/2}}{2g_s} \frac{N^2 \hbar^3}{VT^{1/2} m^{3/2}}. \quad (9.26)$$

Infine, derivando rispetto al volume, otteniamo l'equazione di stato cercata

$$PV = NT \left[1 \pm \frac{\pi^{3/2}}{2g_s} \frac{N}{V} \left(\frac{\hbar^2}{mT} \right)^{3/2} \right]. \quad (9.27)$$

La condizione che il termine correttivo sia piccolo in questa formula coincide ovviamente con la condizione (7.80) di applicabilità della statistica di Boltzmann. Quindi, gli scostamenti delle proprietà di un gas perfetto dalle condizioni classiche, causati da un abbassamento della temperatura per una data densità (come si dice, per la comparsa di una sua *degenerazione*), implicano nella statistica di Fermi un aumento della pressione rispetto al suo valore in un gas ordinario; si può dire che gli effetti di scambio quantomeccanici conducono in questo caso alla comparsa di una certa repulsione efficace supplementare tra le particelle.

Nella statistica di Bose, invece, la grandezza della pressione del gas si scosta in senso opposto: verso una diminuzione rispetto al valore classico; si può dire che qui compare una certa attrazione efficace tra le particelle.

9.4 Gas elettronico degenere

Lo studio del comportamento di un gas di Fermi a temperature sufficientemente basse ha una grande importanza di principio; in particolare il caso di un gas elettronico rappresenta una delle più rilevanti applicazioni della statistica di Fermi. Ricordiamo che l'elettrone è un fermione dotato di spin $s = 1/2$ e che quindi la molteplicità di degenerazione su ciascun livello sarà $g_s = 2$.

Cominciamo dallo studio di un gas di Fermi *completamente degenere* (gas elettronico allo zero assoluto). In tal caso, gli elettroni saranno distribuiti nei diversi stati quantistici di modo che la configurazione energetica complessiva abbia il minimo valore possibile. Per via del principio di esclusione, ciascun elettrone occuperà uno stato a partire dal livello fondamentale (di energia zero) fino ad un'energia massima la cui grandezza è determinata dal numero di elettroni nel gas.

Tenendo conto della doppia degenerazione ($g_s = 2$) di spin dei livelli, il numero di stati quantistici $2d\tau$ coincide con il numero di elettroni che si muovono nel volume V con un impulso il cui modulo è compreso nell'intervallo $(p, p + dp)$, cioè

$$dN_p = 2 \frac{4\pi V p^2 dp}{(2\pi\hbar)^3} = V \frac{p^2 dp}{\pi^2 \hbar^3}. \quad (9.28)$$

Gli elettroni occupano tutti gli stati con impulsi da zero al valore di frontiera $p = p_F$; questo valore si chiama raggio della *sfera di Fermi* nello spazio degli impulsi. Quindi, il numero totale di elettroni del gas sarà

$$N = \frac{V}{\pi^2 \hbar^3} \int_0^{p_F} p^2 dp = \frac{V p_F^3}{3\pi^2 \hbar^3},$$

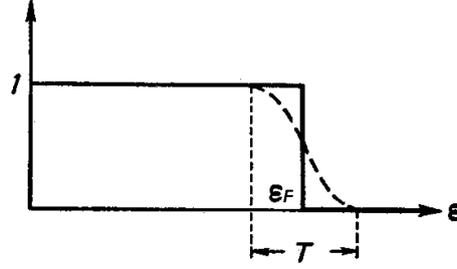
da cui otteniamo l'impulso di frontiera

$$p_F = \hbar (3\pi^2)^{1/3} \left(\frac{N}{V} \right)^{1/3} \quad (9.29)$$

e l'energia di frontiera (dato che si lavora in approssimazione quasi-classica)

$$\varepsilon_F = \frac{p_F^2}{2m} = (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{N}{V} \right)^{\frac{2}{3}}. \quad (9.30)$$

Questa energia ha un semplice significato termodinamico. In accordo con quanto detto, la



distribuzione di Fermi in stati quantistici (con determinati valori di p ed s)

$$\langle n_p \rangle = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{T}} + 1}, \quad (9.31)$$

nel limite per $T \rightarrow 0$ si trasforma in una funzione a gradino (linea continua in figura):

$$\lim_{T \rightarrow 0} \langle n_p \rangle = \begin{cases} 1 & \text{per } \varepsilon < \mu, \\ 0 & \text{per } \varepsilon > \mu. \end{cases}$$

Quindi è evidente che per $T = 0$ il potenziale chimico coincide con l'energia di frontiera

$$\mu = \varepsilon_F. \quad (9.32)$$

Per il calcolo dell'energia totale del gas è sufficiente moltiplicare il numero dN_p di elettroni aventi valori del modulo dell'impulso compresi nell'intervallo $(p, p + dp)$ per l'energia cinetica traslazionale di ciascuno di essi ($p^2/2m$) ed integrare su tutti gli impulsi:

$$E_0 = \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon dN_p = \frac{V}{2m\pi^2\hbar^3} \int_0^{p_F} p^4 dp = \frac{V p_F^5}{10m\pi^2\hbar^3};$$

da questa, sostituendo l'espressione (9.29) per l'impulso di frontiera, otteniamo

$$E_0 = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \frac{N\hbar^2}{m} \left(\frac{N}{V} \right)^{\frac{5}{3}}. \quad (9.33)$$

Allora, adoperando la formula generale (9.17), troviamo l'equazione di stato

$$P_0 = (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \frac{\hbar^2}{5m} \left(\frac{N}{V} \right)^{\frac{5}{3}}. \quad (9.34)$$

Quindi la pressione del gas di Fermi a $T = 0$ K è proporzionale alla potenza 5/3 della sua densità⁹.

Le formule ottenute (9.33), (9.34) sono applicabili approssimativamente anche a temperature sufficientemente vicine (per una data densità) allo zero assoluto. La condizione di loro applicabilità si può ricavare direttamente osservando la figura di sopra: lo *zona di espansione* ($\sim T$) deve

⁹Il fatto che P_0 ed E_0 siano diverse da zero ad una simile temperatura (a differenza di S_0 e di c_{v0} che invece sono nulle, in accordo col teorema di Nernst) è dovuto ai possibili valori che gli impulsi degli elettroni possono avere; in altre parole, per valori di p compresi tra $[0, p_F]$, gli elettroni si muovono (quindi hanno energia cinetica) ed urtano contro pareti (virtuali) producendo di conseguenza pressione.

essere sufficientemente più piccola della larghezza del gradino (ε_F). In altre parole, richiederemo che T sia piccola rispetto all'energia di frontiera ε_F

$$T \ll \frac{\hbar^2}{m} \left(\frac{N}{V} \right)^{\frac{2}{3}}. \quad (9.35)$$

Questa condizione, nota come “*condizione di degenerazione intensa*” del gas, è opposta alla condizione (7.80) di applicabilità della statistica di Boltzmann. Inoltre essa permette di associare all'energia di frontiera una temperatura $T_F \approx \frac{\varepsilon_F}{k}$, detta *temperatura di degenerazione*¹⁰.

Un gas elettronico degenere ha la particolarità di diventare tanto più perfetto quanto più grande è la sua densità. È facile convincersene nel seguente modo. Consideriamo un *plasma*, cioè un gas composto da elettroni e da un numero corrispondente di nuclei carichi positivamente che compensano la carica degli elettroni (un gas composto da soli elettroni sarebbe, evidentemente, instabile; non abbiamo parlato sopra di nuclei, poiché, essendo il gas supposto perfetto, la presenza di nuclei non incide sulle grandezze termodinamiche del gas elettronico). L'energia di interazione coulombiana tra gli elettroni ed i nuclei (riferita ad un elettrone) è dell'ordine di grandezza di Ze^2/a , dove Ze è la carica del nucleo ed $a \sim (N/V)^{1/3}$ la distanza media tra elettroni e nuclei. Perché il gas sia perfetto, questa energia dev'essere piccola rispetto all'energia cinetica degli elettroni, il cui ordine di grandezza coincide con l'energia di frontiera ε_F :

$$\frac{Ze^2}{a} \ll \varepsilon_F.$$

Sostituendo in questa le espressioni di a ed ε_F , otteniamo la condizione

$$\frac{N}{V} \gg \left(\frac{e^2 m}{\hbar^2} \right)^3 Z^3, \quad (9.36)$$

che si verifica tanto meglio quanto più grande è la densità del gas N/V .

9.4.1 Problemi

1. Determinare il numero di urti degli elettroni di un gas di Fermi allo zero assoluto contro l'unità di superficie della parete nell'unità di tempo.

Soluzione. Adoperiamo il medesimo ragionamento utilizzato nel §7.3 per ricavare il numero di molecole incidenti sull'unità di superficie nell'unità di tempo. Evidentemente, in accordo con la (9.28),

$$dN_v = \frac{2Vm^3}{(2\pi\hbar)^3} dv_x dv_y dv_z$$

rappresenta il numero di elettroni aventi velocità comprese negli intervalli $(v_i, v_i + dv_i)$, $i = x, y, z$. Allora il numero medio $d\nu_v$ di urti si ottiene moltiplicando la precedente per il volume di un cilindro di base unitaria ed altezza v_z :

$$d\nu_v = \frac{2Vm^3}{(2\pi\hbar)^3} v_z dv_x dv_y dv_z.$$

Passando in coordinate sferiche si ottiene un'espressione del tutto analoga alla (7.13)

$$d\nu_{v,\theta,\varphi} = \frac{2Vm^3}{(2\pi\hbar)^3} v^3 \cos\theta \sin\theta dv d\theta d\varphi,$$

dove $\theta \in [0, \frac{\pi}{2}]$ e $\varphi \in [0, 2\pi)$ sono gli angoli azimutale e polare rispettivamente; tenendo conto che $v \in [0, v_F]$, dove $v_F = p_F/m$ è la velocità di frontiera, abbiamo

$$\nu = \frac{2Vm^3}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^{v_F} v^3 dv \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin\theta \cos\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi = \frac{Vm^3 v_F^4}{16\pi^2 \hbar^3}.$$

¹⁰Nel caso di un gas di elettroni, ad esempio, abbiamo $m \sim 10^{-27}$ g ed $N/V \sim 10^{21}$ g/cm³; allora la temperatura di degenerazione di tale gas sarà $T_F \sim 10^3$ K. Da qui possiamo affermare che, per un simile gas, le espressioni (9.33) e (9.34) saranno al più valide per temperature dell'ordine della decina di kelvin.

Adoperando la formula (9.29) per l'impulso di frontiera, troviamo (in unità di volume)

$$\nu = \frac{3(3\pi^2)^{1/3}}{16} \frac{\hbar}{m} \left(\frac{N}{V} \right)^{\frac{4}{3}}.$$

9.4.2 Calore specifico di un gas elettronico degenere

Abbiamo visto che per temperature sufficientemente vicine allo zero assoluto (vedi nota¹⁰), le espressioni (9.33) e (9.34) descrivono ancora, con una certa approssimazione, lo stato del sistema. Tuttavia, per temperature relativamente basse¹¹ ($T \ll T_F$), tali relazioni non sono più adeguate e rappresentano i primi termini dello sviluppo asintotico delle grandezze corrispondenti in serie di potenze di T/T_F . Vogliamo determinare i termini successivi di questo sviluppo.

Consideriamo le espressioni (9.14) e (9.16) per un gas di Fermi: in entrambe figura un integrale della forma

$$I = \int_0^\infty \frac{f(\varepsilon) d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{T}} + 1},$$

dove $f(\varepsilon)$ è una certa funzione dell'energia (tale che l'integrale sia convergente). Adoperando il cambiamento di variabile $\varepsilon - \mu = Tz$, l'integrale precedente diventa

$$I = \int_{-\frac{\mu}{T}}^\infty \frac{f(\mu + Tz)}{e^z + 1} T dz = T \int_0^{\frac{\mu}{T}} \frac{f(\mu - Tz)}{e^{-z} + 1} dz + T \int_0^\infty \frac{f(\mu + Tz)}{e^z + 1} dz;$$

inoltre, scrivendo $\frac{1}{e^{-z}+1} = 1 - \frac{1}{e^z+1}$ nell'integrale al secondo membro, abbiamo che

$$I = T \int_0^{\frac{\mu}{T}} f(\mu - Tz) dz - T \int_0^{\frac{\mu}{T}} \frac{f(\mu - Tz) dz}{e^z + 1} + T \int_0^\infty \frac{f(\mu + Tz)}{e^z + 1} dz.$$

Poiché per temperature relativamente basse $\mu \approx \varepsilon_F$ (vedi (9.32)), possiamo scrivere che $\mu/T \gg 1$. Tenendone conto e considerando che il secondo integrale converge rapidamente, sostituiamo in quest'ultimo l'estremo superiore di integrazione con l'infinito. In questo modo, ritornando nel primo integrale alla variabile ε , troviamo

$$I = \int_0^\mu f(\varepsilon) d\varepsilon + T \int_0^\infty \frac{f(\mu + Tz) - f(\mu - Tz)}{e^z + 1} dz. \quad (9.37)$$

Sviluppiamo ora le funzioni $f(\mu \pm Tz)$ in serie di Taylor di potenze di z , di modo che

$$f(\mu + Tz) - f(\mu - Tz) = 2Tf'(\mu)z + \frac{1}{3}T^3f'''(\mu)z^3 + \mathcal{O}(z^5),$$

e sostituiamo il risultato ottenuto nell'espressione integranda della (9.37). Allora, trascurando i termini di ordine superiore al terzo ed integrando membro a membro, otteniamo

$$I \simeq \int_0^\mu f(\varepsilon) d\varepsilon + 2T^2f'(\mu) \int_0^\infty \frac{z dz}{e^z + 1} + \frac{1}{3}T^4f'''(\mu) \int_0^\infty \frac{z^3 dz}{e^z + 1}. \quad (9.38)$$

In accordo con le formule (D.3) e (D.4), possiamo calcolare i precedenti integrali come

$$\int_0^\infty \frac{z^{x-1} dz}{e^z + 1} = \Gamma(x)(1 - 2^{1-x})\zeta(x) \quad \Rightarrow \quad \int_0^\infty \frac{z dz}{e^z + 1} = \frac{\pi^2}{12}, \quad \int_0^\infty \frac{z^3 dz}{e^z + 1} = \frac{7\pi^4}{120}$$

(vedi (C.4) per i valori pari di zeta), di modo da ottenere finalmente per I la relazione

$$I = \int_0^\mu f(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6}T^2f'(\mu) + \frac{7\pi^4}{360}T^4f'''(\mu). \quad (9.39)$$

¹¹In accordo con quanto detto in nota¹⁰ per un gas elettronico, possiamo concludere che la condizione $T \ll T_F$ qui richiesta è soddisfatta per temperature relativamente superiori alla decina di kelvin.

Per lo studio che ci proponiamo saranno sufficienti i primi due termini di quest'ultima. Allora, ponendo nella (9.39) $f(\varepsilon) = \sqrt{\varepsilon}$ e sostituendo nella (9.18) il risultato ottenuto, troviamo il primo termine correttivo per la densità di volume di un gas elettronico alle basse temperature

$$\frac{N}{V} = \frac{\sqrt{2}m^{3/2}}{\pi^2\hbar^3} \left(\frac{2}{3}\mu^{3/2} + \frac{\pi^2}{12}T^2\mu^{-1/2} \right). \quad (9.40)$$

Da questa possiamo ricavare una prova ulteriore del fatto che il potenziale chimico di un gas elettronico completamente degenere coincide con l'energia di frontiera o, analogamente, che per temperature prossime allo zero assoluto $\lim_{T \rightarrow 0} \mu = \varepsilon_F$; infatti

$$\frac{N}{V} = \frac{\sqrt{2}m^{3/2}}{\pi^2\hbar^3} \frac{2}{3}\mu^{3/2} \quad \Longrightarrow \quad \mu = (3\pi^2)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{N}{V} \right)^{2/3}.$$

Ci chiediamo ora quale sia la correzione per basse temperature del potenziale chimico. Indichiamo con μ_0 il potenziale chimico di un gas elettronico completamente degenere o con degenerazione intensa: dalla precedente e dalla (9.40), per $T \ll \varepsilon_F$ si trova

$$\frac{N}{V} = \frac{\sqrt{2}m^{3/2}}{\pi^2\hbar^3} \left(\frac{2}{3}\mu^{3/2} + \frac{\pi^2}{12}T^2\mu^{-1/2} \right) = \frac{\sqrt{2}m^{3/2}}{\pi^2\hbar^3} \frac{2}{3}\varepsilon_F^{3/2} \quad \Longrightarrow \quad \mu^{3/2} + \frac{\pi^2}{8}T^2\mu^{-1/2} = \varepsilon_F^{3/2}.$$

Esprimendo con δ_μ la correzione cercata, abbiamo che $\mu = \mu_0 + \delta_\mu$ con $\delta_\mu \ll \mu_0$ e quindi

$$\begin{aligned} (\varepsilon_F + \delta_\mu)^{3/2} + \frac{\pi^2}{8}T^2(\varepsilon_F + \delta_\mu)^{-1/2} &= \varepsilon_F^{3/2}, \\ \left(\varepsilon_F^{3/2} + \frac{3}{2}\varepsilon_F^{1/2}\delta_\mu + \dots \right) + \frac{\pi^2}{8}T^2 \left(\varepsilon_F^{-1/2} - \frac{1}{2}\varepsilon_F^{-3/2}\delta_\mu + \dots \right) &= \varepsilon_F^{3/2}. \end{aligned}$$

Trascurando in quest'ultima gli infinitesimi di ordine superiore al secondo ed imponendo, laddove possibile, la condizione $T \ll \varepsilon_F$, otteniamo finalmente la relazione

$$\delta_\mu = -\frac{\pi^2 T^2}{12 \varepsilon_F} \quad \Longrightarrow \quad \mu = \varepsilon_F - \frac{\pi^2 T^2}{12 \varepsilon_F}. \quad (9.41)$$

Torniamo alla (9.39) e calcoliamo lo sviluppo del potenziale Ω . Per farlo poniamo $f(\varepsilon) = \varepsilon^{3/2}$ ed indichiamo con Ω_0 la grandezza Ω allo zero assoluto:

$$\Omega = \Omega_0 - VT^2 \frac{\sqrt{2}\mu m^{3/2}}{6\hbar^3}, \quad \Omega_0 = -\frac{4\sqrt{2}}{15} \frac{Vm^{3/2}}{\pi^2\hbar^3} \varepsilon_F^{5/2}. \quad (9.42)$$

Se consideriamo il secondo termine come piccola correzione ad Ω_0 , in virtù del teorema delle piccole correzioni (vedi (9.25)) avremo che $(\delta\Omega)_{T,V,\mu} = (\delta F)_{T,V,N}$; quindi, esprimendo nella (9.42) il potenziale chimico μ in funzione di V ed N secondo l' "approssimazione zero" (9.32), possiamo scrivere immediatamente l'espressione per l'energia libera di Hellmoltz

$$F = F_0 - \frac{\beta}{2} NT^2 \left(\frac{V}{N} \right)^{2/3}, \quad \beta \equiv \frac{m}{\hbar^2} \left(\frac{\pi}{3} \right)^{2/3}. \quad (9.43)$$

Da qui ricaviamo l'entropia ed il calore specifico¹² di un gas elettronico degenere

$$S = \beta NT \left(\frac{V}{N} \right)^{2/3}, \quad C = \beta NT \left(\frac{V}{N} \right)^{2/3}, \quad (9.44)$$

rispettivamente. Allora il calore specifico e l'entropia di un gas di Fermi degenere alle basse temperature sono proporzionali alla prima potenza della temperatura, per una data densità. Inoltre, poiché allo zero assoluto $F_0 = E_0$, per l'energia troviamo

$$E = E_0 + \frac{\beta}{2} NT^2 \left(\frac{V}{N} \right)^{2/3}. \quad (9.45)$$

¹²In generale S e C_{cond} coincidono ogni qual volta S è una funzione lineare in T . Inoltre il pedice p o v nell'espressione per il calore specifico è stato ommesso poiché in questa approssimazione $C_p = C_v$.

9.4.3 Gas elettronico relativistico degenere

L'energia media degli elettroni aumenta comprimendo il gas (cresce ε_F); quando essa diventa confrontabile con mc^2 , gli effetti relativistici sono essenziali. Studieremo qui un *gas elettronico ultrarelativistico completamente degenere*, ovvero nell'ipotesi che $\varepsilon_F \gg mc^2$.

Tale studio non riserva grosse sorprese: anche qui il numero di elettroni che si muovono nel volume V con un impulso il cui modulo è compreso tra p e $p + dp$ è dato dalla (9.28) ed è ancora possibile introdurre una sfera di Fermi ideale nello spazio degli impulsi di raggio $p = p_F$ per la quale l'impulso di frontiera sia espresso come nella (9.29).

I primi cambiamenti si hanno a partire dall'espressione per l'energia di frontiera (cioè il potenziale chimico del gas); infatti in relatività speciale l'energia della particella è legata al suo impulso secondo la relazione $\varepsilon = cp$ e quindi in luogo della (9.30) abbiamo

$$\varepsilon_F = (3\pi^2)^{1/3} \hbar c \left(\frac{N}{V} \right)^{1/3}. \quad (9.46)$$

Di qui, essendo $dN_\varepsilon = V \frac{\varepsilon^2 d\varepsilon}{\pi^2 (\hbar c)^3}$, otteniamo l'espressione per l'energia totale del gas

$$E_0 = \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon dN_\varepsilon = \frac{V \varepsilon_F^4}{4\pi^2 (\hbar c)^3} \quad \Longrightarrow \quad E_0 = \frac{3(3\pi^2)^{1/3}}{4} N \hbar c \left(\frac{N}{V} \right)^{1/3}. \quad (9.47)$$

Inoltre, poiché $P = -(\partial E / \partial V)_S$, ricaviamo per la pressione del gas la relazione

$$P_0 = \frac{(3\pi^2)^{1/3}}{4} \hbar c \left(\frac{N}{V} \right)^{4/3}, \quad (9.48)$$

la quale differisce dalla (9.47) per il fattore moltiplicativo $(3V)^{-1}$; pertanto

$$PV = \frac{E}{3}. \quad (9.49)$$

Questa formula è generale, nel senso che è vera per gas elettronico ultrarelativistico a qualsiasi temperatura. È facile convincersene utilizzando un ragionamento analogo a quello impiegato per dimostrare la (9.17). Infatti, per $\varepsilon = pc$ dalla formula (9.4) si ricava

$$\Omega = -\frac{TV}{\pi^2 (\hbar c)^3} \int_0^\infty \varepsilon^2 \ln \left(1 + e^{\frac{\mu - \varepsilon}{T}} \right) d\varepsilon,$$

da cui, integrando per parti, troviamo

$$\Omega = -\frac{V}{3\pi^2 (\hbar c)^3} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^3 d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{T}} + 1} = -\frac{E}{3}. \quad (9.50)$$

Inoltre, se introduciamo la variabile di integrazione $z = \varepsilon/T$, la precedente diventa

$$\Omega = -\frac{VT^4}{3\pi^2 (\hbar c)^3} \int_0^\infty \frac{z^3 dz}{e^{z - \frac{\mu}{T}} + 1} \quad \Longrightarrow \quad \Omega = VT^4 f \left(\frac{\mu}{T} \right). \quad (9.51)$$

Di qui, procedendo come nel §9.3, troviamo che in un processo adiabatico le variabili V , T e P per un gas ultrarelativistico di Fermi sono legate dalle relazioni

$$PV^{4/3} = \text{costante}, \quad VT^3 = \text{costante}, \quad \frac{T^4}{P} = \text{costante}, \quad (9.52)$$

le quali coincidono con l'equazione dell'adiabatica di Poisson con $\gamma = 4/3$; va sottolineato che anche qui (come per le (9.20), (9.21), (9.22)) γ non è il rapporto tra i calori specifici del gas.

Problemi

1. Determinare il calore specifico di un gas di Fermi ultrarelativistico.

Soluzione. Il ragionamento è lo stesso adoperato nel §9.4.2: determinare le correzioni alle «espressioni zero» per temperature relativamente basse. Considerando solo i primi due termini dello sviluppo (9.39), dalla (9.50) troviamo che

$$\Omega = \Omega_0 + \delta\Omega, \quad \Omega_0 = -\frac{1}{12} \frac{V}{\pi^2 (\hbar c)^3} \mu_0^4, \quad \delta\Omega \equiv -\frac{1}{6} \frac{VT^2}{(\hbar c)^3} \mu^2.$$

Supponendo $\delta\Omega \ll \Omega_0$, per il teorema delle piccole correzioni $(\delta\Omega)_{T,V,\mu} = (\delta_F)_{T,V,N}$; quindi, adoperando l'«approssimazione zero» $\mu \approx \varepsilon_F$, risulta

$$\delta_F = -\frac{NT^2}{6\hbar c} (3\pi^2)^{3/2} \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3} \Rightarrow S = \frac{NT}{3\hbar c} (3\pi^2)^{2/3} \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3}.$$

Essendo lineare in T , $S = C$.

9.5 Gas di Bose degeneri

Prima di discutere il problema teniamo ben presente che per gli stati quantistici di un gas di Bose non è possibile enunciare un principio di esclusione e che, pertanto, non esiste alcun limite superiore ai possibili valori assunti dai numeri di occupazione n_k (vedi §9.2). Questa peculiare caratteristica produce delle profonde differenze tra le proprietà di un gas di Fermi e di un gas di Bose alle basse temperature. Ciò è ben evidente se si considera che l'energia totale di un gas di Bose completamente degenere è $E_0 = 0$ (valore corrispondente alla configurazione energetica di minimo in cui tutte le particelle si trovano nello stato fondamentale con $\varepsilon = 0$), mentre per un gas di Fermi l'energia allo zero assoluto è diversa da zero ((9.33)).

Nel §9.3 abbiamo trovato per la densità di un gas di particelle elementari l'espressione (9.18); in particolare, per un gas di Bose

$$\frac{N}{V} = \frac{g(mT)^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3 \sqrt{2}} \int_0^\infty \frac{z^{1/2} dz}{e^{z - \frac{\mu}{T}} - 1};$$

come si è detto, essa definisce implicitamente il potenziale chimico μ in funzione della densità N/V e della temperatura T . Perciò è chiaro che una diminuzione della temperatura del gas (per una data densità) determina un aumento del potenziale chimico che, essendo negativo (vedi (9.6)), diminuirà in modulo, fino ad annullarsi ad una certa temperatura T_0 . Questa prende qui il nome di *temperatura di degenerazione* ed è determinata dall'uguaglianza

$$\frac{N}{V} = \frac{g(mT_0)^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3 \sqrt{2}} \int_0^\infty \frac{z^{1/2} dz}{e^z - 1} = \frac{g(mT_0)^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3 \sqrt{2}} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) \zeta\left(\frac{3}{2}\right), \quad (9.53)$$

essendo l'integrale del tipo (C.3). Perciò, sapendo che $\zeta(3/2) \approx 2.612$, otteniamo che

$$T_0 = \frac{3.31 \hbar^2}{g^{2/3} m} \left(\frac{N}{V}\right)^{2/3}. \quad (9.54)$$

Ma allora per $T < T_0$ l'equazione (9.18) non ammette soluzioni negative, mentre nella statistica di Bose il potenziale chimico deve essere negativo a tutte le temperature.

Questa contraddizione apparente è dovuta al fatto che nelle date condizioni il passaggio dalla somma (9.9) all'integrale (9.18) è illegittimo. Infatti, in questo passaggio si è considerato con $dN_\varepsilon \propto \varepsilon^{1/2} d\varepsilon$ il numero di particelle aventi energia compresa tra ε e $\varepsilon + d\varepsilon$ e, secondo tale formula lo stato corrispondente a $\varepsilon = 0$ (nient'altro che il livello fondamentale) è vuoto, qualunque sia la temperatura. Ciò è palesemente falso, visto che al diminuire di T le particelle devono accumularsi proprio in questo stato, finché non vi si troveranno tutte quante per $T = 0$. Questo

processo di accumulazione delle particelle nello stato $\varepsilon = 0$ è noto come **condensazione di Bose-Einstein**¹³.

Più formalmente, possiamo impostare il problema come segue: al limite per $\mu \rightarrow 0$, tutti i termini nella somma (9.9) tendono ad un valore finito (determinato dall'integrale (9.18)) a meno del primo che per $\varepsilon_k = 0$ diventa infinito. Pertanto, per $\mu \rightarrow \epsilon$, con ϵ piccolo ma non nullo, si può dare al primo termine della somma il valore finito richiesto.

Quindi, in realtà, per $T < T_0$ le cose stanno nel seguente modo. Le particelle con energia $\varepsilon > 0$ sono distribuite secondo la formula (9.13) con $\mu = 0$

$$dN_{\varepsilon>0} = \frac{gVm^{3/2}}{\pi^2\hbar^3\sqrt{2}} \frac{\sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{T}} - 1}, \quad (9.55)$$

e, secondo l'uguaglianza (9.53), il numero totale di particelle con energia $\varepsilon > 0$ sarà

$$N_{\varepsilon>0} = \frac{gV(mT)^{3/2}}{\pi^2\hbar^3\sqrt{2}} \int_0^\infty \frac{z^{1/2} dz}{e^z - 1} = \frac{gV(mT)^{3/2}}{\pi^2\hbar^3\sqrt{2}} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) \zeta\left(\frac{3}{2}\right) = N \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2}.$$

A questo punto, possiamo affermare che il numero di particelle con energia $\varepsilon = 0$ è

$$N_{\varepsilon=0} = N \left[1 - \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2} \right]. \quad (9.56)$$

L'energia del gas per $T < T_0$ è determinata ovviamente solo dalle particelle aventi $\varepsilon > 0$; perciò, ponendo nella (9.14) $\mu = 0$ e passando alla variabile $z = \varepsilon/T$, abbiamo

$$E = 0.770NT \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{3}{2}} = 0.128g \frac{Vm^{3/2}}{\hbar^3} T^{5/2}. \quad (9.57)$$

Di qui possiamo calcolare l'espressione per il calore specifico a volume costante, integrando la quale si ottiene l'entropia del gas e quindi l'energia libera di Hellmoltz:

$$C_v = \frac{5}{2} \frac{E}{T}, \quad S = \frac{5}{3} \frac{E}{T}, \quad F = -\frac{2}{3} E. \quad (9.58)$$

Osserviamo che l'ultimo risultato è del tutto naturale poiché per $\mu = 0$ si ha

$$F = G - PV = N\mu + \Omega = \Omega.$$

Infine, essendo $P = -(\partial F/\partial V)_T$, per la pressione di un gas di Bose degenerare si ha

$$P = 0.0851g \frac{m^{3/2}}{\hbar^3} T^{5/2}. \quad (9.59)$$

Si vede che per $T < T_0$ la pressione è proporzionale a $T^{5/2}$ e soprattutto è indipendente dal volume. Ciò è conseguenza naturale del fatto che le particelle allo stato con $\varepsilon = 0$, non avendo impulso, non danno nessun contributo alla pressione.

Concludiamo il paragrafo osservando che nel punto $T = T_0$ tutte le grandezze termodinamiche in questione sono continue. Ci si può anche spingere oltre dimostrando che in T_0 il calore specifico ha un massimo e la sua derivata rispetto alla temperatura ammette una discontinuità.

¹³Sottolineiamo che non si tratta di una condensazione reale del gas, bensì di un aumento della concentrazione degli stati delle particelle nello spazio degli impulsi in un intorno dello stato corrispondente a $p = 0$.

9.6 Irraggiamento nero

Uno degli oggetti principali dell'applicazione della statistica di Bose è l'irraggiamento elettromagnetico in equilibrio termico o il cosiddetto *irraggiamento nero*.

Come è noto, tutti i corpi emettono radiazione elettromagnetica sottoforma di fotoni ad una frequenza dipendente dalla propria temperatura. Pertanto, consideriamo un corpo incandescente al cui interno sia applicata una cavità e supponiamo che in essa sia contenuto un gas di fotoni. Grazie a questo modello, lo studio dell'irraggiamento nero del corpo si traduce nell'analisi delle proprietà statistiche di un gas fotonico all'equilibrio.

I fotoni sono particelle dotate di spin intero ad interazione reciproca nulla. Quest'ultima proprietà si riflette nella linearità delle equazioni dell'elettrodinamica classica (principio di sovrapposizione dei campi elettromagnetici) e consente di assumere perfetto un gas di fotoni¹⁴. Questi fatti ci permettono di applicare la statistica di Bose.

Il meccanismo che garantisce l'equilibrio consiste nell'assorbimento e nell'emissione di fotoni da parte della materia. Questo dà al gas di fotoni una particolarità specifica essenziale: in esso il numero N di particelle è una grandezza variabile e non una costante assegnata come nei gas ordinari. Dunque N deve essere determinato dalla condizione di equilibrio termico. Sia allora $S = S(N)$ l'entropia del gas; come sappiamo essa è massima nello stato di equilibrio e di conseguenza $\partial S/\partial N = 0$, per cui $\mu/T = 0$ (vedi §5.5). Si vede allora che il potenziale chimico di un gas di fotoni è uguale a zero

$$\mu = 0. \quad (9.60)$$

Perciò, tenendo presente che l'energia di un fotone è $\varepsilon = h\nu = \hbar\omega$ (formula di Planck-Einstein), dalla (9.8) ricaviamo la distribuzione dei fotoni nei diversi stati quantistici

$$\langle n_\omega \rangle = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{T}} - 1}, \quad (9.61)$$

meglio nota come *distribuzione di Planck*.

Assumendo il volume sufficientemente grande e tenendo presente che $p = \hbar\omega/c$, passiamo nel solito modo dalla distribuzione discreta delle frequenze a quella continua:

$$g \, d\tau = g \frac{dp \, dq}{(2\pi\hbar)^3} = g \frac{V p^2 \, dp}{2\pi^2 \hbar^3} = \frac{gV}{2\pi^2 c^3} \omega^2 \, d\omega.$$

Poiché esistono due possibili stati di polarizzazione indipendenti, $g = 2$ e quindi il numero di stati quantistici di fotoni aventi frequenze comprese tra ω ed $\omega + d\omega$ è

$$d\tilde{\tau} = \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2 \, d\omega, \quad (9.62)$$

da cui troviamo il numero di fotoni aventi frequenze in tale intervallo ($dN_\omega = \langle n_\omega \rangle d\tilde{\tau}$)

$$dN_\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^2 \, d\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{T}} - 1}, \quad (9.63)$$

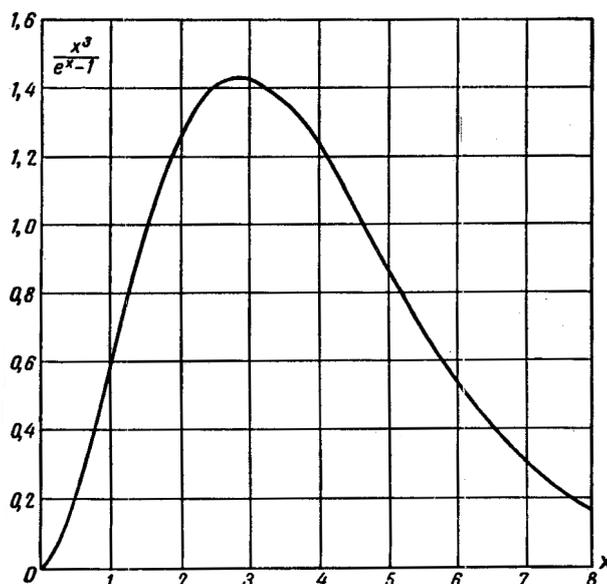
e l'energia di irraggiamento compresa in questo settore dello spettro ($dE_\omega = \varepsilon \, dN_\omega$)

$$dE_\omega = \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3 \, d\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{T}} - 1}. \quad (9.64)$$

Questa formula che dà la distribuzione spettrale dell'energia di irraggiamento nero è detta **formula di Planck**¹⁵. Il grafico della funzione $\frac{x^3}{e^x - 1}$ è rappresentato in figura.

¹⁴Bisogna tener presente che se l'irraggiamento non avviene nel vuoto, ma in un mezzo materiale, perché il gas di fotoni sia perfetto è necessario anche che sia debole l'interazione tra l'irraggiamento e la materia. Questa condizione si verifica nel gas per tutto lo spettro di irraggiamento, tranne che per le frequenze vicine alle linee di assorbimento della materia; per le materie molto dense essa può essere verificata solo a temperature molto alte.

¹⁵La scoperta di questa legge (*M. Planck*, 1900) fu il motivo della nascita della Meccanica Quantistica.



In funzione delle lunghezze d'onda $\lambda = 2\pi c/\omega$, la distribuzione di Planck assume la forma

$$dE_\lambda = \frac{16\pi^2 c \hbar V}{\lambda^5} \frac{d\lambda}{e^{\frac{2\pi \hbar c}{T\lambda}} - 1}. \quad (9.65)$$

Per frequenze basse ($\hbar\omega \ll T$), dalla (9.64) ritroviamo la *formula di Rayleigh-Jeans*

$$dE_\omega = \frac{VT}{\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega. \quad (9.66)$$

Richiamiamo l'attenzione sul fatto che essa non contiene la costante quantistica \hbar e può essere ottenuta moltiplicando il numero di oscillazioni proprie (9.62) per T ; in questo senso essa corrisponde alla statistica classica in cui ad ogni grado di libertà oscillatorio deve corrispondere l'energia T (teorema di equipartizione, §7.7).

Nel limite opposto delle alte frequenze ($\hbar\omega \gg T$), si ricade nella *formula di Wien*

$$dE_\omega = \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3} \omega^3 e^{-\frac{\hbar\omega}{T}} d\omega. \quad (9.67)$$

In accordo con l'andamento del grafico in figura, la densità di distribuzione spettrale dell'energia dell'irraggiamento nero secondo le frequenze $dE_\omega/d\omega \equiv U(\omega)$ ha un massimo per $\omega = \omega_m$. Il valore di quest'ultima si ottiene risolvendo l'equazione

$$\left. \frac{\partial U(\omega)}{\partial \omega} \right|_{\omega_m} = \left[\frac{\partial}{\partial \omega} \left(\frac{V\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\frac{\hbar\omega}{T}} - 1} \right) \right]_{\omega_m} = 0 \quad \Rightarrow \quad 3 \left(e^{\frac{\hbar\omega_m}{T}} - 1 \right) = \frac{\hbar\omega_m}{T} e^{\frac{\hbar\omega_m}{T}}.$$

Ponendo $x \equiv \hbar\omega_m/T$ (costante adimensionale), la precedente diventa $(3-x)e^x = 3$, la cui soluzione (fisicamente accettabile) va calcolata numericamente. Si ha l'uguaglianza

$$\frac{\hbar\omega_m}{T} = 2.821, \quad (9.68)$$

la quale ci dice che al crescere della temperatura il punto di massimo della distribuzione si sposta proporzionalmente verso frequenze più alte. Questa legge universale è nota come *legge dello*

spostamento di Wien o semplicemente *legge dello spostamento*¹⁶.

Restano da calcolare le grandezze termodinamiche dell'irraggiamento nero.

Nel §9.5 abbiamo visto che per $\mu = 0$ l'energia libera F coincide con il potenziale Ω . Per quest'ultimo consideriamo la (9.10) e passiamo al solito modo dal discreto al continuo

$$F = T \int_0^\infty \ln(1 - e^{-\frac{\epsilon}{T}}) d\tilde{\tau} = \frac{TV}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty \omega^2 \ln(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{T}}) d\omega = -\frac{1}{3} \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{T}} - 1},$$

avendo integrato per parti. Passando alla variabile di integrazione $\hbar\omega = Tz$ abbiamo

$$\int_0^\infty \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{T}} - 1} \xrightarrow{\hbar\omega=Tz} \frac{T^4}{\hbar^4} \int_0^\infty \frac{z^3 dz}{e^z - 1} = \frac{T^4}{\hbar^4} \Gamma(4)\zeta(4),$$

e quindi, secondo la formula (C.4), l'energia libera di Hellmoltz per un gas fotonico è

$$F = -\frac{\pi^2}{45} \frac{VT^4}{(\hbar c)^3} = -\frac{4\sigma}{3c} VT^4, \quad (9.69)$$

dove σ è la *costante di Stefan-Boltzmann*. Misurando T in gradi, è

$$\sigma = \frac{\pi^2 k^4}{60\hbar^3 c^3} = 5.67 \cdot 10^{-5} \frac{\text{g}}{\text{s}^3 \text{gradi}^4}. \quad (9.70)$$

Di qui si ottiene l'espressione per l'entropia di un gas di fotoni

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = \frac{16\sigma}{3c} VT^3 \quad (9.71)$$

e quindi per l'energia totale dell'irraggiamento nero ($E = F + TS$)

$$E = \frac{4\sigma}{c} VT^4 = -3F, \quad (9.72)$$

la quale poteva essere calcolata già in precedenza integrando direttamente la (9.64). Quindi l'energia totale dell'irraggiamento nero è proporzionale alla quarta potenza della temperatura, in accordo con la *legge di Stefan-Boltzmann*. Inoltre, essendo $\Omega = -PV$, dalla (9.72) troviamo

$$PV = \frac{E}{3}, \quad (9.73)$$

che coincide con l'equazione (9.49) per un gas elettronico ultrarelativistico; ciò è una conseguenza diretta della dipendenza lineare in relatività ristretta tra l'energia e l'impulso.

Infine, per il calore specifico e la pressione dell'irraggiamento nero abbiamo

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = \frac{16\sigma}{c} VT^3, \quad (9.74)$$

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \frac{4\sigma}{3c} T^4. \quad (9.75)$$

In conclusione, integrando la (9.63), troviamo la densità di fotoni nell'irraggiamento nero

$$N = \frac{VT^3}{\pi^2(\hbar c)^3} \int_0^\infty \frac{z^2 dz}{e^z - 1} \quad \Rightarrow \quad \frac{N}{V} = \frac{2\zeta(3)}{\pi^2} \left(\frac{T}{\hbar c}\right)^3. \quad (9.76)$$

¹⁶In letteratura essa è espressa il più delle volte in termini del massimo della lunghezza d'onda dell'irraggiamento di corpo nero λ_m . Si procede come per ω_m : si indica con $U(\lambda)$ la densità di distribuzione secondo le lunghezze d'onda ((9.65)), quindi si impone la condizione di massimo $(\partial U/\partial \lambda)_{\lambda_m} = 0$, ricavandone l'equazione $5(e^x - 1) = xe^x$, $x = (2\pi\hbar c)/(T\lambda_m)$; infine si risolve numericamente, trovando che

$$T\lambda_m = \frac{2\pi\hbar c}{4.965},$$

secondo la quale λ_m si sposta in modo inversamente proporzionale alla temperatura.

Per un'espansione (o compressione) adiabatica del gas di fotoni, il volume e la temperatura risultano legati dalla relazione $VT^3 = \text{costante}$. In virtù della (9.75), la pressione ed il volume sono legati allora dalla relazione $PV^{4/3} = \text{costante}$. Confrontando con le (9.52), vediamo che l'equazione dell'adiabatica di un gas di fotoni coincide (come c'era da aspettarsi) con l'adiabatica di un gas elettronico ultrarelativistico.

Appendice A

La funzione Γ di Eulero

La *funzione Gamma (di Eulero)*, rappresenta un'estensione del concetto di fattoriale ai numeri complessi, nel senso che per ogni numero intero non negativo n si ha

$$\Gamma(n+1) = n!. \quad (\text{A.1})$$

La notazione $\Gamma(z)$ è dovuta ad Adrien-Marie Legendre. Se $\Re(z)$ è positiva, allora l'integrale

$$\Gamma(z) := \int_0^{+\infty} t^{z-1} e^{-t} dt \quad (\text{A.2})$$

converge assolutamente. Comunque, usando la continuazione analitica, si può vedere che la Γ converge anche per z con parte reale non positiva, purché non intera.

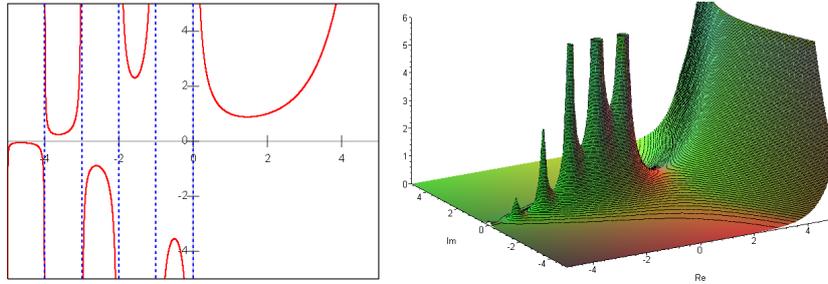


Figura A.1: Funzione Γ nei reali e in valore assoluto sul piano complesso.

Usando l'integrazione per parti si può dimostrare che

$$\Gamma(z+1) = z\Gamma(z). \quad (\text{A.3})$$

Siccome $\Gamma(1) = 1$, questa relazione implica, per tutti gli n naturali, che $\Gamma(n+1) = n!$. Una importante proprietà della funzione Γ è rappresentata dalla formula di duplicazione

$$\Gamma(z)\Gamma\left(z + \frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi} 2^{1-2z} \Gamma(2z). \quad (\text{A.4})$$

Probabilmente, il più noto valore che la funzione Γ assume su non interi è $\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi}$, che si ottiene imponendo $z = 1/2$ nella formula di riflessione. Inoltre, sono interessanti le seguenti proprietà, rispettivamente definite per i multipli dispari di $1/2$ e $\forall n \in \mathbb{N}^+$:

$$\Gamma\left(\frac{n}{2}\right) = \sqrt{\pi} \frac{(n-2)!!}{2^{(n-1)/2}}, \quad (\text{A.5})$$

$$\Gamma\left(n + \frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi} \frac{(2n-1)!!}{2^n}. \quad (\text{A.6})$$

Appendice B

I numeri di Bernoulli

I numeri di Bernoulli B_n costituiscono una successione di numeri razionali che gioca un ruolo importante in una moltitudine di problemi ed ha profonde connessioni con la teoria dei numeri. Un segnale della loro versatilità proviene dal fatto che possono essere definiti in molti modi diversi. Inoltre, esistono due differenti simboli per indicare i numeri di Bernoulli: B_n secondo l'uso moderno o B_n^* , in accordo con la letteratura passata. In entrambi i casi, i numeri di Bernoulli rappresentano un caso particolare dei *polinomi di Bernoulli* $B_n(x)$ o $B_n^*(x)$, con $B_n = B_n(0)$ e $B_n^* = B_n^*(0)$. Furono individuati indipendentemente da Kowa Seki nel 1712 e da Jakob Bernoulli nel 1713. Quest'ultimo, nell'opera *Ars Conjectandi*, li tratta in relazione con le forme chiuse per le somme di potenze di interi successivi per fissati valori di m

$$S_m(n) = \sum_{k=1}^n k^m = 1^m + 2^m + \dots + n^m \quad (\text{B.1})$$

(studiate già nel 1631 da Johann Faulhaber, cui Bernoulli fa riferimento); gli $S_m(n)$ sono sempre polinomi in n di grado $m+1$. I coefficienti di questi polinomi sono collegati ai numeri di Bernoulli attraverso la *formula di Bernoulli*

$$S_m(n) = \frac{1}{m+1} \sum_{k=0}^m (-1)^k \binom{m+1}{k} B_k n^{m+1-k}. \quad (\text{B.2})$$

Si dimostra che $B_{2n+1} = 0, \forall n \in \mathbb{N}^+$; i primi valori diversi da zero seguono in tabella.

n	0	1	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20
B_n	1	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{6}$	$-\frac{1}{30}$	$\frac{1}{42}$	$-\frac{1}{30}$	$\frac{5}{66}$	$-\frac{691}{2730}$	$\frac{7}{6}$	$-\frac{3617}{510}$	$\frac{43867}{798}$	$-\frac{174611}{330}$

I numeri di Bernoulli possono essere calcolati adoperando la *formula ricorsiva*

$$\sum_{n=0}^m \binom{m+1}{n} B_n = 0, \quad B_0 = 1 \quad (\text{B.3})$$

dove $B_0 = 1$ rappresenta la condizione iniziale, oppure la *funzione generatrice*

$$\frac{x}{e^x - 1} =: \sum_{n=0}^{\infty} B_n \frac{x^n}{n!}, \quad (\text{B.4})$$

o ancora considerando la *definizione esplicita* secondo l'espressione

$$B_m = \sum_{k=0}^m \sum_{n=0}^k (-1)^n \binom{k}{n} \frac{n^m}{k+1}. \quad (\text{B.5})$$

Quest'ultima, in particolare, mostra come sia falsa la convinzione secondo la quale, per via del particolare andamento dei numeri di Bernoulli, non esista alcuna semplice forma chiusa che ne permetta il calcolo.

Appendice C

La funzione ζ di Riemann

La funzione zeta di Riemann è una funzione speciale di grande importanza in matematica ed in fisica, intimamente connessa con la teoria dei numeri ed in special modo con i profondi risultati del teorema dei numeri primi e con il problema fondamentale della loro distribuzione. Mentre la maggior parte della proprietà di questa funzione è stata spiegata, restano ad oggi ancora irrisolte alcune basilari congetture, la più rilevante delle quali è l'*ipotesi di Riemann*.

La funzione zeta di Riemann $\zeta(s)$ è definita sul piano complesso per una variabile complessa s attraverso la serie (nota in letteratura anche col nome di *p-serie*)

$$\zeta(s) := \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^s} = \frac{1}{1^s} + \frac{1}{2^s} + \frac{1}{3^s} + \dots \quad (\text{C.1})$$

Questa è una serie di Dirichlet che converge assolutamente ad una funzione analitica sul semipiano $\Re(s) > 1$ e diverge altrove. La funzione definita dalla serie sul semipiano di convergenza può essere estesa al semipiano $\Re(s) < 1$ mediante l'insieme dei suoi prolungamenti analitici; per $s = 1$, $\zeta(s)$ è la serie armonica e diverge all'infinito.

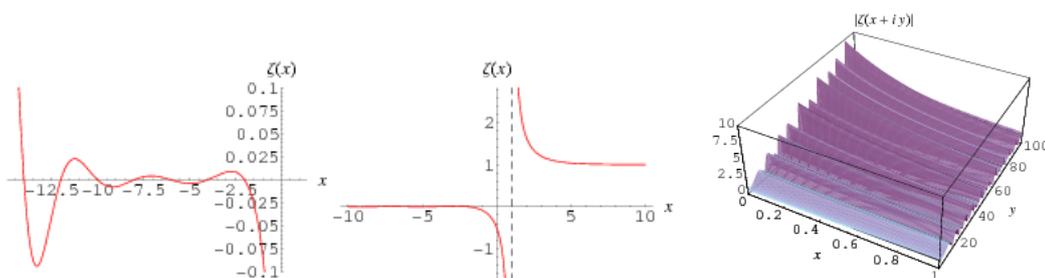


Figura C.1: Grafico cartesiano di $\zeta(s)$ per i reali tra -10 e 10 (in alto) ed andamento delle increspature di $|\zeta(x+iy)|$, con $x \in (0, 1)$ ed $y \in (1, 100)$ (in basso). Il fatto che le increspature decrescano monotonamente per $x \in [0, 1/2]$ è conseguenza diretta dell'*ipotesi di Riemann*.

Sull'asse reale con $x > 1$, la funzione zeta può essere definita mediante l'integrale

$$\zeta(x) =: \frac{1}{\Gamma(x)} \int_0^{\infty} \frac{z^{x-1}}{e^z - 1} dz, \quad (\text{C.2})$$

dove $\Gamma(x)$ è la funzione gamma di Eulero (vedi (A.2)). È interessante ed utile mostrare come ricavare la precedente espressione. Pertanto procediamo come segue

$$\int_0^{\infty} \frac{z^{x-1}}{e^z - 1} dz = \int_0^{\infty} \frac{z^{x-1} e^{-z}}{1 - e^{-z}} dz = \int_0^{\infty} z^{x-1} e^{-z} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-nz} dz = \int_0^{\infty} z^{x-1} \sum_{n=1}^{\infty} e^{-nz} dz,$$

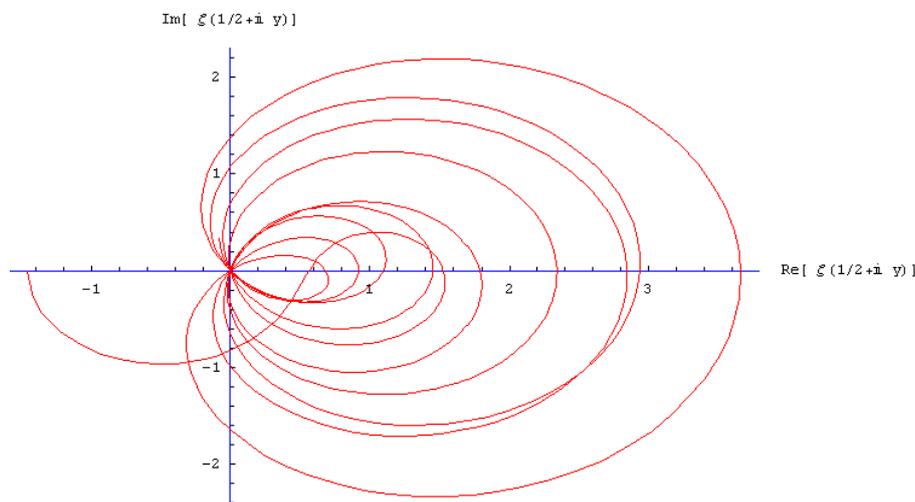
avendo considerato le comuni proprietà della serie geometrica. A questo punto è opportuno adoperare la sostituzione di variabile $t \equiv nz$; in questo modo abbiamo che

$$\sum_{n=1}^{\infty} \int_0^{\infty} z^{x-1} e^{-nz} dz \xrightarrow{t \equiv nz} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^x} \int_0^{\infty} t^{x-1} e^{-t} dt.$$

Secondo le definizioni (A.2) e (C.1) delle funzioni $\Gamma(x)$ ed $\zeta(x)$, rispettivamente, otteniamo

$$\int_0^{\infty} \frac{z^{x-1}}{e^z - 1} dz = \Gamma(x) \zeta(x), \quad (\text{C.3})$$

in accordo con la (C.2). Questa formula è molto utile, specialmente quando x è un intero pari; per capire il perché dobbiamo approfondire, in una certa misura, la questione dei valori della funzione ζ .



L'immagine mostra i valori per la parte reale ed immaginaria di $\zeta(1/2 + iy)$ con y che varia tra 0 e 50. Il calcolo dei valori esatti della funzione zeta è stato e continua ad essere un compito piuttosto difficile. Eulero riuscì nel 1735 a ricavare la formula esatta

$$\zeta(2) = 1 + \frac{1}{2^2} + \frac{1}{2^3} + \dots = \frac{\pi^2}{6},$$

risolvendo quello che è meglio noto come Problema di Basilea. In seguito si accorse che il suo metodo poteva essere agevolmente generalizzato al calcolo di tutti i valori $\zeta(n)$, con n pari, individuando l'elegante espressione in termini dei numeri di Bernoulli¹

$$\zeta(n) = \frac{2^{n-1}|B_n|\pi^n}{n!}, \quad \forall n \geq 2 \text{ pari.} \quad (\text{C.4})$$

Ad oggi non si conosce ancora una formula esatta che renda i valori di $\zeta(n)$ per n dispari. Di alcuni di questi si conoscono solo i valori approssimati

$$\zeta(3) \approx 1.202, \quad \zeta(5) \approx 1.037, \quad \zeta(7) \approx 1.008, \quad \zeta(9) \approx 1.002.$$

Sottolineiamo inoltre che la relazione (C.4), combinata con la dimostrazione di Lindemann che π è trascendente, prova effettivamente che ciascun $\zeta(2n)$ è trascendente. Invece, lo studio di $\zeta(2n + 1)$ è significativamente molto più complicato: Apéry ha provato che $\zeta(3)$ è irrazionale (per questo $\zeta(3)$ viene spesso chiamata costante di Apéry), mentre nel 2001 è stato mostrato che almeno uno tra $\zeta(5)$, $\zeta(7)$, $\zeta(9)$ e $\zeta(11)$ è irrazionale.

Concludiamo con alcuni valori interessanti di zeta per multipli dispari di $1/2$:

$$\zeta(3/2) \approx 2.612, \quad \zeta(5/2) \approx 1.341, \quad \zeta(7/2) \approx 1.127.$$

¹Un'altra intima connessione con B_n è data dalla splendida (ed inevitabilmente sconvolgente) formula

$$\zeta(-n) = -\frac{B_{n+1}}{n+1}, \quad n = 1, 3, \dots$$

Appendice D

La funzione η di Dirichlet

La funzione eta di Dirichlet è strettamente imparentata con la funzione zeta di Riemann. Infatti, per ogni $s \in \mathbb{C}$ con $\Re(s) > 0$, la funzione eta di Dirichlet si definisce come

$$\eta(s) := \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n-1}}{n^s} = 1 - \frac{1}{2^s} + \frac{1}{3^s} - \dots \quad (\text{D.1})$$

Come nel caso della funzione zeta, sono ammesse alcuni prolungamenti analitici che permettono di estendere la convergenza ad ogni valore di s complesso.

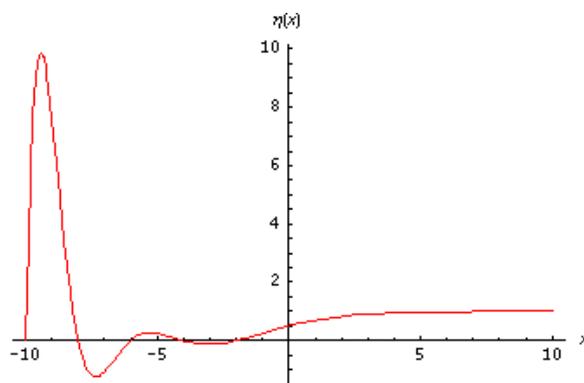


Figura D.1: Grafico cartesiano di $\eta(s)$ per i reali tra -10 e 10 .

Anche in questo caso, sull'asse reale con $x > 0$, la funzione eta può essere definita come

$$\eta(x) := \frac{1}{\Gamma(x)} \int_0^{\infty} \frac{z^{x-1}}{e^z + 1} dz. \quad (\text{D.2})$$

Procedendo come in (C), possiamo ricavare la precedente espressione osservando che

$$\int_0^{\infty} \frac{z^{x-1}}{e^z + 1} dz = \int_0^{\infty} z^{x-1} e^{-z} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n e^{-nz} dz = \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n-1} \int_0^{\infty} z^{x-1} e^{-nz} dz,$$

dalla quale, adoperando lo stesso cambiamento di variabile $t \equiv nz$, otteniamo

$$\sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n-1} \int_0^{\infty} z^{x-1} e^{-nz} dz \xrightarrow{t \equiv nz} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n-1}}{n^x} \int_0^{\infty} t^{x-1} e^{-t} dt.$$

e quindi, secondo le definizioni (A.2) e (D.1) delle funzioni $\Gamma(x)$ ed $\eta(x)$ rispettivamente, è

$$\int_0^{\infty} \frac{z^{x-1}}{e^z + 1} dz = \Gamma(x) \eta(x). \quad (\text{D.3})$$

La formula trovata è strettamente connessa con la (C.3), dalla quale l'integrale differisce a meno di un segno, ed è possibile creare un ponte tra le due espressioni. Per farlo basta osservare che

esiste una stretta correlazione tra $\eta(s)$ e $\zeta(s)$, suggellata dalla relazione¹

$$\eta(s) = (1 - 2^{1-s})\zeta(s). \quad (\text{D.4})$$

Grazie a quest'ultima, si possono ricavare delle forme chiuse per ogni valore per cui la funzione zeta è definita esattamente. Ad esempio, per gli interi positivi n pari, disponendo dell'espressione (C.4), si ricava

$$\eta(n) = \frac{(2^{n-1} - 1)|B_n|\pi^n}{n!}, \quad \forall n \geq 2 \text{ pari}. \quad (\text{D.5})$$

Un valore che non è possibile calcolare a partire dalla (D.4) è $\eta(1)$, la cosiddetta *serie armonica alternata*. Per aggirare il problema basta osservare che lo sviluppo in serie di MacLaurin

$$\ln(1+x) = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{x^{n+1}}{n+1}$$

è definito per $-1 < x \leq 1$ e che quindi risulta

$$\ln 2 = \ln(1+1) = 1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \dots = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n-1}}{n} \quad \implies \quad \eta(1) = \ln 2.$$

¹Per convincerci di questo fatto possiamo dare la seguente giustificazione, la quale, tuttavia, non costituisce una dimostrazione rigorosa. In accordo con le (C.1) e (D.1), abbiamo che

$$\frac{1}{2^s}\zeta(s) = \frac{1}{2^s} + \frac{1}{4^s} + \frac{1}{6^s} + \dots \quad \implies \quad \left[\eta(s) + \frac{1}{2^s}\zeta(s) \right] + \frac{1}{2^s}\zeta(s) = 1 + \frac{1}{3^s} + \frac{1}{5^s} + \dots + \frac{1}{2^s} + \frac{1}{4^s} + \frac{1}{6^s} + \dots = \zeta(s).$$