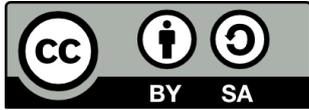


Elementi di Termodinamica Statistica

Dispense del corso undergraduate di Fisica Statistica tenuto dal
Prof. Loris Ferrari nell'Università di Bologna

Salvatore di Maggio



Appunti di Fisica Statistica by Salvatore di Maggio is licensed under a Creative Commons Attribution - Share Alike 3.0 Unported License in September 2011.

Permissions beyond the scope of this license may be available at s.dimaggio@titanicus.it.

Il docente non ha alcuna responsabilità sul contenuto di questi Appunti.

Indice

I	Aspetti Generali	5
1	Dalla Dinamica alla Termodinamica	7
1.1	La Termodinamica come scienza empirica	7
1.2	Dalla Dinamica alla Termodinamica: il problema delle Scale di Tempo e gli scambi di calore	10
1.3	L'ipotesi ergodica, la Distribuzione Micro-canonica e i Fondamenti Statistici della Termodinamica	16
2	Il Principio di Boltzmann: deduzione e conseguenze	21
2.1	Sistemi canonici e scambi di calore	21
2.2	La Distribuzione Canonica	26
2.3	Il Principio di Boltzmann e il legame tra β e la Temperatura assoluta	35
2.4	Funzioni di stato generalizzate e trasformazioni irreversibili . . .	41
2.5	Il limite del continuo e il limite semi-classico.	43
2.6	Il limite $T \rightarrow 0$	47
2.7	La Costante di Boltzmann κ	48
	Appendices	51
	A	53
	B	55
II	Applicazioni: Sistemi Non Degeneri	57
3	Termodinamica dei Gas Ideali Non Degeneri	59
3.1	I Gas Ideali	59
3.2	La funzione di Partizione dei Gas Ideali. Indistinguibilità delle particelle. Bosoni e fermioni	60
3.3	Gas Ideali Non Degeneri: calcolo delle funzioni termodinamiche	63

INDICE

3.4	Il Limite del Continuo per i Gas Ideali non degeneri	66
3.5	Funzioni Termodinamiche ed Equazione di Stato dei Gas Ideali .	69
3.6	Espressione termodinamica della condizione di non degenerazione e del limite del continuo nei gas ideali	71
3.7	Aspetti macroscopici dell'indistinguibilità: il Paradosso di Gibbs	72
3.8	La Distribuzione di Maxwell-Boltzmann	74
4	Termodinamica dei Gas Rarefatti Non Degeneri	77
4.1	I Gas Rarefatti non degeneri. I Gradi di Libertà Interni	77
4.2	Il "Congelamento" dei Gradi di Libertà Interni	81
4.3	Gas ideali non degeneri in un campo esterno. La formula barometrica	83
4.4	Gas Atomici Rarefatti debolmente ionizzati. La Formula di Saha	86
4.5	Il Gas di Oscillatori Armonici Distinguibili Quantizzati	90
4.6	Limite del Continuo per il Gas di Oscillatori Armonici. Il Teorema di Equipartizione dell'Energia	93
4.7	Cenni sui Gas Molecolari (bi-atomici) rarefatti	96
	Appendices	103
	C	105

Parte I
Aspetti Generali

Capitolo 1

Dalla Dinamica alla Termodinamica

1.1 La Termodinamica come scienza empirica

La Termodinamica, insieme all'Astronomia, è la scienza più antica nella storia del pensiero umano. Questo è ovviamente legato al fatto che l'analisi di molti fenomeni termodinamici (e astronomici) può avvenire attraverso l'uso dei soli sensi percettivi, cioè degli "strumenti di misura" più immediatamente accessibili che l'uomo ha avuto a disposizione. In particolare, la Termodinamica si è posta il problema di indagare sulle cause e sulla misura della percezione di "caldo" e "freddo", come proprietà caratteristica dei corpi. La possibilità di modificare tale caratteristica, attraverso processi esterni o interni al sistema, fu attribuita ad un'entità denominata *Calore*. Lo studio di questa entità ha costituito il problema principale della Termodinamica, fino dalle sue origini. Oggi sappiamo che il calore è una forma di *energia*, come stabilito dal Primo Principio (di cui parleremo tra poco). Tuttavia, il percorso per giungere a questa conclusione è stato lunghissimo e travagliato. Inoltre, come vedremo in questi primi capitoli, l'aver riconosciuto che il calore è una "forma" di energia costituisce soltanto il primo passo verso la piena comprensione dei fenomeni termodinamici.

Risalendo alle origini documentate della scienza, Democrito (460-380 a.C.) elabora uno dei primi tentativi organici di formulare la Termodinamica (e la Chimica), postulando l'esistenza di quattro Elementi fondamentali (Aria, Acqua, Terra, Fuoco), che si combinano in proporzioni diverse, a formare ogni possibile sostanza. Secondo Democrito, i cambiamenti di "stato", così come sono percepiti dai sensi, sono dovuti al mutare delle diverse proporzioni relative dei quattro elementi fondamentali. Per esempio, un corpo in cui la

1. Dalla Dinamica alla Termodinamica

percentuale dell'elemento Fuoco aumenti rispetto alle altre, risulterà evidentemente più "caldo". Solo molto più tardi si arrivò ad introdurre la *temperatura* quale parametro fisico capace di dare una misura "oggettiva" dello stato termico del sistema. Il richiamo a Democrito non è soltanto una divagazione storico-filosofica. Nella sua teoria è infatti presente un embrionale tentativo di rispondere alla domanda "che cos'è il calore?", sulla quale si continua a dibattere ancora ai nostri giorni. Inoltre, la risposta che viene implicitamente data da Democrito ha probabilmente contribuito al consolidarsi di una visione *fluidodinamica* del calore, in cui l'elemento Fuoco "fluisce" spontaneamente da un corpo a temperatura più alta ad uno a temperatura più bassa. Questa teoria (detta "del Fluido Calorico") interpreta la Temperatura come una misura del "livello" di Calore presente nel corpo, e ha resistito fino alla fine del XIX Secolo, pur essendo palesemente in contrasto con molte evidenze sperimentali. Nel frattempo aveva cominciato a prendere forma (dal XVI Secolo) la teoria della Termodinamica come oggi la conosciamo. Attraverso l'opera di Torricelli, Lavoisier, Dalton, Dulong, Petite, Carnot, Kelvin, ecc., si arrivò ad una formulazione corretta dei principi termodinamici, fondata, per, su basi strettamente *empiriche*. In questa formulazione, la Termodinamica appare come una scienza *a sé stante* che si occupa della definizione dei sistemi fisici attraverso alcune grandezze macroscopiche, dette *parametri termodinamici*, quali la *Temperatura* T , la *Pressione* P e il *Volume* V . Il perché queste tre grandezze siano più opportune di altre, viene *assunto* come ulteriore dato empirico. Assegnare i valori di T , P e V significa definire lo *stato termodinamico* del sistema. Le tre leggi fondamentali della Termodinamica, che furono ricavate su basi puramente *sperimentali*, costituiscono i fondamenti della teoria. In questo capitolo le riassumeremo, in vista di una loro interpretazione microscopica e statistica.

Primo Principio.

$$dE = \delta Q - \delta L. \quad (1.1)$$

Il Primo Principio può essere enunciato in modo diverso, a seconda dell'impostazione che si vuole seguire negli sviluppi successivi. Nella nostra trattazione, noi assumeremo la (1.1) come *postulato di esistenza* per due forme di scambio di energia, dette "calore" e "lavoro", la cui variazione infinitesima sarà indicata, rispettivamente, con δQ e δL . Tale postulato afferma che la variazione di energia interna dE di un sistema uguaglia il calore δQ scambiato dal sistema con l'ambiente esterno, meno il lavoro δL fatto *dal sistema sull'ambiente*. È dunque chiaro dal Primo Principio, che il calore è una forma di energia.

Si noti che il simbolo " δ ", usato per indicare una forma differenziale *non esatta*, implica che l'integrale di quest'ultima fra due stati, dipende dal per-

1.1 La Termodinamica come scienza empirica

corso seguito. Invece il simbolo “d” usato per indicare una forma differenziale *esatta* (o più brevemente, un *differenziale*), stabilisce che l’integrale della quantità differenziale dipende unicamente dallo stato iniziale e finale della trasformazione.

D’ora in avanti, indicheremo come *funzioni di stato* tutte le quantità che si ottengono per integrazione di un differenziale. In particolare, il Primo Principio afferma anche che, sebbene in generale il calore scambiato e il lavoro fatto dipendano entrambe dalla trasformazione (cioè dal “percorso” che connette lo stato finale a quello iniziale) la loro differenza dipende soltanto dallo stato iniziale e finale. La quantità E che abbiamo identificato con l’Energia Interna è quindi una *funzione di stato termodinamica*. Per concludere, si osservi che se lo scambio di calore fosse un differenziale, avrebbe senso chiedersi “quanto” calore è contenuto in un corpo (così come ha senso chiedersi quanta energia è contenuta in un corpo). In tal caso si potrebbe ragionevolmente assumere che il calore si comporti in effetti come un fluido, di cui la Temperatura misura il “livello”. Quindi la visione *fluidodinamica* del calore, a cui si accennava all’inizio, entra in crisi proprio perché gli esperimenti confermano che δQ *non* è un differenziale.

Il Secondo Principio aggiunge ulteriori informazioni sulla forma di scambio energetico denominato “calore”.

Secondo Principio.

$$\delta Q = TdS \quad \text{per trasformazioni } \textit{reversibili} \quad (1.2)$$

$$\delta Q \leq TdS \quad \text{per trasformazioni } \textit{irreversibili} \quad (1.3)$$

Le (1.2) (1.3) si enunciano dicendo che, sebbene il calore scambiato non sia un differenziale, esiste una *funzione di stato* S detta Entropia il cui differenziale moltiplicato per un parametro positivo T detto *temperatura assoluta*, uguaglia il calore scambiato, se si compiono trasformazioni *reversibili*. Per trasformazioni *irreversibili*, la variazione dell’entropia (che dipende soltanto dallo stato iniziale e finale) sarà sempre maggiore o al più uguale all’integrale del calore scambiato diviso la temperatura assoluta.

Ricordiamo che una trasformazione è *reversibile* se e solo se il sistema passa attraverso stati di *equilibrio termodinamico* (il che rappresenta un limite ideale, rispetto ai casi concreti). Viceversa, una trasformazione *irreversibile* implica il passaggio attraverso stati di *non-equilibrio*. Tutte le trasformazioni che avvengono *spontaneamente*, sono irreversibili. Esse, infatti, connettono uno stato iniziale che *non* è in equilibrio, rispetto alle condizioni macroscopiche del sistema, con uno stato finale di equilibrio. Il termine “irreversibile” significa che il sistema non può tornare *spontaneamente* allo stato iniziale. Può, tuttavia,

1. Dalla Dinamica alla Termodinamica

essere *riportato* alle condizioni iniziali, modificando dall'esterno le condizioni macroscopiche.

Terzo Principio. Esistono molte formulazioni equivalenti del III Principio. Diciamo subito che quella che adotteremo qui non è la più convenzionale.

Definizione 1. *L'Entropia del vuoto è nulla.*

La scelta della formulazione (1) è dovuta soltanto ad un criterio di generalità. Vedremo che, utilizzando la (1), saremo in grado di *dedurre* quella che viene proposta come una delle formulazioni standard del III Principio, e cioè:

Definizione 2. *L'Entropia di ogni sistema a $T = 0$ è finita e indipendente dagli altri parametri termodinamici.*

Nella presente trattazione, non ci soffermeremo sulla definizione della temperatura *assoluta* T , che pure ha costituito uno dei più seri problemi teorico-sperimentali della Termodinamica. Il modo con cui, su basi esclusivamente empiriche, si giunse a tale definizione, è solitamente riportato in ogni libro di Termodinamica elementare.

1.2 Dalla Dinamica alla Termodinamica: il problema delle Scale di Tempo e gli scambi di calore

Verso la metà del XIX Secolo, con l'affermarsi delle teorie *atomistiche* della Materia, ebbe inizio un profondo processo di revisione dei fondamenti della Termodinamica. La Meccanica Razionale aveva portato a scrivere equazioni del moto (a quei tempi solo *classiche*), che sembravano in grado di descrivere l'evoluzione di *qualunque* sistema fisico, per quanto complesso. Era dunque naturale ipotizzare che le equazioni del moto, applicate ai costituenti elementari della Materia (atomi o molecole), *contenessero* anche i principi empirici della Termodinamica, discussi nel §1.1. I tentativi in questa direzione, iniziati da Boltzmann e Maxwell, e proseguiti fino ai giorni nostri, costituiscono la cosiddetta *Teoria Cinetica*. Va subito precisato che, a tutt'oggi, il programma di dedurre la Termodinamica dalla Dinamica non è stato ancora pienamente realizzato. Per quanto siano stati fatti enormi progressi, restano ancora punti irrisolti, che sono essenzialmente connessi con la difficoltà di definire formalmente gli scambi di calore e di lavoro a livello microscopico. Come esempio di tale difficoltà, tentiamo di interpretare il Primo Principio (1.1) in termini

1.2 Dalla Dinamica alla Termodinamica: il problema delle Scale di Tempo e gli scambi di calore

dinamici. Consideriamo allora un sistema Hamiltoniano classico, di parametri Lagrangiani \vec{q} e momenti coniugati \vec{p} , la cui energia sia descritta dalla funzione di Hamilton (o Hamiltoniana):

$$H(\vec{p}, \vec{q}, t) = H_0(\vec{p}, \vec{q}) + V(\vec{q}, t). \quad (1.4)$$

Se aggiungiamo le condizioni che, per ogni \vec{q} :

$$V(\vec{q}, t) \begin{cases} = 0 & \text{per } t < 0, t > \tau \\ \neq 0 & \text{per } 0 < t < \tau \end{cases}, \quad (1.5)$$

le (1.4), (1.5) descrivono un sistema che rimane *isolato* con energia costante $H_0(\vec{p}, \vec{q}) = E_0$ fino all'istante $t = 0$. A questo punto, esso viene posto in contatto con l'ambiente esterno, rappresentato da un'energia potenziale $V(\vec{q}, t)$ variabile nel tempo. Il contatto dura un intervallo di tempo τ , trascorso il quale il sistema torna ad essere isolato. Calcoliamo ora la differenza tra il valore dell'energia all'istante in cui si "spegne" l'interazione con l'esterno, e quello all'istante in cui si "accende":

$$\Delta E = H(\vec{p}(\tau), \vec{q}(\tau), \tau) - E_0 = \int_0^\tau \frac{dH}{dt} dt = \int_0^\tau \frac{\partial V}{\partial t} dt. \quad (1.6)$$

La seconda uguaglianza segue dall'equazione di Hamilton $dH/dt = \partial H/\partial t = \partial V/\partial t$. Si osservi che $\partial V/\partial \tau = dV/dt - \dot{\vec{q}} \vec{\nabla}_{\vec{q}} V$ (valgono i consueti significati dei simboli). Allora la (1.6) diventa, in virtù delle (1.5):

$$\begin{aligned} \Delta E &= V(\vec{q}(\tau), \tau) - V(\vec{q}(0), 0) - \int_0^\tau (\vec{\nabla}_{\vec{q}} V) \dot{\vec{q}} dt = \\ &= V(\vec{q}(\tau), \tau) - V(\vec{q}(0), 0) - (\Delta L)_{din}. \end{aligned} \quad (1.7)$$

Commentiamo la sequenza delle uguaglianze in (1.7). La prima segue dalle condizioni (1.5). La seconda segue dal fatto che $(-\vec{\nabla}_{\vec{q}} V) \dot{\vec{q}} dt$ è, per definizione, il lavoro infinitesimo compiuto dalla *forza esterna agente sul sistema* nel tempo dt . Quindi l'integrale che appare nella prima equazione è, per definizione, il lavoro *dinamico* $(\Delta L)_{din}$ compiuto *dal sistema sull'ambiente esterno*. Se assumiamo che il lavoro termodinamico coincida con quello dinamico, cioè che $(\Delta L)_{din} = \delta L$, il confronto con la (1.1) porta a concludere che lo scambio di calore avvenuto durante la trasformazione, è dato da $\delta Q = V(\vec{q}(\tau), \tau) - V(\vec{q}(0), 0)$. Ma in base alla definizione (1.5), ci accorgiamo che $\delta Q \neq 0$ solo se l'energia potenziale $V(\vec{q}, t)$ è *discontinua* (nel tempo) o all'istante $t = 0$, o a $t = \tau$. Infatti, se $V(\vec{q}, t)$ è continua nel tempo (per ogni \vec{q}), si ha $V(\vec{q}(\tau), \tau) = V(\vec{q}(0), 0) = 0$. In conclusione:

1. Dalla Dinamica alla Termodinamica

Proposizione 1. *Se assumiamo che il lavoro termodinamico coincida con quello dinamico, gli scambi di calore sono descritti da scambi discontinui di energia.*

L'affermazione (1) pone alcune questioni non banali: lo spegnimento o l'accensione improvvisa di un'interazione, descritte attraverso una discontinuità, *simulano*, in forma matematica, uno spegnimento o un'accensione *molto rapida*, rispetto alle scale di tempo che governano la dinamica del sistema *prima e dopo* l'accensione (o lo spegnimento). Dunque, il processo *reale* è comunque continuo, se lo si descrive in modo sufficientemente dettagliato. Allora, secondo la (1), ciò che la Termodinamica chiama *calore*, risulta essere il frutto di una descrizione "grossolana" della realtà. Come si concilia, questo, con l'universalità dei risultati che la Termodinamica dovrebbe avere? Può una teoria *universale* essere basata sull'*imprecisione*? La risposta è "sì", purché si rinunci alla descrizione *classica* della realtà fisica. La Meccanica Quantistica, infatti, è fondata sul *Principio di Indeterminazione* (o Principio di Heisenberg), che stabilisce proprio un limite alla *precisione* con cui i parametri Lagrangiani e i loro momenti coniugati possono essere misurati *simultaneamente*. Nonostante ciò, essa fornisce lo strumento migliore, attualmente a nostra disposizione, per interpretare i fenomeni fisici su scale di tempo e di lunghezza arbitrariamente piccole. Che ci sia un legame profondo tra la Termodinamica e la Meccanica Quantistica, è un punto assodato, come vedremo nei prossimi capitoli. Perciò, non è affatto casuale che l'interpretazione *dinamica* del calore (anche se fatta in termini puramente *classici*), ci abbia portato a parlare della Meccanica Quantistica. Tuttavia, l'analisi dei legami *formali* tra le due teorie ci porterebbe troppo lontano, su una strada ancora controversa e discussa. Per il momento, ci accontenteremo di proseguire con il solo aiuto della Meccanica Classica, e tenteremo di chiarire (almeno in modo qualitativo), come sia possibile che la Termodinamica sia *un'approssimazione* della Dinamica, senza dover rinunciare alla sua universalità.

La questione fondamentale è cosa misura la Termodinamica e *come* lo misura. Per chiarirla, partiremo da alcune considerazioni molto immediate. Prima di tutto, è importante osservare che la determinazione dello *stato dinamico* di un sistema richiede la conoscenza di un numero di parametri enormemente più grande di quello necessario per definirne lo *stato termodinamico*. Ad esempio, in un sistema di N particelle puntiformi che obbediscano a leggi del moto classiche, lo stato dinamico è fissato dalle posizioni $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N$ ($3N$ parametri Lagrangiani) e dai rispettivi impulsi $\vec{p}_1, \vec{p}_2, \dots, \vec{p}_N$, variabili nel tempo secondo le equazioni del moto. Considerando che in un centimetro cubo di materia alla pressione atmosferica il numero N di particelle è dell'ordine di 10^{22} per i solidi e di 10^{19} per i gas, ci si può rendere conto di quanto grande

1.2 Dalla Dinamica alla Termodinamica: il problema delle Scale di Tempo e gli scambi di calore

sia il numero di parametri che determinano lo stato dinamico di un sistema macroscopico classico. In Meccanica Quantistica, il numero di parametri che determinano lo stato del sistema è addirittura *infinito*. Infatti, tale stato è una “funzione d’onda”, che va interpretata come un vettore in uno spazio lineare di dimensioni *infinite*. Assegnare uno stato quantico (confinato) significa, in realtà, dare un valore ad un’*infinità* (numerabile) di parametri. Questo è vero anche se il sistema è formato da *una sola* particella.

Viceversa, la descrizione termodinamica di un sistema in equilibrio termico, per quanto “grande” e complesso, richiede soltanto la conoscenza di una *coppia* di parametri, scelti tra T , P e V (il terzo si ricava attraverso l’equazione di stato). Già questo confronto indica che nel passaggio tra Dinamica e Termodinamica si verifica una drastica “perdita di informazioni”. In quale modo avviene, questa riduzione dall’enorme numero di parametri dinamici, ai tre parametri termodinamici T , P e V ? Come questi ultimi sono legati ai moti microscopici? Prima di tutto, è logico chiedersi se i parametri termodinamici non siano essi stessi delle speciali variabili dinamiche. La risposta è “no”. L’esperienza ci dice che esistono condizioni particolari, dette *di equilibrio termico*, in cui i parametri termodinamici non variano nel tempo né nello spazio (cioè sono *costanti e uniformi*). Tuttavia si può verificare facilmente (moto Browniano) che anche in queste condizioni le componenti microscopiche del sistema si muovono continuamente. È quindi ovvio che l’equilibrio termico è cosa ben diversa dall’equilibrio dinamico. Ciò che si può affermare è che, all’equilibrio termico, le equazioni del moto devono rendere *stazionari* i parametri termodinamici.

È anche noto che il passaggio a nuovi valori di equilibrio dei parametri T , P e V può avvenire modificando alcuni di essi (per esempio il volume di un gas) e *lasciando trascorrere un tempo sufficiente* τ (detto “tempo di rilassamento”) affinché gli altri raggiungano un nuovo valore. Eseguendo la stessa trasformazione su un sistema con le stesse caratteristiche chimico-fisiche, si ottengono *gli stessi* nuovi valori di equilibrio. Tuttavia, è assolutamente improbabile che nel momento in cui si dà inizio alla trasformazione sul secondo sistema esso abbia *esattamente* le stesse condizioni iniziali (dinamiche) del primo. Allora si dovrà semplicemente riconoscere che:

Proposizione 2. *I valori termodinamici di equilibrio non dipendono dalle condizioni iniziali da cui sono stati raggiunti.*

La Termodinamica dell’Equilibrio, di cui principalmente ci occuperemo in questo testo, può dunque prescindere dall’evoluzione temporale da uno stato all’altro, e occuparsi essenzialmente delle relazioni esistenti tra T , P e V (equazioni di stato), all’equilibrio termico. In questo senso, sarebbe forse più appropriato parlare di, “Termostatica”.

1. Dalla Dinamica alla Termodinamica

Quanto detto finora, serve comunque a stabilire che i sistemi per i quali una descrizione termodinamica ha senso, devono soddisfare a certe caratteristiche fondamentali: prima di tutto, devono essere confinati in un volume *finito* V ; inoltre, devono poter raggiungere, in un tempo *finito* τ_{eq} certe condizioni, che rendono (almeno localmente) costanti e uniformi i parametri T , P , con valori che non dipendono dalle caratteristiche *microscopiche* degli stati inziali. È chiaro che queste condizioni costituiscono altrettante richieste *dinamiche*. Nel prossimo capitolo, vedremo quali sistemi possono soddisfare a tali richieste.

A questo punto, possiamo tentare di rispondere alla domanda iniziale: come e perché si verifica la perdita di informazioni che porta dalla descrizione *microscopica* (Dinamica), a quella *macroscopica* (Termodinamica)? Supponiamo che gli strumenti misuratori delle quantità termodinamiche (termometri, barometri, regoli) abbiano delle scale di tempo di “reazione” caratteristici, che ne limitano la sensibilità ai cambiamenti microscopici. Sia τ_{mis} la *più piccola* di queste scale. Tutto ciò che avviene nel sistema con frequenza di cambiamento *più grande* di $1/\tau_{mis}$ non può essere registrato dagli strumenti. Una qualunque funzione dinamica $F(p(t), q(t))$ dipende dal tempo attraverso i parametri Lagrangiani e i momenti coniugati che caratterizzano il sistema. Per quanto detto sopra, una misura *termodinamica* di F non può dare informazioni “istantanee” sui valori $F(p(r), q(r))$, ma fornir una risposta *media*, dipendente dalla sensibilità degli strumenti. Dunque, se chiamiamo $F_{term}(T, V)$ il valore termodinamico di F in uno stato di equilibrio termico, avremo:

$$F_{term}(T, V) = \frac{1}{\tau_{mis}} \int_t^{t+\tau_{mis}} F(\vec{p}(t'), \vec{q}(t')) dt', \quad (1.8)$$

che rappresenta, appunto, il valore medio nell’intervallo di tempo τ_{mis} della funzione F , a partire dall’istante t in cui inizia la misura. L’equazione (1.8), ha per due aspetti “spiacevoli”: se la Termodinamica è una teoria che dà indicazioni *universali*, il primo membro non deve dipendere da τ_{mis} , che è una caratteristica specifica degli strumenti di misura usati. Viceversa, il secondo membro appare esplicitamente dipendente da τ_{mis} . Inoltre, il primo membro non deve dipendere nemmeno dall’istante t in cui la misura è iniziata, se il sistema è in equilibrio termico. Invece, il secondo membro sembra dipendere esplicitamente da t . L’eliminazione di questi due aspetti apparentemente contraddittori, è però abbastanza semplice. Cominciamo col dire che il tempo caratteristico τ_{eq} , che stabilisce il raggiungimento dell’equilibrio termico da parte del sistema, coincide in pratica con la *più grande* scala di tempi su cui avvengono i cambiamenti microscopici nel sistema stesso. Dunque, se è verificata la condizione

$$\tau_{eq} \ll \tau_{mis}, \quad (1.9)$$

1.2 Dalla Dinamica alla Termodinamica: il problema delle Scale di Tempo e gli scambi di calore

anche le parti del sistema che fluttuano più lentamente contribuiscono all'integrale nella (1.8) attraverso la loro media. Quindi, se vale la condizione (1.9), la (1.8) si può di fatto approssimare con il limite:

$$F_{term}(T, V) = \lim_{\tau_{mis} \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau_{mis}} \int_t^{t+\tau_{mis}} F(\vec{p}(t'), \vec{q}(t')) dt' \quad (1.10)$$

col che si elimina dal secondo membro la dipendenza da τ_{mis} . L'esistenza del limite (1.10) è stata provata, sotto ipotesi molto generali, per i sistemi Hamiltoniani classici (Primo Teorema di Birchoff). Il Secondo Teorema di Birchoff (che enunceremo senza dimostrazione), afferma che:

$$\begin{aligned} \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau F(\vec{p}(t'), \vec{q}(t')) dt' = \\ = \lim_{\tau_{mis} \rightarrow \infty} \int_t^{t+\tau_{mis}} F(\vec{p}(t'), \vec{q}(t')) dt' ; \forall t \geq 0 . \end{aligned} \quad (1.11)$$

La (1.11) ci garantisce che, in effetti, il valore termodinamico di una funzione, definito dalla (1.10), non dipende dall'istante in cui esso viene misurato. Tuttavia, resta ancora da dimostrare che la misura termodinamica di F è *indipendente dalle condizioni iniziali*, come richiesto dalla (2). In effetti, i due teoremi di Birchoff non provano affatto la condizione (2), perché il primo integrale nella (1.11) potrebbe dipendere dalle condizioni iniziali $\vec{p}(0)$, $\vec{q}(0)$. Discuteremo questo punto cruciale con maggiore dettaglio nel prossimo paragrafo.

Per il momento, la condizione (1.9) (che noi daremo per scontata in tutta la presente trattazione), è quella che garantisce l'*universalità* della Termodinamica, cioè il fatto che le sue *deduzioni non dipendono dagli strumenti di misura usati*. Va precisato che il calcolo di τ_{eq} è possibile, in linea di principio, attraverso lo studio delle equazioni del moto del sistema. Questo argomento, per, esula dagli scopi della trattazione. L'unico aspetto che occorre menzionare è che τ_{eq} risulta essere, a sua volta, una funzione delle variabili termodinamiche (in particolare della temperatura T). Fissato t_{mis} , la condizione (1.9) può quindi essere verificata in certe condizioni termiche, e non esserlo in altre. In generale, τ_{eq} *cresce* al diminuire di T , e *diverge* per $T \rightarrow 0$. Quindi, il *tempo di misura* τ_{mis} deve divergere a sua volta, a bassa temperatura, affinché si possa applicare la (1.10). Questo giustifica una delle formulazioni del Terzo Principio, che afferma che *nessuna* trasformazione in tempi *finiti* può raggiungere lo stato di temperatura (assoluta) nulla.

Dando per scontato che la (1.9) sia verificata, possiamo ritornare alla questione di partenza, cioè all'affermazione (1). A questo punto, essa non costituisce più una difficoltà di principio. Di fatto, ogni scambio *finito* di ener-

1. Dalla Dinamica alla Termodinamica

gia (esterno o interno al sistema), che avvenga su scale di tempo più piccole di τ_{eq} , viene “letto” dagli strumenti come una discontinuità. In questo modo abbiamo rimosso una delle difficoltà formali nel connettere gli scambi di calore con la Dinamica:

Proposizione 3. *Gli scambi di calore sono riconducibili a processi dinamici, in cui una quantità finita di energia viene scambiata con l'esterno, o trasferita da una parte all'altra del sistema, in un tempo sufficientemente piccolo ($< \tau_{eq}$).*

Possiamo notare che la (3) è una versione generalizzata del concetto dinamico di “urto anelastico”, infatti, una quantità di energia finita viene scambiata in un tempo “infinitesimo”. Gli scambi di calore sono dunque processi dinamici (microscopici) che gli strumenti di misura registrano come *urti*. Questo risultato sarà di grande importanza per gli sviluppi successivi.

Anticipando quanto vedremo meglio nel seguito, possiamo dire che il secondo membro della (1.1) (Primo Principio) si riferisce a due tipi diversi di modificazioni, corrispondenti a diverse scale di tempi (e di lunghezze). Come già sottolineato nel §1.1, il dE è un differenziale totale e quindi è calcolato, per definizione, tenendo conto di tutte le variabili dinamiche. Invece il δL , e il δQ (come indicato dal simbolo “ δ ”) sono forme differenziali *parziali*, in ciascuna delle quali entra *solo una parte* di tali variabili. In particolare, quelle che determinano il δL influenzano il sistema (essenzialmente attraverso i cambiamenti del volume) su “grandi” scale di lunghezze e di tempi. Processi di questo tipo (“lenti”), che producono solo scambi di lavoro, si dicono *adiabatici*. Viceversa, il δQ corrisponde a variabili le cui modificazioni avvengono su “piccole” scale di lunghezza e di tempi. Il problema di realizzare pienamente il legame tra Dinamica (processi microscopici) e Termodinamica (processi macroscopici) sta proprio nel definire quantitativamente la separazione tra “piccole” e “grandi” scale di tempi (e di lunghezze). Tale problema è tutt’ora aperto. Limitatamente ai nostri scopi, daremo per scontato che tale separazione tra scale piccole e grandi possa essere sempre fatta.

1.3 L’ipotesi ergodica, la Distribuzione Microcanonica e i Fondamenti Statistici della Termodinamica

Consideriamo un sistema Hamiltoniano *isolato*, la cui Hamiltoniana $H(\vec{p}, \vec{q})$ non dipende esplicitamente dal tempo. Le equazioni del moto classiche sono:

1.3 L'ipotesi ergodica, la Distribuzione Micro-canonica e i Fondamenti Statistici della Termodinamica

$$\begin{cases} \dot{\vec{q}} = \vec{\nabla}_{\vec{p}} H \\ \dot{\vec{p}} = -\vec{\nabla}_{\vec{q}} H \end{cases} \quad (1.12)$$

Nel paragrafo precedente, abbiamo lasciato in sospeso una questione importante, cioè la condizione (2). Se il sistema ammette una descrizione termodinamica, il valore medio temporale (1.10) delle funzioni dinamiche *non deve dipendere dalle condizioni iniziali*. Si osservi che questa richiesta è di natura essenzialmente *dinamica*. Essa riguarda la struttura delle equazioni del moto (1.12) per il sistema in esame. Usando il Secondo Teorema di Birchoff (1.11), possiamo fare riferimento alla quantita:

$$\langle F \rangle_{t=\infty} \equiv \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t dt' F(\vec{p}(t'), \vec{q}(t')). \quad (1.13)$$

Per soddisfare la condizione (2), dobbiamo dunque *assumere* che le equazioni del moto rendano $\langle F \rangle_{t=\infty}$ indipendente dalle condizioni iniziali, per *ogni* funzione dinamica $F(\vec{p}, \vec{q})$. Dimosteremo ora un importante risultato che determina univocamente quale debba essere il valore del limite (1.13), se si richiede che esso sia indipendente dalle condizioni iniziali. Introduciamo il cosiddetto *spazio delle fasi*, definito dai punti $\vec{Z} \equiv (\vec{p}, \vec{q})$, e indichiamo con $\vec{Z}(t, \vec{Z}_0)$ il punto nello spazio delle fasi che si muove nel tempo secondo le equazioni (1.12), partendo da condizioni iniziali $\vec{Z}_0 \equiv (\vec{p}(0), \vec{q}(0))$. Poiché il sistema è isolato, il moto avverrà sulla superficie equi-energetica

$$\Sigma(E) = \left\{ \vec{Z}; H(\vec{Z}) = E \right\}. \quad (1.14)$$

D'ora in avanti, indicheremo con $d_\sigma \vec{Z}$ il differenziale di un integrale *di superficie*. Per il teorema di Liouville, qualunque misura integrale dello spazio delle fasi è un *invariante del moto*. Da questo si ottiene

$$\langle F \rangle_\Sigma \equiv \frac{1}{\mu(\Sigma)} \int_\Sigma d_\sigma \vec{Z} F(\vec{Z}) = \frac{1}{\mu(\Sigma)} \int_\Sigma d_\sigma \vec{Z}_0 F(\vec{Z}(t, \vec{Z}_0)), \quad (1.15)$$

dove $\mu(\Sigma)$ è la misura integrale della superficie $\Sigma(E)$ (eq. (1.14)). Sotto ipotesi molto ampie di regolarità per la $F(\vec{Z})$ è possibile interscambiare gli integrali sul tempo e sui punti iniziali, e quindi scrivere

1. Dalla Dinamica alla Termodinamica

$$\begin{aligned}
\langle F \rangle_{\Sigma} &= \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t dt' \langle F \rangle_{\Sigma} \\
&= \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t dt' \frac{1}{\mu(\Sigma)} \int_{\Sigma} d_{\sigma} \vec{Z}_0 F(\vec{Z}(t', \vec{Z}_0)) \\
&= \frac{1}{\mu(\Sigma)} \int_{\Sigma} d_{\sigma} \vec{Z}_0 \underbrace{\left[\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t dt' F(\vec{Z}(t', \vec{Z}_0)) \right]}_{\langle F \rangle_{t=\infty}}.
\end{aligned} \tag{1.16}$$

La prima uguaglianza è un'identità, che segue dall'indipendenza dal tempo di $\langle F \rangle_{\Sigma}$, (prima delle (1.15)); la seconda e terza uguaglianza seguono dalla seconda delle (1.15) e dallo scambio degli integrali. Osservando che la quantità in parentesi quadre nella (1.16) coincide con $\langle F \rangle_{t=\infty}$ (1.13), si arriva alla conclusione che

Proposizione 4. *se $\langle F \rangle_{t=\infty}$ è indipendente dalle condizioni iniziali (cioè da $\vec{Z}_0 \in \Sigma(E)$), allora, necessariamente si ha*

$$\langle F \rangle_{t=\infty} = \langle F \rangle_{\Sigma} \equiv \frac{1}{\mu(\Sigma)} \int_{\Sigma} d_{\sigma}(\vec{p}, \vec{q}) F(\vec{p}, \vec{q}) = F_{term}(T, V). \tag{1.17}$$

La relazione (1.17) è fondamentale, perché ci permette di calcolare i valori termodinamici dei sistemi isolati per i quali $\langle F \rangle_{t=\infty}$ è indipendente dalle condizioni iniziali (a parte l'energia), senza risolvere esplicitamente alcuna equazione del moto, ma semplicemente eseguendo un integrale nello spazio delle fasi. Il valore di equilibrio delle quantità termodinamiche viene così a dipendere *dalla sola relazione funzionale $H(\vec{p}, \vec{q})$* che connette l'energia ai parametri Lagrangiani e ai momenti coniugati. Da questa relazione dipende infatti la struttura geometrica delle superfici equienergetiche che determinano il valore dell'integrale (1.17). Si noti, inoltre, che tale integrale dipende a sua volta, tramite $\Sigma(E)$, dall'energia totale E del sistema.

I sistemi isolati per cui $\langle F \rangle_{t=\infty}$ è *indipendente dalle condizioni iniziali* (a parte l'energia) per ogni funzione dinamica F , si dicono *ergodici*, e il teorema che eventualmente, dimostra tale proprietà si chiama, *teorema ergodico*. La sua dimostrazione è un problema di enorme difficoltà matematica. A tutt'oggi, non si è stati in grado di trovare una condizione *sufficiente* per l'ergodicità, né per la dinamica classica, né per quella quantistica. Tuttavia, essa sembra valere, sperimentalmente, come regola generale per tutti i sistemi "complessi". Esempi di evoluzione ergodica di sistemi macroscopici sono in effetti facilissimi

1.3 L'ipotesi ergodica, la Distribuzione Micro-canonica e i Fondamenti Statistici della Termodinamica

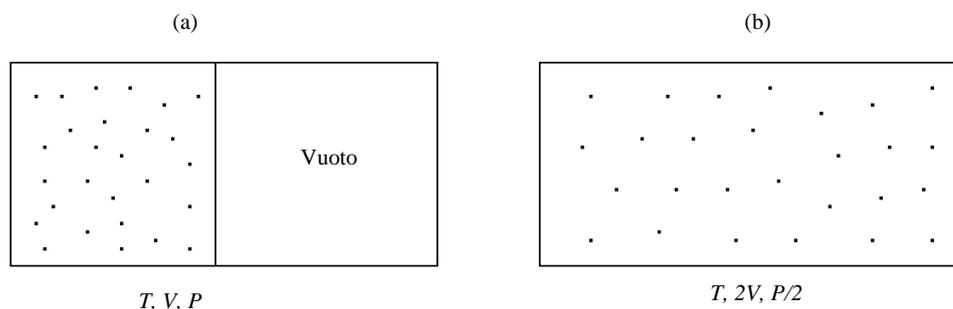


Figura 1.1: Esempio di evoluzione ergodica in un gas perfetto. Dopo la rimozione del setto separatore, le particelle occupano *spontaneamente* tutto il volume disponibile.

da trovare; si pensi ad un contenitore, isolato, diviso (per semplicità) a metà da una parete, a destra della quale c'è il vuoto, mentre a sinistra c'è un gas in equilibrio, ad una temperatura e pressione dati (vedi figura (1.1)).

Se la parete viene rimossa, ci aspettiamo che, anche senza intervenire dall'esterno, il gas occupi *spontaneamente* tutto il volume ora disponibile, estendendosi verso destra. Questo avviene senza che la temperatura cambi (il sistema è isolato), mentre la pressione, nel nuovo stato di equilibrio, risulta dimezzata. Questo processo, che ci sembra assolutamente naturale, è in realtà un esempio di, ergodicità; il sistema (gas) occupa uniformemente tutto lo spazio delle fasi reso disponibile, compatibilmente coi vincoli esterni, e indipendentemente dalle condizioni iniziali. I progressi più recenti sul problema dell'ergodicità sono venuti dalla cosiddetta Teoria dei Sistemi Dinamici, e si possono riassumere concisamente così: l'evoluzione a tempi lunghi (asintotica) di un sistema dinamico si può classificare misurando come varia asintoticamente la distanza $D(t, \vec{Z}_0 - \vec{Z}'_0) \equiv \left| \vec{Z}(t, \vec{Z}_0) - \vec{Z}(t, \vec{Z}'_0) \right|$ fra due traiettorie del sistema, partite da due diverse condizioni iniziali \vec{Z}_0 e \vec{Z}'_0 . Se D varia *esponenzialmente* nel tempo, allora, si dice che il sistema è *caotico*. Si è potuto dimostrare che tra i moti caotici, ve ne sono alcuni che realizzano un'evoluzione ergodica, almeno sul piano dell'analisi numerica. Condizione necessaria per la caoticità (e quindi per l'ergodicità), è che il sistema sia sufficientemente complesso, cioè abbia un numero abbastanza grande (≥ 2) di gradi di libertà interagenti tra loro in modo che le interazioni non possano essere eliminate da alcuna trasformazione canonica. Questo punto è molto importante per alcune questioni che riguardano la definizione microscopica del calore, e che tratteremo tra breve. Possiamo comunque concludere, dalla (1.17), che l'ipotesi ergodica, pur essendo strettamente *dinamica*, equivale ad affermare una proprietà *statistica* fondamentale: a tempi lunghi, ogni punto dello spazio delle fasi compatibile

1. Dalla Dinamica alla Termodinamica

con i vincoli esterni (per esempio, con la conservazione dell'energia totale), diventa accessibile al moto con uguale probabilità, rispetto a qualunque altro punto. In particolare, per un sistema isolato, l'ipotesi ergodica equivale ad introdurre una *distribuzione di probabilità* $\rho_{mc}(\vec{Z})$ nello spazio delle fasi, definita come

$$\rho_{mc}(\vec{Z}) = \begin{cases} \frac{1}{\mu(E)} & ; \vec{Z} \in \Sigma(E) \\ 0 & ; \vec{Z} \notin \Sigma(E) \end{cases} \quad (1.18)$$

L'equazione (1.17) può allora essere espressa come *un valore medio sulla distribuzione di probabilità* (1.18):

$$F_{term}(T, V) = \langle F \rangle_{\Sigma} = \int_{\Sigma} d_{\sigma}(\vec{p}, \vec{q}) \rho_{mc}(\vec{p}, \vec{q}) F(\vec{p}, \vec{q}). \quad (1.19)$$

La distribuzione ρ_{mc} definita dall'equazione (1.18) prende il nome di *distribuzione micro-canonica*. Essa può venire impiegata per calcolare le funzioni termodinamiche di qualunque sistema ergodico *isolato*. Dall'ipotesi ergodica (puramente dinamica) e dalla definizione (1.13) si arriva dunque a concludere che una *distribuzione di probabilità* ρ_{mc} è sufficiente per descrivere gli stati termodinamici di equilibrio. È da questo punto in poi che la *Statistica* entra a pieno diritto nella trattazione della Termodinamica, il che porta alla nuova concezione di *Termodinamica Statistica*, il cui fondatore fu Boltzmann.

Resta infine da osservare che, al di là delle difficoltà di calcolo, il valore di equilibrio (1.19) per un sistema isolato ergodico è determinato da due elementi *macroscopici*: uno è l'*energia*, che è conservata per definizione, ed entra nella definizione della superficie su cui si integra; l'altro è il *volume*. Infatti, se ipotizziamo che il sistema sia confinato in una regione finita di spazio, il campo di variabilità dei parametri Lagrangiani dovrà necessariamente dipendere dal volume di confinamento. Dove entra, allora, la Temperatura? L'unica risposta possibile è che l'energia stessa dovrà risultare funzione di T (oltre che di V , eventualmente). Il problema di stabilire questa relazione funzionale non può essere risolto soltanto attraverso l'equazione (1.19). Quindi l'ipotesi ergodica *non* basta, da sola, a stabilire un collegamento univoco tra Dinamica e Termodinamica. Come vedremo nei prossimi capitoli, occorrerà sfruttare le proprietà degli scambi di calore (3), utilizzando poi i principi della Termodinamica come relazioni di consistenza.

Capitolo 2

Il Principio di Boltzmann: deduzione e conseguenze

2.1 Sistemi canonici e scambi di calore

Oltre al caso del sistema ergodico *isolato* trattato nel §1.3, in cui si assume l'assenza di ogni interazione con l'esterno, esistono esempi di contatto con l'ambiente che sono di particolare interesse per la trattazione dei sistemi ergodici. Uno dei più importanti è il cosiddetto *contatto puramente termico*:

Proposizione 5. *Si ha contatto puramente termico quando un sistema può scambiare calore con l'ambiente esterno, senza scambiare materia, né lavoro. In tal caso si dice che il sistema è canonico.*

In particolare, un sistema è canonico *solo se* il numero di particelle che lo compongono e il volume da esso occupato sono costanti nel tempo. Lo scopo che ci proponiamo è di trovare una distribuzione ρ_c che, anche per un sistema canonico, riconduca il calcolo delle funzioni termodinamiche ad una *media nello spazio delle fasi* analoga alla (1.19).

Per prima cosa, dimostriamo che un sistema A *separabile*, cioè formato da più sottosistemi *isolati*, non può essere ergodico. È ovvio che l'affermazione è dimostrata in generale se si riesce a dimostrarla per *due* sottosistemi A_1, A_2 . Scriviamo quindi l'Hamiltoniana di A come somma di due Hamiltoniane:

$$H_{sep}(\vec{z}_1, \vec{z}_2) = h_1(\vec{z}_1) + h_2(\vec{z}_2), \quad (2.1)$$

con il consueto significato dei simboli. In questo caso dovremo semplicemente definire $\vec{Z} \equiv (\vec{z}_1, \vec{z}_2)$ come punto dello spazio delle fasi complessivo, in termini dei due punti nei rispettivi sottospazi delle fasi. Essendo i due sottosistemi isolati (anche tra loro), le rispettive energie $\varepsilon_{1,2}$, si conservano e il moto nei

2. Il Principio di Boltzmann: deduzione e conseguenze

rispettivi sottospazi delle fasi avviene sulle superfici definite dalle equazioni $h_{1,2}(\vec{z}_{1,2} = \varepsilon_{1,2})$. Scegliamo ora come funzione dinamica proprio l'Hamiltoniana del sistema "1", cioè poniamo $F(\vec{Z}) = h_1(\vec{z}) = \varepsilon_1$. Allora, dalla (1.13), segue che $\langle F \rangle_{t=\infty} = \varepsilon_1$. Per definizione, il sistema *complessivo* è ergodico solo se *ogni* quantità $\langle F \rangle_{t=\infty}$ è indipendente dalla scelta del punto iniziale sulla superficie $\Sigma_{sep}(E)$ di equazione

$$h_1(\vec{z}_1) + h_2(\vec{z}_2) = E . \quad (2.2)$$

Questo è ovviamente falso per ε_1 . Infatti dalla (2.2) si ottiene

$$\varepsilon_1 = h_1(\vec{z}_1(0)) = E - h_2(\vec{z}_2(0)) .$$

È quindi chiaro che, fissato E , il valore di ε_1 , dipende esplicitamente dalla condizione iniziale $\vec{z}_2(0)$.

L'argomento appena esposto mostra che nessun sistema ergodico contiene sottosistemi *isolati*, e che qualunque partizione si immagini di operare su un sistema ergodico, vi saranno necessariamente *interazioni meccaniche* tra le parti risultanti.

Consideriamo allora un sistema A isolato ed ergodico, formato da due sottosistemi *necessariamente* in interazione. Scriveremo la sua Hamiltoniana come:

$$H(\vec{z}_1, \vec{z}_2) = \underbrace{h_1(\vec{z}_1) + h_2(\vec{z}_2)}_{H_{sep}} + V_{int}(\vec{z}_1, \vec{z}_2) . \quad (2.3)$$

Assumiamo che $V_{int}(\vec{z}_1, \vec{z}_2)$ sia *non negativo* e si annulli quando i due sistemi sono separati. Inoltre poniamo la condizione che $V_{int}(\vec{z}_1, \vec{z}_2) \leq V_{sup}$. Il significato fisico di queste richieste è che $V_{int}(\vec{z}_1, \vec{z}_2)$ deve corrispondere a interazioni *repulsive*, comunque *finite*. Le eventuali interazioni attrattive sono da considerarsi trascurabili. Se così non fosse, infatti, bisognerebbe tenere conto della possibilità che parte della *materia* contenuta in A_1 , ed A_2 si unisca (anche temporaneamente), a formare un terzo sistema A_3 . A questo punto, però, sarebbe violata la definizione (5). A_1 e A_2 non sarebbero più sistemi *canonici*, potendo scambiare *materia* con A_3 .

L'equazione che determina la superficie equienergetica $\Sigma(E_{tot})$ su cui avviene il moto del sistema complessivo sarà:

$$h_1(\vec{z}_1) + h_2(\vec{z}_2) + V_{int}(\vec{z}_1, \vec{z}_2) = E_{tot} . \quad (2.4)$$

Assumendo come funzione dinamica $H_{sep}(\vec{Z}) = h_1(\vec{z}_1) + h_2(\vec{z}_2)$, la proprietà di ergodicità (1.17) ci permette di scrivere:

2.1 Sistemi canonici e scambi di calore

$$\langle H_{sep} \rangle_{\Sigma} = E_{tot} - \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t dt' V_{int}(\vec{z}_1, \vec{z}_2) . \quad (2.5)$$

Ora mostreremo che, se il termine di interazione $V_{int}(\vec{z}_1, \vec{z}_2)$ realizza uno *scambio di calore* (proprietà (3)) tra i due sottosistemi, allora si ha:

$$|\langle H_{sep} \rangle| \simeq E_{tot} \gg \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t dt' V_{int}(\vec{z}_1, \vec{z}_2) . \quad (2.6)$$

La (2.6) indica che il termine di interazione (interna), pur essendo fondamentale per l'ergodicità del sistema, è trascurabile nel calcolo dell'energia complessiva media del sistema stesso. Per prima cosa, cerchiamo di tradurre in termini pratici le condizioni (I.2-8). Il modo più semplice è assumere che $V_{int}(\vec{z}_1, \vec{z}_2)$ dia origine a interazioni a “range finito” tra i due sottosistemi. In termini molto semplificati questo significa che $V_{int} = 0$ (o è comunque trascurabile), se le distanze fra certe coordinate spaziali dei due sottosistemi sono tutte più grandi di un raggio d'azione finito d_{int} . La condizione di interazione a range finito è, di fatto, un pre-requisito essenziale per l'intera Meccanica Statistica. Nel caso presente, essa permette, in linea di principio, di introdurre due tempi caratteristici *finiti*. Uno è detto *tempo di interazione medio* τ_{int} , che rappresenta la durata media di ogni interazione. L'altro è detto *tempo libero medio* τ_{lib} e rappresenta il tempo medio che intercorre tra un'interazione e l'altra.

Introduciamo ora l'intervallo di tempo “vero” t_n tra la fine dell'($n-1$)-esima interazione e l'inizio dell' n -esima. Insieme a questo, introduciamo anche la durata “vera” τ_n dell' n -esima interazione (Fig.(2.1)). Allora possiamo scrivere

$$\begin{aligned} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t dt' V_{int}(\vec{z}_1, \vec{z}_2) &= \lim_{M \rightarrow \infty} \frac{1}{\sum_{n=0}^M (t_n + \tau_n)} \sum_{n=0}^M \int_{t_n}^{t_n + \tau_n} dt V_{int}(\vec{z}_1, \vec{z}_2) \leq \\ &\leq \lim_{M \rightarrow \infty} \frac{V_{sup} \sum_{n=0}^M \tau_n}{\sum_{n=0}^M (t_n + \tau_n)} \end{aligned} \quad (2.7)$$

dove, l'ultima disuguaglianza è dovuta all'ipotesi $V_{int}(\vec{z}_1, \vec{z}_2) \leq V_{Sup}$ e diverso da zero solo negli intervalli di misura τ_n . Se assumiamo, inoltre, che i t_n e i τ_n , siano *variabili casuali*, di valor medio e scarto quadratico medio *finiti*, possiamo

2. Il Principio di Boltzmann: deduzione e conseguenze

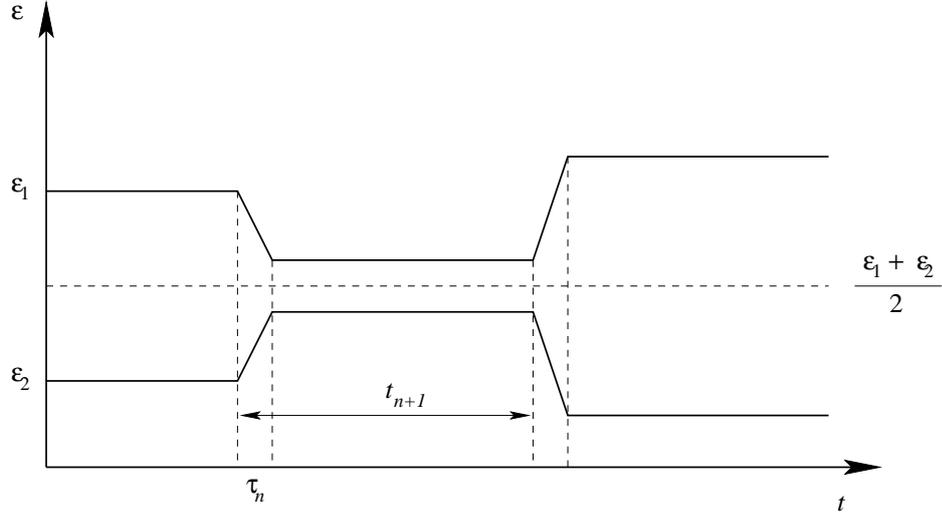


Figura 2.1: Evoluzione nel tempo dell'energia di due sistemi canonici in contatto termico.

applicare il Teorema del Limite Centrale ad entrambe le somme nell'ultimo termine della (2.7). Ciò porta al risultato:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \int_0^t dt' V_{int}(\vec{Z}_1, \vec{Z}_2) \leq \frac{V_{Sup} \tau_{int}}{\tau_{lib} + \tau_{int}} \quad (2.8)$$

Più i tempi medi di interazione sono piccoli, rispetto ai tempi liberi medi, più le interazioni si avvicinano alla condizione di scambio di calore descritta dalla (3). Infatti, se $\tau_{int} \ll \tau_{lib}$ gli scambi di energia tra i due sistemi tendono a diventare “discontinui” (vedi Fig. (2.1)). Ma se $\tau_{int} \ll \tau_{lib}$, il valore dell'integrale nel primo membro della (2.8) tende a diventare arbitrariamente piccolo, il che porta alla condizione (2.6).

In conclusione, un'interazione $V_{int}(\vec{Z}_1, \vec{Z}_2)$ che realizza uno scambio di calore *non può* essere nulla (altrimenti il sistema non sarebbe ergodico). Tuttavia, la sua influenza sul *valore medio* (nel tempo o nello spazio delle fasi) dell'energia risulta *trascurabilmente piccola*, se le interazioni stesse sono *limitate superiormente*. In tal caso, la prima quasi-uguaglianza (2.6) dice che, a tutti gli effetti pratici, l'energia termodinamica del sistema *in interazione* coincide con quella della sua parte *separabile* $H_{sep} = h_1 + h_2$ (eq. (2.3)). In altri termini, purché sia soddisfatta la condizione $\varepsilon_1 + \varepsilon_2 = E_{tot}$:

Proposizione 6. *il risultato dello scambio di calore tra due sottosistemi canonici è di farli muovere attraverso le rispettive superfici equi-energetiche di equa-*

2.1 Sistemi canonici e scambi di calore

zione $h_{1,2}(\vec{z}_{1,2}) = \varepsilon_{1,2}$, senza modificare sensibilmente la struttura geometrica delle superfici stesse.

Inoltre la Fig.(2.1) fa chiaramente capire che se le interazioni sono scambi di calore, la superficie su cui avviene il moto è data dall'equazione

$$H_{sep}(\vec{Z}) = h_1(\vec{z}_1) + h_2(\vec{z}_2) = E_{tot}$$

a parte gli intervalli di tempo τ_n (tempi di interazione). Se questi sono trascurabilmente piccoli (in media) rispetto ai tempi liberi t_n , si può concludere che:

Proposizione 7. *Agli effetti dei calcoli termodinamici, gli scambi di calore tra due sottosistemi canonici fanno muovere il sistema complessivo (isolato) sulla superficie:*

$$\Sigma_{sep}(E_{tot}) = \left\{ \vec{Z} = (\vec{z}_1, \vec{z}_2); h_1(\vec{z}_1) + h_2(\vec{z}_2) = E_{tot} \right\}$$

Le proprietà (6) (7) costituiscono un ulteriore passo avanti, nella comprensione degli scambi di calore tra varie parti di un sistema (o del sistema con l'esterno). A questo punto, per, occorre discutere l'assunzione fondamentale che i t_n , i τ_n siano *variabili casuali*, senza la quale non saremmo potuti arrivare alle (6) (7) (attraverso la (2.8)). Da dove deriva, tale assunzione? L'unica risposta possibile è che essa sia una conseguenza *dell'ipotesi ergodica* stessa. Questo legame, tuttavia, è tutt'altro che semplice da dimostrare. Per i sistemi di cui si è verificata l'ergodicità, si è visto che l'assunzione della *casualità* verificata a tutti gli effetti *pratici*. Tuttavia, le equazioni del moto (1.12) sono assolutamente *deterministiche*. Date le condizioni iniziali, esse danno soluzioni che, in linea di principio, non contengono nulla di "casuale". Come mai, allora, da equazioni deterministiche, si può arrivare a comportamenti dinamici *casuali*? Questa domanda rimane il punto più controverso e discusso della teoria dinamica dell'ergodicità.

Per concludere, possiamo chiederci che cosa avviene se, comunque scelti A_1 ed A_2 , si ha:

$$|\langle h_1 + h_2 \rangle| \simeq \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t dt' V_{int}(\vec{z}_1, \vec{z}_2). \quad (2.9)$$

La risposta è che sotto le condizioni (2.9), non ha più senso parlare della suddivisione di A in sottosistemi canonici. In questo caso, le parti interne di A interagiscono fra loro in modo da renderlo "inseparabile". Nulla per vieta di applicare la descrizione termodinamica a *tutto* A , e di fargli scambiare calore

2. Il Principio di Boltzmann: deduzione e conseguenze

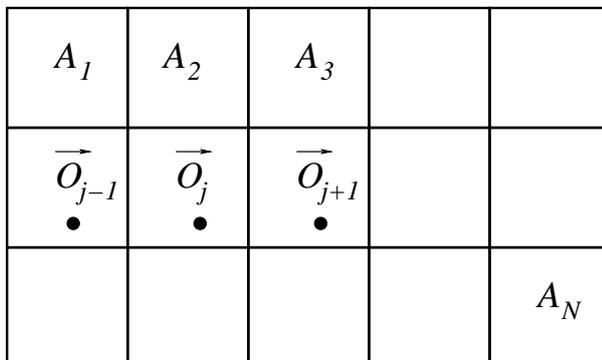


Figura 2.2: Partizione di un sistema in sottosistemi canonici, identici e distinguibili.

con altri sistemi (eventualmente identici). Quindi la condizione (2.9) segnala in effetti il raggiungimento di un limite *inferiore* per le dimensioni del sistema, sotto il quale non ha più senso parlare di partizione canonica. Tali dimensioni si traducono, in termini spaziali, nella cosiddetta “lunghezza di correlazione” L_{corr} che stabilisce fino a quale distanza un cambiamento dinamico del sistema avvenuto in un punto, si fa risentire su un altro punto. In generale, per parlare di scambi di calore fra le parti di un sistema, questo dovrà avere dimensioni *grandi* confrontate con L_{corr} . Tuttavia, esistono casi in cui L_{corr} *diverge* e dunque non si può parlare di scambi di calore *interni* al sistema, per quanto grande lo si immagini. Le *transizioni di fase* e il limite per $T \rightarrow 0$ sono un esempio di queste situazioni particolari.

2.2 La Distribuzione Canonica

Per la ricerca della distribuzione canonica, introduciamo un numero N arbitrario (ma comunque grande) di sistemi A_1, A_2, \dots, A_N , in contatto termico tra loro, secondo la definizione (5). D’ora in avanti l’ergodicità sarà data per scontata, senza più bisogno di specificarla. Nel loro complesso, questi sistemi *canonici* formano il sistema totale A_{tot} , che supporremo *isolato*.

Supponiamo che gli A_j siano *identici* tra loro, ma posti in diverse posizioni \vec{O}_j dello spazio (Fig.(2.2)). Le rispettive Hamiltoniane potranno allora essere scritte come:

$$h_j(\vec{p}_j, \vec{x}_j) = h(\vec{z}_j) ; \quad \vec{z}_j \equiv (\vec{p}_j, \underbrace{\vec{x}_j - \vec{O}_j}_{\vec{q}_j}) \quad (2.10)$$

2.2 La Distribuzione Canonica

Poiché i sottosistemi sono assunti *identici* tra loro, tutte le Hamiltoniane si riducono ad *una stessa forma* funzionale $h(\cdot)$ nelle variabili canoniche (\vec{p}_j, \vec{q}_j) riferite alle *diverse* origini delle coordinate. Tuttavia, nelle variabili canoniche (\vec{p}_j, \vec{q}_j) riferite ad *un'unica* origine comune delle coordinate, le Hamiltoniane dei sottosistemi sono in effetti *diverse* le une dalle altre, come indicato dalla forma funzionale $h_j(\cdot)$ che appare nella (2.10). Questo rende i sottosistemi *distinguibili* gli uni dagli altri, nel senso che scambiando tra loro i due sottosistemi (\vec{p}_j, \vec{x}_j) e (\vec{p}_n, \vec{x}_n) , tali che $\vec{z}_j \neq \vec{z}_n$, lo stato complessivo del sistema risulta ovviamente diverso: se, per esempio, poniamo $j = 1, n = N$, la \vec{z} che si trovava in alto a sinistra, nella Fig.(2.2), si troverà, dopo lo scambio, in basso a destra, e viceversa. Per non confondere “identità” e “indistinguibilità” (che è una condizione più forte), si pensi a gemelli mono-ovulari (identici) con nomi diversi (distinguibili). L'origine delle coordinate corrisponde ai “nomi”, per i sottosistemi in esame.

Quanto detto nel §2.1 a proposito di *due* sottosistemi, si generalizza facilmente al caso presente; possiamo quindi introdurre il punto $\vec{Z} = (\vec{z}_1, \vec{z}_2, \dots, \vec{z}_n)$ che individua lo stato del sistema complessivo A , e scriverne l'Hamiltoniana come:

$$H(Z) = \underbrace{\sum_{j=1}^N h(\vec{z}_j)}_{H_{sep}} + \text{Interazioni fra gli } \{A_j\} = E_{tot} \quad (2.11)$$

L'ultima uguaglianza tiene conto del fatto che A è isolato. Poiché i sottosistemi sono *canonici*, le interazioni tra gli $\{A_j\}$ saranno, per definizione, scambi di calore. Allora la proprietà (7) ci permette di studiare il moto sulla superficie:

$$\Sigma(E_{tot}) = \left\{ \vec{Z}; h(\vec{z}_1) + h(\vec{z}_2) + \dots + h(\vec{z}_N) = E_{tot} \right\}, \quad (2.12)$$

di misura $\mu_{sep}(E_{tot})$. Sia ε un valore generico dell'energia di uno dei sottosistemi identici. Consideriamo la superficie di equazione $h(\vec{z}_j) = \varepsilon$. In accordo con la (6), nella (II.2-3) entrano i valori di ε attraverso i quali passa ogni sottosistema al trascorrere del tempo, a causa delle interazioni (scambi di calore) con gli altri sottosistemi. Possiamo allora introdurre una funzione *densità* $n(\varepsilon, \vec{Z}(t))$ tale che $n(\varepsilon, \vec{Z}(t)) d\varepsilon$ rappresenti il numero di sottosistemi che, all'istante t , hanno un'energia compresa tra ε e $\varepsilon + d\varepsilon$. La forma esplicita di $n(\varepsilon, \vec{Z}(t))$ è ricavata nell'Appendice A (eq. (A.3)), ma non è importante per i nostri scopi. In termini di $n(\varepsilon, \vec{Z}(t))$, la (2.12) diventa:

2. Il Principio di Boltzmann: deduzione e conseguenze

$$E_{tot} = \int_{\varepsilon_m}^{\infty} n(\varepsilon, \vec{Z}(t)) \varepsilon d\varepsilon ; \forall \vec{Z} , \quad (2.13)$$

dove ε_m , è il minimo valore che può assumere l'Hamiltoniana $h(\vec{z}_j)$. Poiché il numero totale N dei sottosistemi canonici è fissato, avremo anche:

$$N = \int_{\varepsilon_m}^{\infty} n(\varepsilon, \vec{Z}(t)) d\varepsilon ; \forall \vec{Z} , \quad (2.14)$$

La *distribuzione canonica* che stiamo cercando è il valore di equilibrio termodinamico:

$$\bar{\rho}_c(\varepsilon) = \frac{\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t dt' n(\varepsilon, \vec{Z}(t'))}{N} \quad (2.15)$$

che, attraverso l'ipotesi ergodica, diventa:

$$\bar{\rho}_c(\varepsilon) = \frac{1}{N \mu_{sep}(E_{tot})} \int_{\Sigma_{sep}} d_\sigma \vec{Z} n(\varepsilon, \vec{Z}) . \quad (2.16)$$

L'espressione $\bar{\rho}_c(\varepsilon)d\varepsilon$ rappresenta la frazione di sottosistemi canonici che, all'equilibrio termico, hanno energia compresa tra ε e $\varepsilon + d\varepsilon$. Quindi $\bar{\rho}_c(\varepsilon)$ coincide con la *distribuzione di probabilità* in energia di un sistema canonico.

Per il calcolo dell'integrale (2.16), utilizzeremo un metodo elaborato da Boltzmann sul finire dell'800. Questo metodo consiste essenzialmente nel generalizzare il calcolo integrale di Riemann ad un dominio di integrazione in molte variabili. Il dominio di integrazione viene scomposto in sottodomini di misura $\Delta\mu$, poi si sommano i contributi dei sottodomini, e infine si esegue (se possibile) il limite $\Delta\mu \rightarrow 0$. È a questo punto, per, che emerge il legame profondo tra la Termodinamica e la Meccanica Quantistica. Infatti, si vedrà che il limite $\Delta\mu \rightarrow 0$ porta alcune funzioni di stato (in particolare, l'Entropia) a *divergere*. D'altra parte, la Meccanica Quantistica afferma proprio che $\Delta\mu$ *non può* tendere a zero, per principio (vedi più avanti). Dunque il metodo di Boltzmann, è, a tutti gli effetti, una vera e propria "quantizzazione", purché si prenda per $\Delta\mu$, il suo limite inferiore, fissato dalla Meccanica Quantistica. La partizione in sottodomini dello spazio delle fasi procede nel modo seguente (vedi figura (2.3)):

Proposizione 8. *si assume che l'energia di ogni sottosistema A_j possa assumere valori discreti ε_α ($\alpha = 0, 1, 2, \dots$), ordinati in modo tale che $\varepsilon_m = \varepsilon_0 < \varepsilon_1 < \dots$*

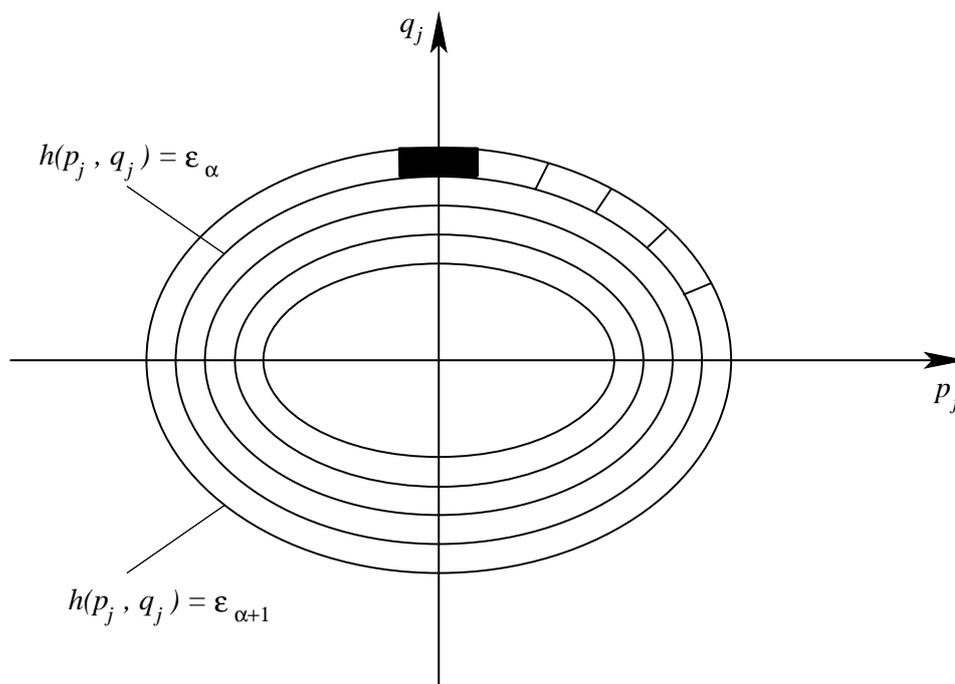


Figura 2.3: Partizione dello spazio delle fasi. Le curve chiuse (ellissi) sono le superfici equienergetiche, corrispondenti ai valori discreti dell'energia. Uno dei sottodomini che approssimano gli stati classici è evidenziato dal rettangolo nero. L'area del rettangolo corrisponde al $\Delta\mu$. L'esempio in figura è un oscillatore armonico 1-dimensionale di Hamiltoniana $h(p, q) = p^2/(2m) + q^2k/2$.

Proposizione 9. Si considera il volume μ_α , compreso tra due superfici di equazioni $h(\vec{z}_j) = \epsilon_\alpha$, $h(\vec{z}_j) = \epsilon_{\alpha+1}$ e lo si scompone in $g_\alpha = \mu_\alpha/\Delta\mu$ sottodomini di uguale volume $\Delta\mu$.

In Meccanica Classica, questi sottodomini “approssimano” gli stati di A_j che stanno sulla superficie di equazione $h(\vec{z}_j) = \epsilon_\alpha$. Poiché gli stati classici sono i punti \vec{z}_j , è chiaro che l'approssimazione migliora (classicamente), se si prendono valori sempre più piccoli per $\epsilon_{j+1} - \epsilon_j$ e per $\Delta\mu$. Naturalmente, il numero $g_\alpha = \mu_\alpha/\Delta\mu$ di stati “approssimati” (vedi la (9)) cresce mano a mano che l'approssimazione migliora, e *diverge* per $\epsilon_{j+1} - \epsilon_j \rightarrow 0$, $\Delta\mu \rightarrow 0$. Il punto cruciale è che la valutazione “approssimata” definita dalle (8) e dalle (9) è sostanzialmente *esatta*, in Meccanica Quantistica. Infatti, il Principio di Indeterminazione afferma proprio che $\Delta\mu$ ha un limite inferiore *finito*, legato alla *costante di Planck*. Questo fa sì che le assunzioni (8) (9) siano fisicamente corrette, e non solo approssimazioni “di comodo”. In Meccanica Quantistica, l'insieme *discreto* ϵ_α viene chiamato lo *spettro energetico* dell'Hamiltoniana

2. Il Principio di Boltzmann: deduzione e conseguenze

$h(\vec{z}_j)$ e il numero *finito* g_α di stati quantici che hanno energia ε_α prende il nome di *molteplicità del livello* ε_α . D'ora in avanti, anche noi chiameremo queste quantità nello stesso modo.

Dal fatto che i sottosistemi canonici A_j sono identici fra loro, segue che anche i loro spettri $\{\varepsilon_\alpha\}$ e le loro molteplicità $\{g_\alpha\}$ sono gli stessi per tutti i sottosistemi. A questo punto, la funzione $n(\varepsilon, \vec{Z})$ può essere sostituita da un vettore $\vec{n}(\vec{Z}) \equiv (n_0(\vec{Z}), n_1(\vec{Z}), \dots, n_\alpha(\vec{Z}), \dots)$, ogni componente del quale rappresenta il numero di sistemi che hanno energia ε_α , in un certo stato \vec{Z} del sistema *complessivo*. D'ora in poi, chiameremo n_α , la *popolazione* dell' α -esimo *livello energetico*. È facile vedere che le due condizioni (2.13) (2.14) si scrivono, in forma “discretizzata”:

$$E_{tot} = \sum_{\eta=0} n_\eta \varepsilon_\eta; \quad N = \sum_{\eta=0} n_\eta. \quad (2.17)$$

Possiamo quindi definire l'insieme delle popolazioni \vec{n} che soddisfano alle (2.17) come:

$$\Gamma(E_{tot}, N) = \left\{ \vec{n}; E_{tot} = \sum_{\eta=0} n_\eta \varepsilon_\eta; N = \sum_{\eta=0} n_\eta \right\}. \quad (2.18)$$

L'integrale (2.16) non è altro che il *valore medio* della variabile $n(\varepsilon, \vec{Z})$, fatto sulla distribuzione di probabilità *micro-canonica* (1.18). Nella sua versione “discretizzata”, tale integrale si può scrivere come:

$$\bar{\rho}_\alpha = \frac{1}{N} \sum_{n \in \Gamma} P(\vec{n}) n_\alpha, \quad (2.19)$$

dove $P(\vec{n})$ è la probabilità di realizzazione dell'insieme di popolazioni \vec{n} . Il simbolo $\sum_{n \in \Gamma}$ indica che la sommatoria deve essere fatta *solo* sulle popolazioni che appartengono a Γ (vedi la (2.18)), su quelle, cioè, che assicurano la conservazione dell'energia totale e del numero totale di sistemi. Poiché la distribuzione micro-canonica è *uniforme* sulla superficie $\Sigma_{sep}(E_{tot})$, nessuno stato su questa superficie è statisticamente favorito rispetto agli altri. Quindi è chiaro che la probabilità $P(\vec{n})$ è data semplicemente dal numero di modi $W_{Boltz}(\vec{n})$ con cui un insieme di popolazioni \vec{n} può essere realizzato (in Γ), diviso per il numero di possibili realizzazioni $\sum_{n \in \Gamma} W_{Boltz}(\vec{n})$. Allora, la versione, “discretizzata” dell'integrale (2.16) si scrive.

$$\bar{\rho}_\alpha \equiv \frac{n_\alpha^{eq}}{N} = \frac{\sum_{\vec{n} \in \Gamma} n_\alpha W_{Boltz}(\vec{n})}{N \sum_{\vec{n} \in \Gamma} W_{Boltz}(\vec{n})} \quad (2.20)$$

dove n_α^{eq} è il valore termodinamico (di equilibrio) dell' α -esima popolazione. Il grande vantaggio di questo metodo è che le sommatorie nella (2.20) si possono calcolare nel limite $N \rightarrow \infty$. Per prima cosa, occupiamoci di trovare i $W_{Boltz}(\vec{n})$. Dato l'insieme g_α delle molteplicità, possiamo calcolare il numero di modi $W_{Boltz}(\vec{n})$ *diversi* di realizzare le popolazioni \vec{n} come semplice problema di *calcolo combinatorio*. Questo viene affrontato in tutta generalità nell'Appendice (B) (eq. (B.3)). Dalle considerazioni lì esposte si ricava che, per sistemi *distinguibili*:

$$W_{Boltz}(\vec{n}) = N! \prod_{\alpha=0} = N! \exp \left[\sum_{\alpha=0} (n_\alpha \ln(g_\alpha/n_\alpha) + n_\alpha) \right]. \quad (2.21)$$

L'ultima uguaglianza segue dalla formula di Stirling

$$\ln(n!) = n \ln(n) - n \text{ per } n \gg 1.$$

È chiaro che stiamo ipotizzando che le popolazioni dei livelli siano comunque molto grandi. Questo è giustificato dal fatto che siamo interessati al limite $N \rightarrow \infty$. In questo limite, è anche giustificato trattare variazioni dell'ordine dell'unità sugli n_α come differenziali di variabili continue. Allora l'equazione (2.20) si può scrivere, in virtù della (2.21):

$$\frac{n_\alpha^{eq}}{N} = \frac{\int_{\Gamma} d_\sigma \vec{n} \exp[f(\vec{n})] n_\alpha}{\int_{\Gamma} d_\sigma \vec{n} \exp[f(\vec{n})]}; \quad f(\vec{n}) = \sum_{\eta=0} n_\eta [\ln(g_\eta/n_\eta) + 1]. \quad (2.22)$$

Per calcolare entrambi gli integrali nella (2.22), usiamo una generalizzazione multi-dimensionale del metodo detto "del punto di sella". Se la funzione f ha un massimo *unico e assoluto* $f(\vec{n}) = \max(f) = f_M$, corrispondente ad un certo insieme di popolazioni \vec{n} , essa viene sviluppata attorno a \vec{n} . I primi due termini dello sviluppo saranno, necessariamente f_M stesso e una funzione *quadratica negativa* degli $n_\alpha - \bar{n}_\alpha$. A questo ordine di approssimazione, l'esponenziale si trasforma dunque in una costante $\exp(f_M) = \max(W_{Boltz})$, che moltiplica una funzione *multi-Gaussiana*. Un punto importante è che il massimo in questione

2. Il Principio di Boltzmann: deduzione e conseguenze

va ricercato sulla superficie $\Gamma(E_{tot}, N)$, definita dalle condizioni (2.17). Abbiamo dunque a che fare con un problema di “massimo condizionato”, per il quale si può utilizzare il metodo *dei moltiplicatori di Lagrange*. È facile vedere che le popolazioni \bar{n}_α , che rendono massimo $W_{Boltz}(\vec{n})$ sono date da:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial n_\alpha} \right)_{\bar{n}_\alpha} = \ln \left(\frac{g_\alpha}{\bar{n}_\alpha} \right) = \gamma + \beta \varepsilon_\alpha \Rightarrow \bar{n}_\alpha = g_\alpha \exp(-\beta \varepsilon_\alpha - \gamma), \quad (2.23)$$

dove β e γ sono i due *moltiplicatori di Lagrange* relativi alla prima e alla seconda condizione (2.17), rispettivamente. Il parametro γ può quindi essere immediatamente trovato dalla seconda condizione (2.17), il che porta:

$$\begin{aligned} e^\gamma &= \frac{1}{N} \sum_{\eta=0} g_\eta \exp(-\beta \varepsilon_\eta) \\ \bar{n}_\alpha &= N \frac{g_\alpha e^{-\beta \varepsilon_\alpha}}{\sum_{\eta=0} g_\eta e^{-\beta \varepsilon_\eta}} \end{aligned} \quad (2.24)$$

Il passaggio successivo consisterebbe nell’esprimere il valore di β in funzione dell’energia totale E , utilizzando la seconda delle (2.24) e la prima condizione (2.17).

L’equazione che determina β risulta essere:

$$E_{tot} = N \frac{\sum_{\eta=0} g_\eta e^{-\beta \varepsilon_\eta} \varepsilon_\eta}{\sum_{\eta=0} g_\eta e^{-\beta \varepsilon_\eta}}. \quad (2.25)$$

Ogni ulteriore passaggio è superfluo, perché vedremo tra poco che β è direttamente legato alla *temperatura assoluta*. Di fatto, anche se non lo abbiamo ancora dimostrato, le equazioni (2.24) (2.25) già esprimono esplicitamente l’energia e le popolazioni di equilibrio in funzione dei parametri termodinamici fondamentali T e V .

Secondo quanto accennato sopra sul metodo del punto di sella, scriviamo la $f(\vec{n})$ (seconda eq. (2.22)) come:

$$\begin{aligned} f(\vec{n}) &= f(\vec{\bar{n}}) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha=0} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial n_\alpha^2} \right)_{\bar{n}_\alpha} (n_\alpha - \bar{n}_\alpha)^2 + \dots = \\ &= f_M - \frac{1}{2} \sum_{\alpha=0} \frac{(n_\alpha - \bar{n}_\alpha)^2}{\bar{n}_\alpha} + \dots, \end{aligned}$$

2.2 La Distribuzione Canonica

dove la seconda uguaglianza segue facilmente dalla (2.22), inserendo l'ultima espressione nella (2.22) e introducendo le nuove variabili $\Delta n_\alpha = n_\alpha - \bar{n}_\alpha$ si ottiene

$$n_\alpha^{eq} = \bar{n}_\alpha + \frac{\int_{\Delta\Gamma} (d_\sigma \Delta \vec{n}) \Delta n_\alpha \exp \left[-\frac{1}{2} \sum_{\alpha=0} \frac{\Delta n_\alpha^2}{\bar{n}_\alpha} \right]}{\int_{\Delta\Gamma} (d_\sigma \Delta \vec{n}) \exp \left[-\frac{1}{2} \sum_{\alpha=0} \frac{\Delta n_\alpha^2}{\bar{n}_\alpha} \right]} \quad (2.26)$$

dove gli integrali sono fatti sulla superficie

$$\Delta\Gamma = \left\{ \Delta \vec{n}; \Delta n_\alpha \geq -\bar{n}_\alpha, \sum_{\eta=0} \varepsilon_\eta \Delta n_\eta = \sum_{\eta=0} \Delta n_\eta = 0 \right\}. \quad (2.27)$$

Si osservi che la condizione $\Delta n_\alpha \geq -\bar{n}_\alpha$ deriva dal fatto che le popolazioni $n_\alpha = \bar{n}_\alpha + \Delta n_\alpha$ sono, per definizione, quantità non negative. Tuttavia tale condizione ha un effetto trascurabilmente piccolo nel limite $N \rightarrow \infty$. Infatti, si può dimostrare che, l'integrale nella (2.26) sarebbe nullo per semplici ragioni di simmetria, se Δn_α , non fosse limitato inferiormente. D'altra parte, l'estremo inferiore $-\bar{n}_\alpha \propto -N$ diventa arbitrariamente *grande negativo*, per $N \rightarrow \infty$. Inoltre, lo scarto quadratico medio δn_α , delle funzioni Gaussiane $\exp[-\Delta n_\alpha^2/(2\bar{n}_\alpha)]$:

$$\delta n_\alpha = \left[\frac{\int_{-\infty}^{\infty} d\Delta n_\alpha \exp \left[-\frac{1}{2} \frac{\Delta n_\alpha^2}{\bar{n}_\alpha} \right] \Delta n_\alpha^2}{\int_{-\infty}^{\infty} d\Delta n_\alpha \exp \left[-\frac{1}{2} \frac{\Delta n_\alpha^2}{\bar{n}_\alpha} \right]} \right]^{1/2} = \sqrt{\bar{n}_\alpha}, \quad (2.28)$$

da cui segue, per la seconda delle (2.24), che $\delta n_\alpha \propto \sqrt{N}$. In altre parole, le funzioni Gaussiane in questione si "allargano" proporzionalmente a \sqrt{N} mentre l'estremo inferiore di integrazione si allontana proporzionalmente a $-N$. Allora l'errore che si commette nell'assumere $\Delta n_\alpha \in]-\infty, +\infty[$ tende a zero come $N \exp(-N)$ nel limite $N \rightarrow \infty$. In conclusione, potremo scrivere:

$$n_\alpha^{eq} = \bar{n}_\alpha [1 + o(N \exp(-N))] . \quad (2.29)$$

L'equazione (2.29) dice che

Proposizione 10. *Le popolazioni di equilibrio \vec{n}^{eq} coincidono con le popolazioni \vec{n} che rendono massimo $W_{Boltz}(\vec{n})$, compatibilmente con i vincoli imposti,*

2. Il Principio di Boltzmann: deduzione e conseguenze

nel limite in cui il numero di sottosistemi canonici è infinito. Per un numero N finito, l'errore relativo che si commette nel confondere \vec{n}^{eq} con \vec{n} è di ordine $N \exp(-N)$.

Discutiamo il senso fisico del limite $N \rightarrow \infty$. Se ripercorriamo la nostra procedura, prendere questo limite significa assumere che *ognuno* dei sottosistemi canonici è “immerso” in un sistema *arbitrariamente* grande, che possiede le stesse caratteristiche chimiche (a causa dell'*identità* dei sottosistemi). Il sottosistema scambia con il sistema “grande” soltanto *calore*, ed è in equilibrio termico con esso. In queste condizioni, le (2.24), (2.29) ci permettono di concludere che esiste un insieme di numeri positivi $\bar{\rho}_\alpha$ minori o uguali a uno, tali che:

$$\bar{\rho}_\alpha = \frac{g_\alpha e^{-\beta \varepsilon_\alpha}}{\sum_{\eta=0} g_\eta e^{-\beta \varepsilon_\eta}}, \quad (2.30)$$

nel limite in cui il sistema “grande” diventa *infinitamente grande* ($N \rightarrow \infty$). In tale limite, l'equazione (2.30) dice che i $\bar{\rho}_\alpha$ diventano una caratteristica *intrinseca* del sottosistema stesso. Essi rappresentano le probabilità che il singolo sottosistema canonico abbia energia ε_α . Fisicamente, il sistema “infinitamente grande” che mantiene in equilibrio termico il sottosistema canonico è il cosiddetto *bagno termico*. L'indipendenza della (2.30) dal bagno termico indica anche che l'*identità* dei sottosistemi canonici è un'ipotesi semplificativa, ma non essenziale, per arrivare al risultato. In conclusione, siamo riusciti a trovare un insieme di probabilità che caratterizzano il comportamento all'equilibrio di un sistema *canonico* in contatto con un *bagno termico*. Questo è esattamente ciò che ci eravamo proposti. Dalla (2.30) è ovviamente possibile ricavare il valore termodinamico di ogni successione $\{F_\alpha; \alpha = 0, 1, 2, \dots\}$:

$$\langle F \rangle_c = \sum_{\alpha=0} \bar{\rho}_\alpha F_\alpha = \frac{\sum_{\alpha=0} g_\alpha e^{-\beta \varepsilon_\alpha} F_\alpha}{\sum_{\alpha'=0} g_{\alpha'} e^{-\beta \varepsilon_{\alpha'}}}. \quad (2.31)$$

In particolare, l'energia media di un sistema canonico risulta essere

$$E \equiv \langle \varepsilon \rangle_c = \sum_{\alpha=0} \bar{\rho}_\alpha \varepsilon_\alpha = \frac{\sum_{\alpha=0} g_\alpha e^{-\beta \varepsilon_\alpha} \varepsilon_\alpha}{\sum_{\alpha'=0} g_{\alpha'} e^{-\beta \varepsilon_{\alpha'}}}. \quad (2.32)$$

Concludiamo questo paragrafo esaminando il significato fisico dello scarto quadratico medio (2.28). Esso rappresenta, per definizione, l'ampiezza media

2.3 Il Principio di Boltzmann e il legame tra β e la Temperatura assoluta

delle fluttuazioni Δn_α della variabile “casuale” n_α attorno al suo valore medio \bar{n}_α . Tali fluttuazioni sono legate alla distribuzione di probabilità Gaussiana

$$G(\Delta n_\alpha) = \frac{\exp\left[-\frac{1}{2} \frac{\Delta n_\alpha^2}{\bar{n}_\alpha}\right]}{\int_{-\infty}^{\infty} d\Delta n_\alpha \exp\left[-\frac{1}{2} \frac{\Delta n_\alpha^2}{\bar{n}_\alpha}\right]} . \quad (2.33)$$

L’ipotesi ergodica dice che le fluttuazioni *statistiche* debbono corrispondere alle fluttuazioni *dinamiche*. Dunque possiamo concludere che, all’equilibrio termico la variabile dinamica n , ($j(r)$), che rappresenta la popolazione di un livello, fluttua *nel tempo*, attorno al suo valore medio, con ampiezza media data dalla (2.28). Allora:

$$n_\alpha(\vec{Z}(t)) = \bar{n}_\alpha \left[1 + \frac{\phi_\alpha(t)}{\sqrt{N}} \right] , \quad (2.34)$$

dove le $\phi_\alpha(t)$ sono funzioni *limitate* del tempo. La (2.34) afferma che le fluttuazioni temporali relative alle popolazioni, attorno al loro valore di equilibrio, tendono a zero come $1/\sqrt{N}$.

2.3 Il Principio di Boltzmann e il legame tra β e la Temperatura assoluta

Ritorniamo al sistema A_{tot} isolato, che abbiamo supposto di poter suddividere in un numero arbitrariamente grande di sottosistemi canonici. Se si fa interagire l’ambiente esterno, in modo che la sua energia si modifichi, e quindi lo si isola di nuovo, come saranno connessi fra loro i valori dell’energia prima e dopo la modificazione? Innanzi tutto ricordiamo che le interazioni tra i sottosistemi canonici sono, per definizione, trascurabili nel calcolo dell’energia totale. Inoltre, assumiamo che lo spettro di ogni sistema canonico sia *quantizzato*. Allora, in base alla equazione (2.17), possiamo scrivere

$$dE_{tot} = \sum_{\eta=0}^{\infty} (\varepsilon_\eta dn_\eta + n_\eta d\varepsilon_\eta) . \quad (2.35)$$

Delle due forme differenziali che compaiono nel secondo membro della (2.35), la prima si riferisce ad uno scambio energetico che *lascia intatto* lo spettro dei sistemi canonici, ma si limita a “spostare” tali sistemi da un livello a un altro, modificando in questo modo solo le *popolazioni*. Ma questa è proprio

2. Il Principio di Boltzmann: deduzione e conseguenze

la caratteristica fondamentale (6) degli scambi di calore “interni” che avvengono tra sistemi canonici. È quindi del tutto ragionevole definire $\sum_{\eta=0}^{\infty} \varepsilon_{\eta} dn_{\eta}$ come *scambio di calore* con l'esterno, cioè:

$$\delta Q \equiv \sum_{\eta=0}^{\infty} \varepsilon_{\eta} dn_{\eta} \iff \delta L = - \sum_{\eta=0}^{\infty} n_{\eta} d\varepsilon_{\eta} . \quad (2.36)$$

L'implicazione segue, ovviamente, dal Primo Principio (1.1) e dalla (2.35). Ricordiamo che il problema di interpretare microscopicamente le variazioni di energia di un sistema era già stato affrontato nel §1.2. La (lunga) strada seguita fino ad ora ci ha portato prima a capire le caratteristiche microscopiche degli scambi di calore, quindi a ricavare quelle degli scambi di lavoro dal Primo Principio. La (2.36) ci dice che gli scambi di lavoro sono quelli che modificano *i livelli energetici*, senza modificare le popolazioni.

Ma c'è un'altra fondamentale informazione che si ricava da questa visione *quantizzata* dell'energia: se una trasformazione termodinamica deve necessariamente essere descritta in termini di scambi di calore e/o lavoro, la (2.36) dice anche che

Proposizione 11. *Le molteplicità $\{g_{\alpha}\}$ dei livelli sono invarianti rispetto alle trasformazioni termodinamiche.*

Infatti, le forme differenziali (2.36) riguardano *soltanto* i livelli e le loro popolazioni, ma non le molteplicità. Da quali caratteristiche fisiche dipendono allora le molteplicità $\{g_{\alpha}\}$? La risposta che dà la Meccanica Quantistica è che i $\{g_{\alpha}\}$ dipendono solo *dalle simmetrie interne e dalle dimensioni Euclidee* del sistema. Escludiamo, ovviamente, che una trasformazione termodinamica possa cambiare le dimensioni Euclidee del sistema. Allora la più importante conseguenza della (11) è che:

Proposizione 12. *Le trasformazioni termodinamiche non modificano le simmetrie interne del sistema, determinate dalla sua Hamiltoniana $h(\vec{z})$.*

A tempo debito, torneremo sulla (12). Esaminiamo ora cosa avviene quando il calore δQ viene fornito attraverso una trasformazione *reversibile*. Dalla definizione data nel capitolo (1), sappiamo che in tal caso vengono modificate le popolazioni di *equilibrio* $\vec{n}(\beta, \dots)$. Queste sono espresse attraverso l'equazione (2.24), come funzioni esplicite del moltiplicatore di Lagrange β . I puntini si riferiscono alla dipendenza da altre possibili variabili non ancora esplicitate (per esempio, il volume). Il risultato è la forma differenziale

$$(\delta Q)_{rev} \equiv \sum_{\eta=0}^{\infty} \varepsilon_{\eta} d\bar{n}_{\eta} ; d\bar{n}_{\eta} = \frac{\partial \bar{n}_{\eta}}{\partial \beta} d\beta + \dots \quad (2.37)$$

2.3 Il Principio di Boltzmann e il legame tra β e la Temperatura assoluta

Calcoliamo ora la corrispondente variazione della funzione $\ln [W_{Boltz}(\vec{n})] \equiv \ln (W_{Boltz}^{Max})$, che è, per definizione, il logaritmo del *massimo* numero di stati di A_{tot} , che realizzano le due condizioni (2.17). Proprio a causa di ciò, possiamo utilizzare la seconda definizione (2.22) e l'equazione (2.23) per scrivere:

$$d \ln (W_{Boltz}^{Max}) = \beta \sum_{\eta=0}^{\infty} \varepsilon_{\eta} d\bar{n}_{\eta} + \gamma \sum_{\eta=0}^{\infty} d\bar{n}_{\eta} = \beta \sum_{\eta=0}^{\infty} \varepsilon_{\eta} d\bar{n}_{\eta} . \quad (2.38)$$

L'ultima uguaglianza segue dalla penultima, come conseguenza della conservazione del numero di sottosistemi canonici. Il confronto tra le due equazioni (2.37), (2.38) porta a concludere che:

$$d \ln (W_{Boltz}^{Max}) = \beta (\delta Q)_{rev} = \beta T dS_{tot} , \quad (2.39)$$

dove S_{tot} è l'entropia del sistema A_{tot} . L'ultima uguaglianza (2.39) segue dal Secondo Principio (1.2). Si noti che è proprio grazie alla (11) che il primo membro delle equazioni (2.38) e (2.39) è un *differenziale*. Se le trasformazioni termodinamiche potessero modificare anche i $\{g_{\alpha}\}$, allora il secondo membro della (2.38) sarebbe una forma differenziale *parziale* (cioè *non* esatta), mancando i contributi in dg_{α} . L'equazione (2.39), in quanto equazione tra *differenziali*, ha le seguenti implicazioni:

$$S_{tot} = S_{tot} (\ln (W_{Boltz}^{Max}))$$

$$\frac{1}{\beta T} = \frac{dS_{tot}}{d (\ln (W_{Boltz}^{Max}))} = \Phi (\ln (W_{Boltz}^{Max})) \quad (2.40)$$

In parole: la funzione di stato Entropia S_{tot} , e la quantità $(\beta T)^{-1}$ (entrambe incognite), sono funzioni della *sola* variabile $\ln (W_{Boltz}^{Max})$. Dimostriamo ora che la funzione $\Phi(\cdot)$ che appare nella seconda delle (2.40) è quella che associa all'argomento una *costante*. Per fare questo, applichiamo quanto visto finora ad un sistema isolato A'_{tot} , che contenga $N' = aN$ sottosistemi canonici identici a quelli già considerati, e che possieda un'energia (ovviamente costante) $E'_{tot} = aE_{tot}$. In termini fisici, A'_{tot} è una replica di A_{tot} , corrispondente ad un diverso contenuto di materia, ma con la stessa energia media (E_{tot}/N) per sistema canonico. Poiché sappiamo, dall'esperienza empirica, che la *temperatura* è una variabile termodinamica *intensiva*, possiamo dire immediatamente che T' (la temperatura di A'_{tot}) è uguale a T . Inoltre, dall'equazione (2.25), che determina il valore di β , si ottiene immediatamente che $\beta' = \beta$. Dunque la quantità $(\beta T)^{-1}$ è la stessa per A'_{tot} , come per A_{tot} . Tuttavia, sostituendo la (2.30) nella seconda delle (2.24), la (2.21) mostra che

2. Il Principio di Boltzmann: deduzione e conseguenze

$$\ln (W_{Boltz}^{Max}) = N \sum_{\alpha=0}^{\infty} \bar{\rho}_{\alpha} \ln \left(\frac{g_{\alpha}}{\bar{\rho}_{\alpha}} \right) . \quad (2.41)$$

Perciò, passando al sistema A'_{tot} , con $N' = aN$, la variabile che entra nella relazione funzionale $\Phi(\cdot)$ è scalata del fattore *arbitrario* a . In conclusione, chiamando x la somma a secondo membro della (2.41), la (II.3-5) dice che $(\beta T)^{-1} = \Phi(Nx) = \Phi(aNx)$ per ogni a , e quindi:

$$(\beta T)^{-1} = \text{costante} \equiv \kappa = 1.38 \cdot 10^{-16} \text{erg/K} . \quad (2.42)$$

Il valore della costante κ , detta *costante di Boltzmann*, è determinato sperimentalmente. Nel §2.7 discuteremo se κ sia o no da considerarsi una *costante universale*. Per il momento, dalla (2.42) e dalla seconda delle (2.40), otteniamo, l'espressione del *Principio di Boltzmann* a meno di una costante arbitraria S_0 :

$$\beta = \frac{1}{\kappa T} \Rightarrow dS_{tot} = \kappa d [\ln (W_{Boltz}^{Max})] \Rightarrow S_{tot} = \kappa \ln (W_{Boltz}^{Max}) + S_0 . \quad (2.43)$$

Richiamando la (2.41), l'ultima uguaglianza (2.43) dà:

$$S_{tot} = \kappa N \sum_{\alpha=0}^{\infty} \bar{\rho}_{\alpha} \ln \left(\frac{g_{\alpha}}{\bar{\rho}_{\alpha}} \right) + S_0 . \quad (2.44)$$

Si osservi che S_0 , per definizione, *non può* dipendere da $\ln (W_{Boltz}^{Max})$. In base alla (2.41), quest'ultima variabile è proporzionale al numero N di sottosistemi canonici, attraverso il fattore di proporzionalità

$$\kappa \sum_{\alpha=0}^{\infty} \bar{\rho}_{\alpha} \ln \left(\frac{g_{\alpha}}{\bar{\rho}_{\alpha}} \right) \equiv \kappa \ln (W_c) , \quad (2.45)$$

il quale dipende *unicamente* dalle caratteristiche del *singolo* sottosistema canonico si noti che la temperatura entra solo, attraverso β (prima eq. (2.43)), nella quantità $\ln (W_c)$ definita dalla (2.45). Perciò, a fissata temperatura, il valore di $\ln (W_{Boltz}^{Max})$ dipende da N , e a fissato N , esso dipende dalla temperatura. Dunque, se S_0 non dipende da $\ln (W_{Boltz}^{Max})$, esso non può dipendere nemmeno da N (né da T). Allora il limite per $N \rightarrow 0$ nella (2.44) lascia immutato S_0 , e porta a concludere che S_0 è l'entropia di un sistema formato da "zero" sottosistemi canonici. In sostanza, il suo significato fisico è quello di *entropia del vuoto*. A questo punto, richiamando il III Principio della Termodinamica, nella formulazione (1), possiamo porre $S_0 = 0$ e recuperare in forma completa

2.3 Il Principio di Boltzmann e il legame tra β e la Temperatura assoluta

il Principio di Boltzmann per la funzione di stato Entropia del sistema isolato A_{tot} :

$$S_{tot} = \kappa \ln(W_{Boltz}^{Max}) = N \kappa \ln(W_c) . \quad (2.46)$$

Si potrebbe obiettare che la procedura con cui abbiamo dimostrato che S_0 è nullo manca di autoconsistenza, poiché le formule precedenti sono state ottenute ipotizzando N *arbitrariamente grande*. Che senso ha, allora, prendere il limite $N \rightarrow 0$? Ricordiamo che l'ipotesi di avere N sistemi identici, che si scambiano calore fra loro, ma sono complessivamente isolati, è servita a ricavare la *distribuzione canonica* (2.30). Essa *non* dipende dall'ambiente *esterno* al sistema canonico (bagno termico), che lo mantiene in equilibrio. Ottenuto questo risultato, il bagno termico che, per semplicità di calcolo abbiamo supposto formato da $N - 1$ sottosistemi identici, non ha più alcuna rilevanza. Supponiamo, allora, che anche A_{tot} sia tolto dal suo isolamento, e sia mantenuto in equilibrio da *un bagno termico*, cioè che A_{tot} diventi, a sua volta, un sistema *canonico*. L'Entropia S_{tot} (eq. (2.44) sarà, per questo, diversa? La risposta è "no": una qualunque funzione di stato (e quindi anche l'Entropia) dipende *soltanto* da una coppia di variabili termodinamiche fondamentali (per esempio, T, V). Il *modo* con cui il sistema è mantenuto in equilibrio (bagno termico, isolamento termico, o altro), non influenza l'espressione delle funzioni di stato. Allora le (2.44) e (2.46) vanno semplicemente interpretate come l'entropia di N sistemi *distinguibili*, in contatto termico tra loro, qualunque sia il valore (grande o piccolo) di N . Questo giustifica il limite $N \rightarrow 0$, da cui abbiamo dedotto $S_0 = 0$. Se, invece, poniamo $N = 1$ nella (2.46) otteniamo l'espressione della funzione di stato Entropia, per un singolo sistema, *qualunque* esso sia:

$$S_{tot} = \kappa \ln(W_c) = \kappa \sum_{\alpha=0}^{\infty} \bar{\rho}_{\alpha} \ln\left(\frac{g_{\alpha}}{\bar{\rho}_{\alpha}}\right) . \quad (2.47)$$

Le equazioni (2.46), (2.47) dicono che l'entropia di sistemi *distinguibili* è una quantità *additiva*. Infatti si è già messo in evidenza il fatto che $\ln(W_c)$ dipende solo dalle caratteristiche del *singolo* sistema canonico. Viceversa, vedremo che l'additività dell'entropia viene meno anche se i sistemi considerati sono *indistinguibili*. Inoltre, l'additività dell'Entropia verrebbe meno anche per i sistemi distinguibili, se l'Entropia *del vuoto* S_0 non fosse nulla per principio.

A questo punto, è utile introdurre la seguente definizione di *Funzione di Partizione Canonica*:

$$Z_c \equiv \sum_{\alpha=0}^{\infty} g_{\alpha} e^{-\beta \epsilon_{\alpha}} . \quad (2.48)$$

2. Il Principio di Boltzmann: deduzione e conseguenze

Nota la funzione di Partizione (spesso ignoreremo il termine “canonica”), tutte le altre funzioni di stato possono essere facilmente dedotte. Per esempio, è facile verificare con l’aiuto della (2.32) e della (2.47) che

$$E = -\frac{\partial \ln(Z_c)}{\partial \beta} \quad (2.49)$$

$$S = \kappa \ln(Z_c) + \frac{E}{T} . \quad (2.50)$$

Una nuova importante quantità, l’*Energia Libera di Helmholtz*, risulta definita come

$$\phi \equiv -\kappa_B T \ln(Z_c) = E - TS , \quad (2.51)$$

dove l’ultima uguaglianza segue facilmente dalla (2.50). L’Energia Libera di Helmholtz è utile per ricavare l’espressione della Pressione. Infatti dalla (2.51) e dai Principi della Termodinamica, segue subito che

$$\begin{aligned} (d\phi)_T &= (dE)_T - T(dS)_T = (\text{II princ.}) = \\ &= (dE - \delta Q)_T = (\text{I princ.}) = -(\delta L)_T = -PdV \end{aligned} \quad (2.52)$$

dove $(dF)_X$, indica, qui come nel seguito, la variazione di una quantità F a X costante. Dalla (2.52) segue subito:

$$P = -\left(\frac{\partial \phi}{\partial V}\right)_T = \kappa T \left(\frac{\partial \ln(Z_c)}{\partial V}\right)_T . \quad (2.53)$$

Una proprietà molto importante dell’Energia Libera di Helmholtz ϕ segue dalla seconda eq. (2.51). Consideriamo due sistemi *canonici, distinguibili*, in equilibrio termico (cioè, in particolare, con la stessa temperatura). Siano $E_{1,2}$ e $S_{1,2}$ le loro Energie ed Entropie. Poiché i sistemi canonici si scambiano solo calore, che non entra nell’energia media complessiva, avremo che $E_{tot} = E_1 + E_2$, è l’Energia totale (media) del sistema. Poiché i due sistemi sono *distinguibili*, sappiamo anche che l’Entropia totale sarà $S_{tot} = S_1 + S_2$. Dalle due relazioni (2.51) segue allora che:

$$\phi_{tot} = \phi_1 + \phi_2 \Rightarrow Z_{tot} = Z_1 Z_2 \quad \text{per sistemi canonici distinguibili} \quad (2.54)$$

dove il pedice c è stato omissso per brevità. La (2.54) dice allora che l’Energia Libera di Helmholtz è una quantità *additiva*, e la funzione di Partizione canonica è una quantità *moltiplicativa* per sistemi canonici distinguibili in equilibrio

2.4 Funzioni di stato generalizzate e trasformazioni irreversibili

termico fra loro. Un'ulteriore proprietà dell'energia libera di Helmholtz verrà introdotta tra breve.

Per concludere, ribadiamo che il solo calcolo della Z_c , risolve, in linea di principio, il problema di ricavare *tutte* le funzioni di stato fondamentali. Un modo più generale di scrivere la funzione di Partizione canonica Z_c :

$$Z_c = \sum_{stati} e^{-\beta E(stati)} , \quad (2.55)$$

in cui si esprime la dipendenza dell'energia del sistema $E(stati)$ dagli stati *microscopici* del sistema stesso (quali che siano), e si esegue la somma del *fattore di Boltzmann* $\exp[-\beta E(stati)]$ su tutti gli stati possibili. La Z_c , data dalla (2.55) assume la forma (2.48) quando si assume che esistano g_α stati con la *stessa* energia ε_α .

2.4 Funzioni di stato generalizzate e trasformazioni irreversibili

Nel paragrafo precedente abbiamo visto che le popolazioni di equilibrio $\bar{\vec{n}}$ rendono massima la quantità $\ln(W_{Boltz}(\bar{\vec{n}}))$, soddisfacendo simultaneamente alle *due* condizioni (2.17) di conservazione dell'energia totale E_{tot} e del numero N di sottosistemi canonici. Ma il metodo dei moltiplicatori di Lagrange porta alla conclusione equivalente che $\bar{\vec{n}}$ rende massima la quantità

$$R(\bar{\vec{n}}) \equiv \ln(W_{Boltz}(\bar{\vec{n}})) - \beta E_{tot}(\bar{\vec{n}}) , \quad (2.56)$$

soddisfacendo alla *sola* condizione di conservazione di N . Ne consegue che

$$\sum_{\alpha=0}^{\infty} \delta n_\alpha = 0 \Rightarrow R(\bar{\vec{n}}) - R(\bar{\vec{n}} + \delta\bar{\vec{n}}) \geq 0 \quad (2.57)$$

per ogni variazione arbitraria $\delta\bar{\vec{n}}$ delle popolazioni che non modifichi N . Sviluppando in serie la (2.57) al primo ordine in $\delta\bar{\vec{n}}$ e ricordando la definizione (2.36) di scambio di calore con l'esterno, si ottiene facilmente

$$d(\ln W_{Boltz}) \geq \beta (\delta Q)_{\bar{\vec{n}}+\delta\bar{\vec{n}}}^{\bar{\vec{n}}} , \quad (2.58)$$

dove il simbolo al secondo membro indica uno scambio di calore avvenuto tra uno stato iniziale con popolazione *diversa* (di poco) da quella di equilibrio, e uno stato finale con popolazione *uguale* a quella di equilibrio. Per quanto visto nel capitolo 1, questo processo è l'esempio pi generale di trasformazione *irreversibile*. Se ora ricordiamo la prima relazione fondamentale (2.43), arriviamo a concludere che per la quantità

2. Il Principio di Boltzmann: deduzione e conseguenze

$$S_{tot}^{gen}(\vec{n}) \equiv \kappa \ln(W_{Boltz}(\vec{n})) , \quad (2.59)$$

vale la relazione generale:

$$dS_{tot}^{gen} \geq \frac{(\delta Q)_{irr}}{T} . \quad (2.60)$$

La (2.60), confrontata con il Secondo Principio della Termodinamica (1.3), dice che l'espressione (2.59) è quella dell'*entropia generalizzata* per il sistema A_{tot} . Tale espressione coincide, come deve, con la *funzione di stato* Entropia (ovvero, con l'entropia di equilibrio), quando ad un generico insieme di popolazioni \vec{n} , si sostituisce quello di equilibrio \vec{n} . L'entropia generalizzata può essere scritta anche per uno dei sottosistemi A_j , estendendo la (2.47) ad un *qualunque* insieme di probabilità $\{\rho_\alpha\}$ che non sia necessariamente quello di equilibrio, dato dalla (2.30):

$$S^{gen} = \kappa \sum_{\alpha=0}^{\infty} \rho_\alpha \ln \left(\frac{g_\alpha}{\rho_\alpha} \right) ; \rho_\alpha \geq 0 ; \sum_{\alpha=0}^{\infty} \rho_\alpha = 1 . \quad (2.61)$$

Allo stesso modo, l'energia generalizzata si scriverà:

$$E^{gen} = \sum_{\alpha=0}^{\infty} \rho_\alpha \varepsilon_\alpha . \quad (2.62)$$

D'ora in avanti sarà sottinteso che le espressioni senza l'apice "gen", indicano *funzioni di stato*. Nel testo, esse saranno indicate con l'iniziale maiuscola. A questo punto è possibile generalizzare anche l'energia libera di Helmholtz, utilizzando la seconda uguaglianza (2.54) e le (2.61) (2.62):

$$\phi^{gen}(\{\rho_\alpha\}) = E^{gen}(\{\rho_\alpha\}) - T S^{gen}(\{\rho_\alpha\}) . \quad (2.63)$$

E' lasciato al lettore la facile verifica della proprietà fondamentale:

Proposizione 13. *L'insieme di probabilità canonico (di equilibrio) $\{\bar{\rho}_\alpha\}$ è quello che rende minima la ϕ^{gen} .*

La proprietà (13) è importante per molte applicazioni pratiche. In certi casi, infatti, si riesce a calcolare sia l'Energia sia l'Entropia di un sistema, come funzione di T, V e di un altro parametro X (detto *parametro d'ordine*). Sulla natura di tale parametro non esistono restrizioni: esso può venire espresso da un *singolo* numero, da una molteplicità *finita* di numeri, o da una *funzione*. In ogni caso, il parametro X determina, indirettamente, le probabilità di occupazione dei vari livelli energetici del sistema. Allora la proprietà (13) permette

2.5 Il limite del continuo e il limite semi-classico.

di trovare il valore di equilibrio termodinamico $\bar{X}(T, V)$ attraverso la ricerca del *minimo assoluto* di $\phi^{gen}(T, V, X)$ in X tale che

$$\phi^{gen}(T, V, \bar{X}) = \min_X [\phi] = \phi(T, V) . \quad (2.64)$$

In questo testo tratteremo solo casi in cui esiste *un solo* minimo di ϕ^{gen} , cioè casi a *fase definita*. L'eventuale esistenza di *più minimi* (tipicamente due), è la condizione che caratterizza, invece, le *transizioni di fase*.

2.5 Il limite del continuo e il limite semi-classico.

Le espressioni ottenute nel §2.2, §2.3 e §2.4 sono in forma “discretizzata”. Abbiamo già sottolineato il fatto che, per la Meccanica Classica, tali espressioni rappresentano delle “approssimazioni”, equivalenti a sostituire degli integrali su variabili continue, con delle sommatorie. Secondo la Meccanica Classica, il risultato “esatto” si trova passando al cosiddetto *limite del continuo*.

Sul piano formale, il limite del continuo non fa altro che ritrasformare le somme in integrali, secondo questo schema:

$$\begin{aligned} \{\varepsilon_\alpha\} = \text{spettro} & \quad \rightarrow \quad \varepsilon \geq \varepsilon_m = \text{energia come variabile} \\ & \quad \text{energetico} & \quad \text{continua} \\ \{g_\alpha\} = \text{molteplicità} & \quad \rightarrow \quad g(\varepsilon)d\varepsilon = \text{numero di stati con energia} \\ & & \quad \text{compresa tra } \varepsilon \text{ e } \varepsilon + d\varepsilon \end{aligned} \quad (2.65)$$

D'ora in poi, chiameremo la funzione $g(\varepsilon)$ *densità degli stati* (in energia). Essa rappresenta il numero di stati del sistema per unità di energia. In generale chiameremo “densità” qualunque funzione che esprima “qualcosa” per unità di “qualcos'altro”. Per esempio, applicando la trasformazione (2.65) alla prima delle (2.30), otteniamo la *densità di probabilità canonica* in energia:

$$\bar{\rho}_c(\varepsilon) = \frac{g(\varepsilon) e^{-\beta\varepsilon}}{\int_{\varepsilon_m}^{\infty} d\varepsilon' g(\varepsilon') e^{-\beta\varepsilon'}} . \quad (2.66)$$

Dall'espressione (2.66) possiamo in modo analogo dare un'espressione dell'Energia e dell'Entropia applicando il limite del continuo (2.65) alle equazioni (2.48), (2.32) e (2.47), rispettivamente:

2. Il Principio di Boltzmann: deduzione e conseguenze

$$\begin{aligned}
 Z_c &= \int_{\varepsilon_m}^{\infty} g(\varepsilon) e^{-\beta\varepsilon} d\varepsilon \\
 E &= \int_{\varepsilon_m}^{\infty} d\varepsilon \bar{\rho}_c(\varepsilon) \varepsilon \\
 S &= \kappa \int_{\varepsilon_m}^{\infty} d\varepsilon \bar{\rho}_c(\varepsilon) \ln \left[\frac{g(\varepsilon)}{\bar{\rho}_c(\varepsilon)} \right]
 \end{aligned} \tag{2.67}$$

Come già detto più volte, per la Meccanica Classica il numero di stati con energia compresa tra ε e $\varepsilon + d\varepsilon$ è ovviamente *infinito*. Infatti, ogni *punto* dello spazio delle fasi $\vec{z} = (\vec{p}, \vec{x})$ è uno stato del sistema. Tuttavia, abbiamo già visto all'inizio del §2.2, che la procedura classica è quella di sostituire al “punto”, un volume elementare $\Delta\mu$, nella speranza di poter ottenere un valore *finito* delle espressioni finali, nel limite $\Delta\mu \rightarrow 0$. Per ogni $\Delta\mu$ finito, il numero di stati in un insieme Ω dello spazio delle fasi, di misura $\mu(\Omega)$ è quindi dato da:

$$N_{class}(\Omega) = \frac{\mu(\Omega)}{\Delta\mu} = \frac{1}{\Delta\mu} \int_{\Omega} d\vec{p} d\vec{x}. \tag{2.68}$$

Se $h(\vec{p}, \vec{x})$ è la Hamiltoniana del sistema, il numero di stati “approssimati” $N_{class}(\varepsilon)$, che hanno energia più piccola di un valore dato $\varepsilon \geq \varepsilon_m$ risulta essere, allora:

$$N_{class}(\varepsilon) = \frac{1}{\Delta\mu} \int_{h(\vec{p}, \vec{x}) < \varepsilon} d\vec{p} d\vec{x}. \tag{2.69}$$

La funzione densità degli stati in energia è a sua volta approssimata da:

$$g(\varepsilon) = \frac{dN_{class}}{d\varepsilon} = \frac{g'(\varepsilon)}{\Delta\mu}, \tag{2.70}$$

dove $g'(\varepsilon)$ non dipende da $\Delta\mu$. Sostituendo la (2.70) nella (2.66) si vede allora che la distribuzione di probabilità canonica, nel limite del continuo, è a sua volta *indipendente* da $\Delta\mu$. Infatti, $\Delta\mu$ appare a numeratore e a denominatore della medesima frazione, e dunque si semplifica. Lo stesso avviene anche per l'Energia (seconda eq. (2.67)). Ma la Funzione di Partizione e l'Entropia (prima e terza eq. (2.67)) *divergono* nel limite $\Delta\mu \rightarrow 0$. Dunque, la distribuzione canonica $\bar{\rho}_c(\varepsilon)$ e l'Energia sono quantità che risultano definibili anche se gli stati diventano *punti dello spazio delle fasi* (come prescritto dalla Meccanica Classica). Invece la Funzione di Partizione e l'entropia non sono compatibili con questa visione *classica* di stato del sistema. Per poterle definire senza ambiguità, è *necessario* che lo stato del sistema occupi un volume *finito* dello spazio delle fasi, anche nel limite del continuo. Come già anticipato nel §2.2,

2.5 Il limite del continuo e il limite semi-classico.

questa condizione (che sarebbe assurda per la Meccanica Classica) è invece una conseguenza diretta della Meccanica Quantistica. Infatti, l'espressione (2.68), viene *dedotta* dalla Meccanica Quantistica come approssimazione semi-classica di uno spettro quantico. L'unica (ma fondamentale) indicazione aggiuntiva che viene dalla Meccanica Quantistica è che

$$\Delta\mu = W_{ind} h_p^{\mathcal{N}} \quad (2.71)$$

dove \mathcal{N} è il numero di gradi di libertà del sistema, e $h_p = 6.626 \cdot 10^{-27}$ erg·sec è la *costante di Planck*. Il fattore di proporzionalità W_{ind} tiene conto della *indistinguibilità*, che è un ulteriore aspetto *quantistico* molto importante, di cui parleremo diffusamente nel capitolo 3, dedicato ai gas. È comunque utile sottolineare che la (2.71) vale sotto condizioni *più forti* di quelle per cui vale il limite del continuo (vedi più oltre). Queste condizioni, che noi chiameremo *limite semi-classico*, verranno ampiamente discusse nel capitolo 3.

Se è nota la relazione funzionale che connette l'energia ad altre variabili dinamiche, le equazioni (2.68), (2.69) e (2.70) possono essere usate per trovare la distribuzione di probabilità relativa a *quelle variabili*. Per esempio, siano (\vec{p}, \vec{x}) i momenti e i parametri Lagrangiani del sistema canonico. Allora l'equazione (2.66) assume una forma equivalente, che permette di ricavare la probabilità canonica $\tilde{\rho}_c(\vec{p}, \vec{x})d\vec{p}d\vec{x}$ che lo stato del sistema si trovi nel volume infinitesimo $d\vec{p}d\vec{x}$, attorno al punto (\vec{p}, \vec{x}) :

$$\tilde{\rho}_c(\vec{p}, \vec{x}) = \frac{e^{-\beta h(\vec{p}, \vec{x})}}{\int d\vec{p}' d\vec{x}' e^{-\beta h(\vec{p}', \vec{x}')}} \quad (2.72)$$

La funzione $\tilde{\rho}_c(\vec{p}, \vec{x})$ è la *densità di probabilità canonica nello spazio delle fasi*. Siamo così in grado di esprimere il valore di equilibrio termodinamico di *qualunque* funzione $F(\vec{p}, \vec{x})$, nel limite *semi-classico* per cui valgono le (2.68), (2.69), (2.70):

$$F_{term}(T, V) = \langle F \rangle_c = \int d\vec{p} d\vec{x} \tilde{\rho}_c(\vec{p}, \vec{x}) F(\vec{p}, \vec{x}) \quad (2.73)$$

In conclusione, la Termodinamica Statistica *non può* prescindere dai principi quantici, anche se si prende il limite del continuo. *Alcune* funzioni di stato (per esempio l'Energia) possono diventare completamente *classiche*, nel senso che la loro espressione non dipende da h_p (n da W_{ind}), in questo limite. Ma altre funzioni di stato, come l'Entropia, non diventano *mai* classiche, perché dipendono esplicitamente da h_p (e da W_{ind}), anche nel limite del continuo. Dunque, il limite del continuo *non* coincide con il limite classico. Anzi:

2. Il Principio di Boltzmann: deduzione e conseguenze

Proposizione 14. *Non esiste alcun limite (o approssimazione) che renda la Termodinamica Statistica completamente classica.*

La situazione che avvicina maggiormente la Termodinamica Statistica ad una descrizione classica, è rappresentata dal *limite semi-classico*, espresso dalla (2.71), per il quale valgono le (2.68), (2.69), (2.70), e (2.72), (2.73). Le condizioni di applicabilità del limite semi-classico (che vedremo più avanti) sono in generale *più forti* di quelle del limite del continuo, che ora discuteremo. Il limite del continuo si applica quando le sommatorie eseguite sugli spettri quantici sono approssimabili “bene” con integrali. Esprimere in forma rigorosa l’errore che si commette è una questione matematica piuttosto complessa. Noi ci limiteremo a dare una regola “empirica”, che funziona bene, almeno nei casi di cui ci occuperemo direttamente:

Proposizione 15. *L’approssimazione del continuo è ragionevole quando*

$$\beta(\varepsilon_1 - \varepsilon_0) \ll 1 ,$$

cioè, ricordando che $\beta = 1/\kappa T$ (prima eq. (2.43)), quando:

$$\varepsilon_1 - \varepsilon_0 \ll \kappa T . \tag{2.74}$$

In pratica, l’approssimazione del continuo funziona se l’energia termica caratteristica κT è *molto più grande* della differenza fra il primo livello energetico dello spettro (*primo stato eccitato*) e il livello più basso (*stato fondamentale*). La condizione (2.74) per la validità generale del limite del continuo dipende, in molti casi, dalle *dimensioni* del sistema. Infatti, la distanza $\varepsilon_{\alpha+1} - \varepsilon_\alpha$ tra livelli energetici consecutivi dipende dal *volume* V in cui il sistema è confinato. In generale, si ha che

$$\lim_{V \rightarrow \infty} (\varepsilon_{\alpha+1} - \varepsilon_\alpha) = 0 . \tag{2.75}$$

La (2.75) dice che, per questi sistemi, i livelli energetici dello spettro quantico si avvicinano sempre più l’uno all’altro, all’aumentare del volume in cui il sistema è confinato. Quindi, fissata una certa temperatura (per quanto piccola), esiste un volume sufficientemente grande, per il quale la (2.74) è verificata. Un esempio importantissimo di sistema (quantico), per il quale vale la (2.75), è la *particella puntiforme libera*.

Per concludere questo paragrafo, in cui si è molto parlato delle interconnessioni tra Termodinamica Statistica e Meccanica Quantistica, è utile una breve notazione storica. L’espressione (2.46) dell’Entropia, nota come *Principio di Boltzmann*, diede origine a molte controversie, perché i contemporanei

di Boltzmann si resero conto (come abbiamo sottolineato anche noi) che tale espressione non aveva senso fisico, nella visione *classica* della Dinamica. Questo portò a polemiche e contestazioni, che dovettero avere una qualche influenza sulla tragica fine di Boltzmann (morto suicida). Oggi sappiamo che Boltzmann fu il primo anticipatore (purtroppo inconsapevole) della Meccanica Quantistica. Lo scetticismo con cui venne accolto il suo Principio si deve probabilmente al fatto che l'Entropia non è facile da misurare direttamente. L'ipotesi di Planck sui "quanti" di energia, di lì a poco, non sarebbe stata meno "rivoluzionaria" del Principio di Boltzmann, ma in quel caso la straordinaria precisione con cui gli spettri del Corpo Nero *misurati* coincidevano con quelli *calcolati* da Planck, ottenne due effetti positivi: rese l'ipotesi di Planck "ineludibile" sul piano sperimentale, e permise di introdurre, *quantitativamente*, il valore della nuova costante universale $h_p = 6.626 \cdot 10^{-27}$ erg·sec, cioè la "firma" di una nuova teoria dinamica.

2.6 Il limite $T \rightarrow 0$

Un altro limite importante, che occorre considerare nei suoi aspetti generali è $T \rightarrow 0$. Abbiamo già sottolineato che tale limite, dal punto di vista pratico, non è realizzabile, se non impiegando tempi *infiniti*. Tuttavia, è utile analizzare questo limite sul piano formale, perché esso rappresenterà comunque il punto di arrivo "ideale", a cui tendono tutte le trasformazioni che abbassano la temperatura verso valori sempre più piccoli. La condizione (2.74), però, ci conduce subito ad una questione preliminare: il limite $T \rightarrow 0$ è compatibile col *limite del continuo*? La risposta è, in generale, negativa, e comunque va fatta caso per caso, come noi faremo nei capitoli successivi. Se consideriamo lo spettro quantizzato, invece, siamo certi che lo studio del limite $T \rightarrow 0$ porterà a risultati comunque corretti.

Per la (2.43), è ovvio che $T \rightarrow 0$ equivale a $\beta \rightarrow \infty$. Calcoliamo allora il limite per $\beta \rightarrow \infty$ delle probabilità canoniche date dalla (2.30). Raccogliendo a fattore comune il termine $\exp(-\beta\varepsilon_0)$ nella somma a denominatore, e ricordando che $\varepsilon_0 = \varepsilon_m$ è, per definizione, il minimo valore dell'energia del sottosistema canonico, si vede che:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \bar{\rho}_\alpha(T) = \delta_{\alpha,0} , \quad (2.76)$$

dove il simbolo a secondo membro è la "delta di Kronecker" (= 0 se i due indici sono diversi, = 1 se i due indici sono uguali). L'equazione (2.76) dice che allo zero assoluto la probabilità che un sistema canonico si trovi nel livello

2. Il Principio di Boltzmann: deduzione e conseguenze

di minima energia è “uno” (certezza), mentre è ovviamente zero per qualunque altro livello di energia più grande. Quindi

Proposizione 16. *nel limite $T \rightarrow 0$ ogni sistema tende a raggiungere il suo stato fondamentale, quello, cioè, che ha la minima energia.*

A questo punto, è facile applicare la (II.6-1a) all’Entropia (eq. (2.47)), il che porta:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T, V) = \kappa \ln(g_0) . \quad (2.77)$$

La (2.77) mostra che il valore dell’Entropia allo zero assoluto è proporzionale (tramite la costante di Boltzmann) al logaritmo naturale della molteplicità g_0 dello *stato fondamentale*. Ricordiamo che le molteplicità *non* sono modificate dalle trasformazioni termodinamiche (vedi (11)). Quindi la (2.77) è equivalente ad una delle formulazioni *tradizionali* del III Principio della termodinamica (vedi (2)), che afferma che l’entropia allo zero assoluto è indipendente dagli altri parametri termodinamici. Nella presente trattazione, questa forma del III Principio è stata dedotta come conseguenza della (1), cioè dell’assunzione che l’Entropia del vuoto sia nulla.

2.7 La Costante di Boltzmann κ

Il presente paragrafo non è strettamente necessario per gli sviluppi successivi, e può quindi essere omesso da chi non abbia particolare interesse alle questioni della Fisica di base.

Nel §2.3 abbiamo introdotto la costante di Boltzmann κ , che serve a stabilire una connessione *quantitativa* tra il moltiplicatore di Lagrange β e la temperatura T . Ci si può chiedere se tale costante sia “universale”, nel senso più profondo del termine che ora andremo a specificare (anticipando che la risposta è “no”). La caratteristica che hanno tutte le *vere* costanti universali (carica elettrica, velocità della luce, massa a riposo delle particelle, costante di Planck, costante di gravitazione, ecc.) è che, fissato un arbitrario sistema di unità di misura *uguale per tutte*, l’Universo risulterebbe completamente diverso se si modificassero i rapporti reciproci tra tali costanti. Per esempio, a fissato valore delle altre costanti, il valore di h_p determina le dimensioni atomiche e molecolari, e non vi è alcun dubbio che l’Universo risulterebbe “diverso” se atomi e molecole fossero molto più grandi o più piccoli. Nel caso della costante di Boltzmann, le cose non stanno esattamente così. Il punto è che nella funzione di partizione (cioè nella trattazione dei fenomeni termodinamici) non entra κ da sola, ma *l’energia termica* caratteristica κT , cioè una quantità con

le dimensioni di un'energia, espressa da una relazione lineare con ciò che noi chiamiamo "temperatura". È ragionevole pensare che all'Universo importi poco che gli uomini abbiano *prima* imparato a misurare una cosa da loro detta "temperatura", assumendo per questa una certa unità di misura, per accorgersi solo dopo qualche secolo che tale quantità collegabile linearmente ad un'energia. In sostanza, se κ venisse modificata, l'Universo rimarrebbe esattamente identico, e l'unica cosa che cambierebbe sarebbe la *nostra* unità di misura della temperatura, lasciando ovviamente l'energia κT invariata. È chiaro che l'unico aspetto "universale" (cioè indipendente dalle scelte metodologiche umane) contenuto nella costante di Boltzmann è espresso dalla seguente domanda:

L'energia di "cosa" è misurata da κT ?

Come vedremo nei capitoli seguenti, la risposta è (in termini semplificati) la seguente: κT rappresenta (a meno di un fattore di proporzionalità $3/2$) l'energia cinetica media di una singola particella in un gas all'equilibrio termico, contenuto in un recipiente a riposo rispetto all'osservatore. Si capisce allora che il contenuto universale di κ riguarda il fatto che ogni sistema macroscopico deve potersi scomporre in strutture elementari (le "particelle"), la cui energia termica (media) è *finita*. In altre parole, $\kappa > 0$ riflette la struttura *corpuscolare* della materia, come elemento universale della descrizione fisica dei fenomeni.

In conclusione, il contenuto universale di κ non è tanto nel suo valore specifico in rapporto alle altre costanti universali, quanto piuttosto nell'essere una quantità *non nulla*. È questo aspetto che fa emergere, anche a livello macroscopico, la natura corpuscolare dei sistemi fisici.

2. Il Principio di Boltzmann: deduzione e conseguenze

Appendices

Appendice A

In questa appendice intendiamo scrivere esplicitamente la funzione di distribuzione $n(\varepsilon, \vec{Z})$, introdotta nel paragrafo 1.2. Ricordiamo che la quantità differenziale $n(\varepsilon, \vec{Z}) d\varepsilon$ descrive il numero di sottosistemi che, all'istante t , hanno energia compresa tra ε e $\varepsilon + d\varepsilon$. Si assume che il lettore abbia familiarità con la distribuzione “delta di Dirac” $\delta(x)$. In caso contrario, questa appendice può essere ignorata.

Scriviamo prima di tutto la distribuzione $n_z(\vec{z}, \vec{Z})$ tale che l'espressione $n_z(\vec{z}, \vec{Z}(t)) d\vec{z}$ dà il numero di sottosistemi che, all'istante t , si trovano in un volume $d\vec{z}$ dello spazio delle fasi (del singolo sottosistema), centrato attorno al punto \vec{z} :

$$n_z(\vec{z}, \vec{Z}(t)) = \sum_{n=0}^N \delta(\vec{z}_n(t) - \vec{z}) . \quad (\text{A.1})$$

Poiché l'energia di un singolo sottosistema è data da $\varepsilon = h(\vec{z})$, il numero $N(\varepsilon, \vec{Z}(t))$ di sottosistemi che hanno energia *minore* di ε risulta, dalla (A.1):

$$N(\varepsilon, \vec{Z}(t)) = \int_{h(\vec{z}) < \varepsilon} n_z(\vec{z}, \vec{Z}(t)) d\vec{z} = \sum_{n=0}^N \int_{h(\vec{z}) < \varepsilon} \delta(\vec{z}_n(t) - \vec{z}) d\vec{z} . \quad (\text{A.2})$$

Per definizione, la distribuzione cercata è semplicemente:

$$n(\varepsilon, \vec{Z}) = \frac{dN(\varepsilon, \vec{Z})}{d\varepsilon} . \quad (\text{A.3})$$

Va precisato che, in generale, il calcolo delle espressioni precedenti a partire dalle equazioni del moto è estremamente complicato, e passa comunque per la soluzione $\vec{Z}(t) = \{\vec{z}_1(t), \vec{z}_2(t) \dots, \vec{z}_N(t)\}$ dell'intero problema dinamico. Le

A.

espressioni (A.2) e (A.3) servono unicamente a dimostrare che $n(\varepsilon, \vec{Z})$ è esprimibile come una qualunque *funzione dinamica* (cioè funzione di t , attraverso la $\vec{Z}(t)$), a cui si possono applicare le proprietà dei sistemi ergodici.

Appendice B

In questa appendice ricaveremo prima di tutto il numero di modi $W_{Boltz}(\vec{n})$ in cui è possibile realizzare un'insieme di popolazioni $\vec{n} = \{n_0, n_1, \dots, n_\alpha, \dots\}$ per i livelli $\{\varepsilon_\alpha\}$, di molteplicità $\{g_\alpha\}$ (§2.2). Ricordiamo che gli N sottosistemi sono *distinguibili*. In tal caso, sappiamo dall'analisi combinatoria, che il numero di modi di scegliere n_0 oggetti distinguibili dagli N disponibili è $N!/[n_0!(N - n_0)!]$. Inoltre, è immediato vedere che il numero di modi con cui gli n_0 oggetti *distinguibili* possono essere distribuiti nei g_0 stati è $g_0^{n_0}$. Infatti, il primo oggetto può essere collocato in g_0 stati e così anche il secondo, il terzo, ecc. Quindi, il numero W_0 di modi per realizzare la popolazione n_0 risulta:

$$W_0 = \frac{N!}{n_0!(N - n_0)!} g_0^{n_0} . \quad (\text{B.1})$$

Lo stesso ragionamento può essere applicato alle popolazioni $n_1, n_2, \dots, n_\alpha$, ricordando però che il numero di sottosistemi disponibili per la scelta è

$$(N - n_0), (N - n_0 - n_1), \dots, (N - n_0 - n_1 - \dots - n_{\alpha-1}),$$

rispettivamente. Quindi, in generale:

$$W_\alpha = \frac{(N - n_0 - n_1 - \dots - n_{\alpha-1})!}{n_\alpha!(N - n_0 - n_1 - \dots - n_\alpha)!} g_0^{n_0} . \quad (\text{B.2})$$

La quantità $W_{Boltz}(\vec{n})$ cercata è, ovviamente il *prodotto* di tutte le W_α . Eseguendo il prodotto, si vede che il fattoriale al numeratore della (B.2) si semplifica con un identico fattoriale a denominatore della $W_{\alpha-1}$. Quindi:

$$W_{Boltz}(\vec{n}) = N! \prod_{\alpha=0}^{\infty} \frac{g_\alpha^{n_\alpha}}{n_\alpha!} . \quad (\text{B.3})$$

È interessante considerare anche il caso in cui i sistemi, sempre *distinguibili*, sono però sottoposti ad un Principio di esclusione che impedisce ad uno di essi di occupare uno stato già occupato da un altro. Questo caso si applica, per

B.

esempio, a qualunque situazione (cinema, teatro, stadio, ecc.) in cui un numero N di persone (distinguibili) viene distribuito in un certo numero di posti. Si può allora pensare che i livelli $\{\varepsilon_\alpha\}$ rappresentino le *file* di poltrone o le *gradinate* di uno stadio, mentre le molteplicità $\{g_\alpha\}$ rappresentano il numero delle poltrone per fila, o dei posti a sedere per gradinata. La procedura per il calcolo del numero di modi $W_{Boltz}^{escl}(\vec{n})$ in cui N persone possono essere distribuite, è la stessa usata in precedenza, salvo il fatto che, scelte n_α persone tra quelle disponibili, la prima di queste può essere collocata in g_α posti, ma a causa del Principio di Esclusione, la seconda avrà a disposizione solo $g_\alpha - 1$ posti, la terza $g_\alpha - 2$, e così via. Quindi si deve solo sostituire, nella (B.3), al fattore $g_\alpha^{n_\alpha}$, il fattore $g_\alpha g_\alpha - 1 \dots g_\alpha - n_\alpha + 1 = g_\alpha! / (g_\alpha - n_\alpha)!$.

Il risultato è allora:

$$W_{Boltz}^{escl}(\vec{n}) = N! \prod_{\alpha=0}^{\infty} \frac{g_\alpha!}{n_\alpha! (g_\alpha - n_\alpha)!} . \quad (\text{B.4})$$

Parte II

Applicazioni: Sistemi Non Degeneri

Capitolo 3

Termodinamica dei Gas Ideali Non Degeneri

3.1 I Gas Ideali

La Hamiltoniana di un sistema di N particelle puntiformi e identiche, in interazione, si scrive:

$$H(\vec{Z}) = \sum_{j=1}^N \frac{\vec{p}_j^2}{2m} + \sum_{j=1}^{N-1} \sum_{n=j+1}^N U(|\vec{r}_j - \vec{r}_n|); \quad \vec{Z} = (\{\vec{p}_j\}, \{\vec{r}_j\}), \quad (3.1)$$

dove i parametri Lagrangiani $\{\vec{r}_j\}$ sono le posizioni occupate dai punti materiali, che rappresentano le particelle, ognuna di massa m . I momenti coniugati $\{\vec{p}_j\}$ sono, ovviamente, gli impulsi delle particelle stesse. Nella (3.1), le interazioni tra le particelle sono state introdotte come potenziali *a 2 corpi*, $-U(|\vec{r}_j - \vec{r}_n|)$, ma si possono considerare anche potenziali più complicati, “a più corpi”. La parte *separabile* H_{sep} della Hamiltoniana è data dall’energia *cinetica* del sistema. Allora:

Proposizione 17. *I Gas Ideali sono sistemi di N particelle identiche, puntiformi, contenute in un volume V , le cui interazioni reciproche espresse dai potenziali $-U(|\vec{r}_j - \vec{r}_n|)$ si possono trattare come urti, cioè come scambi di calore interni.*

Questa ipotesi è fondamentale, e giustifica il termine “ideali”, usato per indicare questi gas. Infatti, sappiamo dai capitoli precedenti che le interazioni sono *necessarie* per rendere *ergodico* il sistema, ma sotto l’ipotesi (17), esse diventano *trascurabili* nel calcolo delle funzioni termodinamiche di equilibrio. Quindi, per i nostri scopi puramente termodinamici, i gas ideali possono essere

3. Termodinamica dei Gas Ideali Non Degeneri

descritti *dalla sola energia cinetica*, come Hamiltoniana “efficace” del sistema:

$$H_{eff}(\{\vec{p}_j\}) = \sum_{j=1}^N h(\vec{p}_j); \quad h(\vec{p}_j) = \frac{\vec{p}_j^2}{2m}. \quad (3.2)$$

In molti testi si usa il termine “gas non interagenti”, perché la Hamiltoniana *efficace* non contiene le interazioni. Tuttavia, questa definizione è fuorviante: la *vera* Hamiltoniana (3.1) *deve* contenere termini di interazione (se si richiede l’ergodicità). Questa è la ragione per cui noi preferiamo usare il termine “ideali”, riferito ai gas che soddisfano la (17). Diciamo subito che le condizioni fisiche che realizzano la (17) si hanno per densità di particelle $\rho = N/V$ “abbastanza piccole”, e/o temperature “abbastanza grandi”. Questo si può capire intuitivamente dalla richiesta che le interazioni siano trattabili come *urti*. Infatti, una densità più bassa fa sì che le particelle siano (in media) “più lontane” le une dalle altre. Dunque, a fissata temperatura, il *tempo libero medio* t_{lib} fra un’interazione e l’altra aumenta al diminuire di ρ . D’altra parte, se la temperatura aumenta, si vedrà che le particelle sono in media “più veloci”. Questo fa sì che il tempo medio di interazione τ_{int} diminuisca al crescere della temperatura. Ricordando la discussione nel §2.1 sugli scambi di calore (eq. (2.8)), si capisce come il diminuire della densità e l’aumentare della temperatura favoriscano la condizione (17). Tuttavia, esprimere in termini *quantitativi* concetti “ ρ abbastanza piccolo” e “ T abbastanza grande” è tutt’altro che facile. Noi ci limiteremo a dare la condizione (17) per scontata, senza addentrarci in ulteriori dettagli.

3.2 La funzione di Partizione dei Gas Ideali. Indistinguibilità delle particelle. Bosoni e fermioni

Abbiamo già visto nel §2.3 che l’intera termodinamica degli stati di equilibrio discende dalla conoscenza della *sola* Funzione di Partizione (canonica) Z_c , espressa nella sua forma più generale dalla 2.55. Quindi, immagineremo che il nostro gas ideale sia un sistema canonico, in contatto con un bagno termico che lo mantiene in equilibrio. Per il calcolo della Z_c , dobbiamo prima di tutto esprimere l’energia (efficace) 3.2 in termini di opportune variabili che identificano lo stato del sistema. Sappiamo anche che usare come stato il concetto classico di *punto dello spazio delle fasi* non è conveniente, se si vuole evitare la divergenza di Z_c . Quindi utilizzeremo nuovamente il metodo di Boltzmann, riservandoci di effettuare poi il limite del continuo in modo opportuno. Introduciamo, dunque, lo spettro $\{\varepsilon_\alpha\}$ e le molteplicità $\{g_\alpha\}$ della

3.2 La funzione di Partizione dei Gas Ideali. Indistinguibilità delle particelle. Bosoni e fermioni

Hamiltoniana $h(\vec{p}_j) = \vec{p}_j^2/(2m)$ (eq. 3.2) del *singolo* sistema (il punto materiale), e consideriamo il vettore $\vec{n} = (n_0, n_1, \dots, n_\alpha, \dots)$, ogni componente del quale rappresenta (ad un certo istante) il numero di particelle che stanno nel corrispondente livello ε_α , cioè le *popolazioni dei livelli*. In questi termini, l'energia E del gas diventa:

$$E(\vec{n}) = \sum_{\alpha=0}^{\infty} n_\alpha \varepsilon_\alpha, \quad (3.3)$$

con la condizione che il numero delle particelle sia conservato:

$$N = \sum_{\alpha=0}^{\infty} n_\alpha. \quad (3.4)$$

Poiché la 3.3 mostra che E è una funzione del *solo* \vec{n} , la formula generale 2.55 ci permette di scrivere:

$$Z_c = \sum_{\vec{n} \in \Gamma} W(\vec{n}) e^{-\beta E(\vec{n})}, \quad (3.5)$$

dove Γ è l'insieme degli \vec{n} che soddisfano alla 3.4, e $W(\vec{n})$ è il numero di modi con cui un insieme di popolazioni \vec{n} può essere realizzato. A prima vista, si potrebbe credere che $W(\vec{n})$ sia semplicemente il $W_{Boltz}(\vec{n})$ espresso dalla 2.21, ma questa deduzione non è corretta. Si osservi, infatti, che la Hamiltoniana di ogni singola particella del gas (seconda eq. 3.2) *non* contiene alcun elemento che la distingua dalle altre. Invece, nelle Hamiltoniane dei singoli sotto-sistemi canonici introdotte nel §2.2 (eq. 2.10), l'origine delle coordinate \vec{O}_j era *diversa* per ogni sotto-sistema. In quella sede abbiamo sottolineato che \vec{O}_j giocava come il nome (diverso), attribuito a dei gemelli mono-ovulari (identici), il che rendeva i sotto-sistemi *distinguibili*. Nel caso presente, invece, i “gemelli” (le particelle del gas) sono non soltanto *identici*, ma hanno anche lo *stesso nome*. Possiamo chiederci se esistono altre caratteristiche che rendano distinguibili le particelle identiche, anche se hanno la stessa Hamiltoniana. Per la Meccanica Classica la risposta è “sì”: le particelle sono distinguibili *comunque*, perché le loro traiettorie nello spazio delle fasi sono individuabili *singolarmente* (almeno in linea di principio). In altre parole, il “nome” diverso delle particelle, in Meccanica Classica, è rappresentato dalla loro diverse condizioni iniziali. Invece, per la Meccanica Quantistica, le particelle *identiche*, che hanno la *stessa* Hamiltoniana, sono *indistinguibili per principio*. Allora si deve concludere che:

Proposizione 18. *Lo stato del gas non cambia, scambiando tra loro due qualunque delle particelle.*

3. Termodinamica dei Gas Ideali Non Degeneri

La 18 è un altro fondamentale effetto *quantistico* che impedisce la possibilità di un *verolimit*e classico della Termodinamica Statistica.

C'è un altro aspetto importante, che differenzia il caso dei sotto-sistemi identici, posti in diverse posizioni dello spazio (distinguibili) e le particelle identiche che condividono lo stesso volume (indistinguibili). Nel primo caso, due sotto-sistemi non sono *mai*, in realtà, nello *stesso* stato. Consideriamo la Fig.2.3 di pagina 29. Due (o più) oscillatori, per esempio il j -esimo e il k -esimo, possono trovarsi, ad un certo istante, nello “stesso” rettangolo (per esempio, quello evidenziato in nero), ma in realtà i rettangoli sono *due*, perché l'origine della coordinata è diversa. In altre parole, il k -esimo oscillatore si trova in *un'altra figura*. Invece, se le particelle hanno la stessa Hamiltoniana, la possibilità di occupare lo stesso stato è concreta. Ha dunque senso chiedersi se l'occupazione doppia o multipla sia possibile o no. La Meccanica Quantistica stabilisce che esistono due tipi di particelle, denominate *Bosoni* e *Fermioni*. I primi (Bosoni) possono occupare, *senza limitazione di numero*, lo stesso stato. I secondi (Fermioni) *non possono* occupare uno stato già occupato da un altro fermione (identico). Questo comportamento dei Fermioni va sotto il nome di *Principio di Esclusione* (o Principio di Pauli). Di solito, il Principio di Esclusione si incontra per la prima volta nei corsi di Chimica, quando si affronta il problema delle proprietà *chimiche* degli atomi, che sono dovute agli Elettroni. In effetti, gli elettroni sono Fermioni e si ricorderà, da quei corsi, che il Principio di esclusione è alla base del *Sistema Periodico*. Vedremo, a tempo debito, che esso è responsabile di altre fondamentali proprietà, come, ad esempio, la distinzione fra *conduttori* e *non-conduttori*.

In conclusione, il $W(\vec{n})$ che appare nella 3.5 è diverso dal $W_{Boltz}(\vec{n})$ per due ragioni: l'*indistinguibilità* delle particelle (vd. la 18) e la necessità di trattare in modo diverso i gas di Fermioni e i gas di Bosoni, introducendo, per i primi, il vincolo dell'occupazione *singola* o *nulla* dello stato. Questo problema di puro calcolo combinatorio, è stato risolto nell'Appendice C e dà:

$$W(\vec{n}) = \begin{cases} W_{FD} = \prod_{\alpha=0}^{\infty} \frac{g_{\alpha}!}{(g_{\alpha} - n_{\alpha})! n_{\alpha}!} & \text{Fermioni} \\ W_{BE} = \prod_{\alpha=0}^{\infty} \frac{(g_{\alpha} + n_{\alpha} - 1)!}{(g_{\alpha} - n_{\alpha})! n_{\alpha}!} & \text{Bosoni} \end{cases} \quad (3.6)$$

I pedici “FD” e “BE” stanno per “Fermi-Dirac” e “Bose-Einstein”, rispettivamente, a ricordare i quattro scienziati che hanno ricavato, per vie diverse e indipendentemente, le quantità indicate.

3.3 Gas Ideali Non Degeneri: calcolo delle funzioni termodinamiche

Per trovare la Funzione di partizione, si deve procedere al calcolo della somma (3.5) inserendo una delle due espressioni (3.6), a seconda del “tipo” di particelle che costituiscono il gas ideale (bosonico o fermionico) in esame. Questo problema verrà risolto in dettaglio più avanti, nel capitolo dedicato ai *Gas Degeneri*. Per il momento, esaminiamo un caso molto importante per le applicazioni pratiche, che porta ad una notevole semplificazione delle due espressioni (3.6). Nell’Appendice C è riportata la dimostrazione del seguente risultato:

$$\left. \begin{array}{l} W_{FD}(\vec{n}) \\ W_{BE}(\vec{n}) \end{array} \right\} = \frac{W_{Boltz}(\vec{n})}{N!} \prod_{\alpha=0}^{\infty} \left[1 + o\left(\left\{\frac{n_{\alpha}}{g_{\alpha}}\right\}\right) \right]^{n_{\alpha}}, \quad (3.7)$$

che si legge:

Le due quantità $\ln[W_{FD}(\vec{n})]$ e $\ln[W_{BE}(\vec{n})]$ sono approssimabili come il logaritmo di un’unica espressione:

$$W_{ND}(\vec{n}) \equiv \frac{W_{Boltz}(\vec{n})}{N!} = \prod_{\alpha=0}^{\infty} \frac{g_{\alpha}^{n_{\alpha}}}{n_{\alpha}!} \quad (3.8)$$

nel limite:

$$\frac{n_{\alpha}}{g_{\alpha}} \ll 1, \text{ per ogni } \alpha. \quad (3.9)$$

La condizione (3.9) prende il nome di *Limite di Non-Degenerazione*, come indicato dal pedice “ND” nell’espressione (3.8). Nel §3.6 di questo capitolo daremo una condizione termodinamica per la validità della (3.9). Fisicamente, le (3.7) - (3.9) si spiegano abbastanza facilmente: la condizione (3.9) significa, in termini pratici, che in ogni livello energetico ε_{α} ci sono *pochissime* particelle, rispetto al numero di stati disponibili in quel livello. In tal caso, il vincolo dell’occupazione *singola o nulla* per i Fermioni, gioca un ruolo trascurabile. Che le particelle siano Fermioni o Bosoni, esse hanno comunque una probabilità molto alta di occupare *ognuna un singolo stato*. Questo giustifica il fatto che il limite di $W_{FD}(\vec{n})$ e $W_{BE}(\vec{n})$ sia lo stesso. Che tale limite sia dato da $W_{Boltz}/N!$, è pure comprensibile: se ogni particella occupa, di fatto, un singolo stato, allora l’unica differenza rispetto al calcolo di W_{Boltz} è l’*indistinguibilità*, il che porta a dividere per $N!$, cioè per il numero di possibili *permutazioni* delle N particelle, ognuna delle quali lascia immutato lo stato complessivo del gas (si ricordi la (18)). Possiamo quindi concludere che per i *gas non degeneri*:

3. Termodinamica dei Gas Ideali Non Degeneri

$$\begin{aligned}
 Z_c &= \frac{1}{N!} \sum_{n \in \Gamma} W_{Boltz}(\vec{n}) \exp \left[-\beta \sum_{\alpha=0}^{\infty} n_{\alpha} \varepsilon_{\alpha} \right] = \\
 &= \sum_{n \in \Gamma} \exp \left\{ \underbrace{\sum_{\alpha=0}^{\infty} \left[n_{\alpha} \ln \left(\frac{g_{\alpha}}{n_{\alpha}} \right) + n_{\alpha} (1 - \beta \varepsilon_{\alpha}) \right]}_{f(\vec{n})} \right\} \quad (3.10)
 \end{aligned}$$

dove nella seconda uguaglianza si è usata la formula (2.21). Per il calcolo della seconda somma (3.10), procederemo in modo del tutto analogo a quello usato per le somme in (2.19) e (2.20), cioè, utilizzeremo il metodo del *punto di sella*, sviluppando la $f(\vec{n})$ attorno al suo punto di massimo \vec{n} . Come nel §2.2, anche qui abbiamo un problema di massimo *condizionato*, poiché \vec{n} deve soddisfare alla condizione (3.4), che garantisce la conservazione del numero delle particelle. Non abbiamo invece alcuna condizione di conservazione dell'energia (3.3), perché il gas, per noi, è un sistema canonico che scambia *calore* con un bagno termico, in modo da mantenersi in equilibrio. Quindi l'Energia *media* (che è una funzione di stato) è costante, ma l'energia *generalizzata* (3.3) fluttua nel tempo, attorno al suo valore medio, così come fluttua il valore delle popolazioni $n_{\alpha}(t)$.

Introducendo il *solo* moltiplicatore di Lagrange γ , relativo alla conservazione del numero di particelle, la ricerca del massimo di $f(\vec{n})$, data dalla (3.10), porta al seguente risultato:

$$\bar{n}_{\alpha} = g_{\alpha} e^{-(\beta \varepsilon_{\alpha} + \gamma)} \quad \Rightarrow \quad \bar{\rho}_{\alpha} \equiv \frac{\bar{n}_{\alpha}}{N} = \frac{g_{\alpha} e^{-\beta \varepsilon_{\alpha}}}{\sum_{\eta=0}^{\infty} g_{\eta} e^{-\beta \varepsilon_{\eta}}}. \quad (3.11)$$

È immediato verificare che la (3.11) coincide esattamente con l'espressione (2.30). Ricordiamo che, in analogia col capitolo 2, $\bar{\rho}_{\alpha}$ rappresenta la probabilità che un "sotto-sistema" canonico (una particella, in questo caso), abbia energia ε_{α} . Se ora sviluppiamo $f(\vec{n})$ fino al secondo ordine in $\Delta n_{\alpha} = n_{\alpha} - \bar{n}_{\alpha}$, otteniamo:

3.3 Gas Ideali Non Degeneri: calcolo delle funzioni termodinamiche

$$f(\vec{n}) = N \sum_{\alpha=0}^{\infty} \left[\overbrace{\bar{\rho}_{\alpha} \ln \left(\frac{g_{\alpha}}{\bar{\rho}_{\alpha}} \right) - \beta \bar{\rho}_{\alpha} \varepsilon_{\alpha}}^{-\beta \phi_{part}} \right] + \quad (3.12)$$

$$- [N \ln(N) - N] - \sum_{\alpha=0}^{\infty} \frac{\Delta n_{\alpha}^2}{2\bar{n}_{\alpha}} + o(\Delta n_{\alpha}^3)$$

Si noti che la prima sommatoria nella (3.12) è effettivamente uguale all'Energia Libera di Helmholtz ϕ_{part} di una *singola particella*, moltiplicata per $-\beta$. Questo si può verificare facilmente, ricordando le formule generali (2.32), (2.47) e (2.51). Inserendo la (3.12) nella (3.10), trattando le somme come integrali ($n_{\alpha} \gg 1$) ed eseguendo gli integrali Gaussiani sui Δn_{α} , si ottiene:

$$Z_c = \left[\frac{e^{-\beta \phi_{part}(1-\Lambda)} e}{N} \right]^N ; \quad \Lambda = \frac{1}{2N Z_{part}} \sum_{\alpha=0}^{\infty} \ln(2\pi \bar{n}_{\alpha}), \quad (3.13)$$

dove e è il numero di Nepero e $Z_{part} = e^{-\beta \phi_{part}}$ è la Funzione di Partizione della *singola particella*. Sotto ipotesi molto generali, è possibile dimostrare (vedi Appendice C) che $\Lambda = o\left[\frac{(\ln N)^c}{N}\right]$, dove c è un opportuno esponente. In altre parole, nel limite $N \rightarrow \infty$, possiamo scrivere:

$$Z_c = \left[\frac{e^{-\beta \phi_{part}} e}{N} \right]^N = \left[\frac{Z_{part} e}{N} \right]^N \Rightarrow \phi = N \phi_{part} + \kappa T \ln(N!), \quad (3.14)$$

dove si è usata, all'inverso, la formula di Sterling per $\ln(N!)$. A questo punto, le formule generali (2.49) e (2.50) danno le espressioni dell'Energia e dell'Entropia del gas, in termini della Energia (media) E_{part} , ed Entropia (media) S_{part} della singola particella:

$$E = N E_{part} = N \sum_{\alpha=0}^{\infty} \bar{\rho}_{\alpha} \varepsilon_{\alpha}; \quad (3.15)$$

$$S = N S_{part} - \kappa \ln(N!) = \kappa N \sum_{\alpha=0}^{\infty} \bar{\rho}_{\alpha} \ln \left[\frac{g_{\alpha} e}{N \bar{\rho}_{\alpha}} \right].$$

È istruttivo confrontare i risultati (3.14) e (3.15) con quelli che si sarebbero ottenuti se le particelle fossero state *distinguibili*. In tal caso, il calcolo sarebbe stato molto più semplice, perché avremmo potuto utilizzare la *proprietà moltiplicativa* (2.54) delle Funzioni di Partizione Canoniche, per i sistemi *distinguibili*, ottenendo facilmente:

3. Termodinamica dei Gas Ideali Non Degeneri

$$Z_c^{dist} = (Z_{part})^N ; \phi^{dist} = N \phi_{part} ; E^{dist} = N E_{part} ; S^{dist} = N S_{part} . \quad (3.16)$$

Si noti che l'energia rimane la stessa, così come la probabilità di occupazione $\bar{\rho}_\alpha$. Dunque:

Proposizione 19. *Per i gas ideali non degeneri, l'indistinguibilità delle particelle non produce alcun effetto sull'energia e sulla distribuzione delle particelle nei vari livelli:*

$$E = E^{dist} ; \bar{\rho}_\alpha = \bar{\rho}_\alpha^{dist} . \quad (3.17)$$

Viceversa, anche nel limite di non-degenerazione, si ottengono risultati diversi per le altre funzioni termodinamiche:

$$Z_c = \frac{Z_c^{dist}}{N!} ; \phi = \phi^{dist} + \kappa T \ln(N!) ; S = S^{dist} - \kappa \ln(N!) . \bar{\rho}_\alpha = \bar{\rho}_\alpha^{dist} . \quad (3.18)$$

A prima vista, potrebbe sembrare che una costante additiva nell'Energia Libera di Helmholtz e nell'Entropia, non debba avere alcun effetto importante, visto che, in pratica, ciò che si misura sono *differenze* di energia o di entropia tra stato e stato. In realtà, vedremo che non è sempre così. In almeno due casi (il Paradosso di Gibbs: §3.7 e l'Equilibrio Termico delle Reazioni Chimiche), la presenza del fattore $1/(N!)$ nella Funzione di Partizione, risulterà fondamentale.

3.4 Il Limite del Continuo per i Gas Ideali non degeneri

Un fatto importante, espresso dalle (3.14), (3.15) è che:

Proposizione 20. *Le funzioni termodinamiche di un gas ideale, nel limite di non-degenerazione, possono essere dedotte dalla funzione di partizione della singola particella.*

In realtà, l'affermazione (20) ha una validità più vasta, e si può applicare anche a sistemi che non siano i gas ideali, purché sia assunto il limite di non-degenerazione. Se si abbandona questa condizione, invece, vedremo che l'affermazione (20) non è più vera. Una conseguenza importante della (20), che ora dimostreremo, e che per i *sistemi non degeneri* il limite del continuo coincide con il *limite semi-classico*, di cui abbiamo già parlato nel §2.5. Dimostreremo inoltre che $W_{ind} = N!$, (eq. (2.71)). In sostanza possiamo dire che:

3.4 Il Limite del Continuo per i Gas Ideali non degeneri

Proposizione 21. *Il Limite Semi-Classico si realizza quando sono applicate, simultaneamente, le condizioni di non-degenerazione (3.9) e quelle di continuità dello spettro (2.74).*

In base alla (20), per ottenere il limite del continuo *dell'intero gas*, è sufficiente eseguirlo sulla Funzione di partizione della *singola* particella Z_{part} . Calcoliamo, quindi, la densità degli stati $g(\varepsilon)$ della singola particella libera, secondo le formule generali (2.69), (2.70):

$$g(\varepsilon) = \begin{cases} \frac{1}{\Delta \mu_{part}} \frac{d}{d\varepsilon} \left[\int_V d\vec{r} \liminf \int_{(p^2/2m) \leq \varepsilon} d\vec{p} \right]; & \varepsilon = 0 \\ = 0; & \varepsilon < 0 \end{cases} \quad (3.19)$$

dove, ricordando la (2.71):

$$\Delta \mu_{part} = h_p^3. \quad (3.20)$$

Diamo qualche chiarimento sulle equazioni (3.19), (3.20). La prima deriva dal fatto che l'Hamiltoniana della particella libera è $\vec{p}^2/2m \geq 0$ e che la particella stessa è confinata in un volume V (qui e nel seguito, useremo lo stesso simbolo V per indicare sia la regione di confinamento, sia la sua misura integrale, cioè il volume propriamente detto). La seconda deriva direttamente dalla (2.71), nel caso in cui i gradi di libertà siano *tre* (la particella è *puntiforme*). Inoltre si è posto $W_{ind} = 1$, poiché, essendo la particella *singola*, non si pone alcun problema di distinguibilità. A questo punto, è sufficiente osservare che il secondo integrale nella (3.19) coincide con il volume di una sfera di raggio $\sqrt{2m\varepsilon}$. Allora le (3.19), (3.20) danno:

$$g(\varepsilon) = \begin{cases} \frac{2\pi V (2m)^{3/2} \varepsilon^{1/2}}{h_p^3}; & \varepsilon = 0 \\ = 0; & \varepsilon < 0 \end{cases} \quad (3.21)$$

Per mezzo della (3.21), la Z_{part} , per la singola particella risulta:

$$Z_{part} = \int_0^\infty g(\varepsilon) e^{-\beta\varepsilon} d\varepsilon = \frac{V (2\pi m \kappa T)^{3/2}}{h_p^3} \quad (3.22)$$

Ricordando la (3.20), è facile verificare che lo stesso risultato si sarebbe ottenuto utilizzando l'espressione (3.19):

3. Termodinamica dei Gas Ideali Non Degeneri

$$\begin{aligned}
 Z_{part} &= \frac{1}{h_p^3} \int_V d\vec{r} \int_{\mathbb{R}^3} e^{-\beta h(\vec{p})} d\vec{p} = \\
 &= \frac{V}{h_p^3} \int_{\mathbb{R}^3} e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} d\vec{p} = \frac{V}{h_p^3} \left[\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} dp \right]^3
 \end{aligned} \tag{3.23}$$

che si riduce al calcolo di un semplice integrale Gaussiano.

A questo punto, dalle (3.14), (3.22) è facile ricavare la Funzione di Partizione del gas ideale:

$$Z_c = \left[\frac{V e (2\pi m \kappa T)^{3/2}}{h_p^3 N} \right] \simeq \frac{1}{N!} (Z_{part})^N, \tag{3.24}$$

dove e è, come al solito, il numero di Nepero. Prima di occuparci delle conseguenze della (3.24), è bene esprimere la Z_c in una forma integrale diversa, utilizzando la seconda uguaglianza e l'espressione (3.23):

$$\begin{aligned}
 Z_c &= \frac{1}{N! h_p^{3N}} \left[\int_{\mathbb{R}^3} d\vec{p}_1 \int_V d\vec{r}_1 e^{-\beta h(\vec{p}_1)} \right] \left[\int_{\mathbb{R}^3} d\vec{p}_2 \int_V d\vec{r}_2 e^{-\beta h(\vec{p}_2)} \right] \dots \\
 &\dots \left[\int_{\mathbb{R}^3} d\vec{p}_N \int_V d\vec{r}_N e^{-\beta h(\vec{p}_N)} \right] = \\
 &= \frac{1}{N! h_p^{3N}} \int d\vec{z}_1 d\vec{z}_2 \dots d\vec{z}_N e^{-\beta [h(\vec{p}_1) + h(\vec{p}_2) + \dots + h(\vec{p}_N)]} = \\
 &= \frac{1}{N! h_p^{3N}} \int d\vec{Z} e^{-\beta H_{eff}(\vec{Z})}
 \end{aligned} \tag{3.25}$$

Il confronto della (3.25) con la (3.19) e la (2.71) ci permette di concludere che, per un gas ideale di N particelle (indistinguibili):

$$W_{ind} = N! \tag{3.26}$$

(si ricordi la (2.71)). In realtà, la relazione (3.26) si generalizza a qualunque sistema non degenero (non necessariamente un gas ideale), di N particelle indistinguibili.

3.5 Funzioni Termodinamiche ed Equazione di Stato dei Gas Ideali

Come già sottolineato nel paragrafo (2.3), la conoscenza della Funzione di Partizione permette di ricavare le altre funzioni di stato. In particolare, calcoliamo l'Energia, l'Entropia e l'Energia Libera di Helmholtz dalla (3.24), utilizzando le formule generali (2.49), (2.50), (2.51):

$$E = -\frac{\partial \ln(Z_c)}{\partial \beta} = \frac{3}{2} N \kappa T \quad (3.27)$$

$$S = \kappa \ln(Z_c) + \frac{E}{T} = \kappa N \ln \left[\frac{V e^{5/2} (2 \pi m \kappa T)^{3/2}}{h_p^3 N} \right] \quad (3.28)$$

$$\phi = -\kappa T \ln(Z_c) = -\kappa T N \ln \left[\frac{V e (2 \pi m \kappa T)^{3/2}}{h_p^3 N} \right] \quad (3.29)$$

Possiamo quindi ricavare l'Equazione di Stato dei Gas Ideali, dalla (2.53):

$$P = -\left(\frac{\partial \phi}{\partial V} \right)_T = \kappa T \frac{N}{V} \quad (3.30)$$

Si osservi che, esprimendo N in termini di *moli*, la (3.30) non è altro l'Equazione di Stato dei Gas Perfetti.

Altre funzioni termodinamiche importanti sono i *Calori Specifici*. Si definisce Calore Specifico C_{trasf} , per una certa trasformazione *reversibile*, la quantità di calore δQ_{trasf} fornita (o ceduta) dal sistema nella trasformazione, divisa per il corrispondente aumento (o diminuzione) δT della temperatura. Cioè:

$$C_{trasf} = \left(\frac{\delta Q}{\delta T} \right)_{trasf} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{trasf}, \quad (3.31)$$

dove, per scrivere la seconda uguaglianza, abbiamo utilizzato il Secondo Principio (1.2). Naturalmente, C_{trasf} dipende dal tipo di trasformazione che si effettua. In particolare, sono di grande importanza teorico-sperimentale le trasformazioni che avvengono a *volume* o a *pressione costante*, per le quali introdurremo, rispettivamente, C_V e C_P , scrivendo:

$$C_A = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_A; \quad A = V, P \quad (3.32)$$

secondo la convenzione che $(\partial/\partial X)_Y$, indica la derivata parziale rispetto a X , con Y costante. Per C_V , si può anche dare un'espressione (in genere più

3. Termodinamica dei Gas Ideali Non Degeneri

semplice), che deriva dal Primo Principio (1.1). Poiché, a volume costante, si ha $\delta L = P dV = 0$, si ottiene $(\delta Q)_V = dE$, e quindi la definizione (3.31) dà:

$$C_V = T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V. \quad (3.33)$$

Se ora inseriamo la (3.27) nella (3.33), otteniamo, per i *gas ideali non degeneri*:

$$C_V = \frac{3}{2} N \kappa \quad (3.34)$$

Utilizzando la (3.30) per ottenere l'espressione di V in funzione di P e T, e quindi inserendola nella (3.28), l'equazione (3.32) fornisce:

$$C_P = \frac{5}{2} N \kappa \quad (3.35)$$

Le due espressioni (3.34), (3.35) dette anche Leggi di Dulong-Petite, dicono che i Calori Specifici dei gas ideali non degeneri (detti anche *Gas Perfetti*) non dipendono dalla temperatura. Tuttavia, possiamo vedere immediatamente che questo risultato contrasta con una proprietà generale dei Calori Specifici:

Proposizione 22. *Se il Calore Specifico a volume costante o pressione costante è una quantità finita (esistono casi particolari in cui ciò può non essere vero), allora*

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_V = \lim_{T \rightarrow 0} C_P = 0$$

La dimostrazione della (22) segue facilmente dalla (3.32) e dalla formulazione (2) del Terzo Principio. Infatti, dalla (2) segue che:

$$S(T, A) - S(0) = \int_0^T dT \frac{C_A}{T}; \quad A = V, P, \quad (3.36)$$

dove $S(0)$ è l'Entropia allo zero assoluto, che non dipende dagli altri parametri termodinamici, ed è *finita* (si ricordi la (3.30)). Ma allora l'integrale nella (3.36) deve *convergere*, ed è facile vedere che questo implica, necessariamente, la (22).

Come è possibile conciliare la (22) con le espressioni (3.34), (3.35)? Il punto è che queste ultime sono ricavate nell'ipotesi di *non-degenerazione* e nel limite del *continuo*. Nel prossimo paragrafo, vedremo che queste due approssimazioni (che insieme danno il limite *semi-classico*) valgono, di fatto, solo a temperatura sufficientemente *alta*.

3.6 Espressione termodinamica della condizione di non degenerazione e del limite del continuo nei gas ideali

Esaminiamo in dettaglio l'espressione (3.28) dell'Entropia del gas ideali non degeneri, nel limite del continuo. È facile vedere che:

$$\kappa T \leq \frac{h_p^2 e^{5/3}}{2 \pi m} \left(\frac{N}{V} \right)^{2/3} \Rightarrow S < 0. \quad (3.37)$$

Tuttavia, sappiamo dal Principio di Boltzmann che $S = \kappa \ln W$, dove $W \geq 1$ è il numero di stati microscopici che realizzano l'Energia E del sistema. Quindi, l'Entropia è sempre una quantità *non negativa* (si ricordi la (2.46)). È evidente allora che a temperatura “troppo” bassa, in una regione fissata dalla condizione (3.37), l'espressione (3.28) non può valere. Abbiamo visto nel §3.5 che anche i Calori Specifici, calcolati nel limite semi-classico, non hanno le giuste proprietà generali a bassa temperatura. Dunque si deve concludere che la (3.37) individua una regione del piano (T, V) in cui il limite semi-classico *certamente non vale*. Ci aspettiamo allora che la condizione di validità per questo limite sia:

$$\kappa T \gg \frac{h_p^2 e^{5/3}}{2 \pi m} \left(\frac{N}{V} \right)^{2/3} \quad (\text{non-degenerazione}), \quad (3.38)$$

quella, cioè che ci porta “lontano” dalla regione di non-validità. In realtà, la (3.38) viene indicata come condizione di *non-degenerazione*, mentre sappiamo che il limite semi-classico richiede *anche* l'approssimazione del continuo (2.74).

Tuttavia, ora mostreremo che la (3.38) implica la (2.74). Se ci fossimo occupati di N particelle *distinguibili* (ma con la stessa massa), senza Principio di Esclusione (Bosoni), il gas sarebbe stato *non degenero per definizione*. Per i Bosoni, infatti, il problema della degenerazione nasce *solo* dall'indistinguibilità. In questo caso, si sarebbe potuto usare la (3.16), oppure la (3.18), per ottenere

$$S^{dist} = \kappa N \ln \left[\frac{V e^{3/2} (2 \pi m \kappa T)^{3/2}}{h_p^3} \right]. \quad (3.39)$$

Per quanto detto sopra, l'espressione (3.39) è *indipendente* dall'approssimazione di non-degenerazione, ma deriva soltanto dal limite del continuo, fatto sullo spettro della singola particella. Un gas di N Bosoni con la stessa massa, ma *distinguibili* (cioè “diversi” per qualche altra ragione) non ha molto senso fisico, per N grandi. Tuttavia, l'Entropia (3.39) è formalmente corretta e dovrebbe risultare non negativa a sua volta. Viceversa, osserviamo che:

3. Termodinamica dei Gas Ideali Non Degeneri

$$\kappa T \leq \frac{h_p^2 e}{2\pi m} \left(\frac{1}{V}\right)^{2/3} \Rightarrow S^{dist} < 0. \quad (3.40)$$

Poiché l'unica approssimazione fatta per ottenere la (3.39) è quella del continuo, dobbiamo concludere che la (3.40) individua una regione del piano (T, V) in cui tale approssimazione è *certamente* sbagliata. Di conseguenza, la condizione:

$$\kappa T \gg \frac{h_p^2 e}{2\pi m} \left(\frac{1}{V}\right)^{2/3} \quad (\text{limite del continuo}) \quad (3.41)$$

è quella per cui vale il limite del continuo (per i gas *ideali*).

Confrontando la (3.38) con la (3.41), si vede che la prima implica sempre la seconda. Per esempio, prendiamo un gas atomico ($m \simeq 10^{-23}$ g), in un volume $V = 1\text{cm}^3$, e poniamo $N/V \simeq 10^{19}\text{cm}^{-3}$ (il che rappresenta una tipica densità media per i gas ideali). Allora la (3.38) dà $T \gg 0.124^\circ\text{K}$, mentre la (3.41) dà $T \gg 1.88 \cdot 10^{-14}^\circ\text{K}$! In particolare, si osservi che la condizione (3.38) è significativa anche nel *limite termodinamico*, in cui

$$N \rightarrow \infty, \quad V \rightarrow \infty, \quad \text{ma} \quad 0 < N/V < \infty.$$

Viceversa, la (3.41) è sempre verificata, in questo limite, per ogni temperatura finita. Questo ci permetterà di usare il limite del continuo anche nel caso di gas ideali *degeneri*, nell'ipotesi che essi siano confinati in un qualunque volume *macroscopico*. È poi importante osservare che i calcoli *quantistici* confermano che il secondo membro della (3.41), dà una stima abbastanza esatta della differenza $\varepsilon_1 - \varepsilon_0$ tra il primo livello eccitato e il livello fondamentale di una particella libera, in una scatola di volume V . Ciò costituisce una conferma della condizione (2.74).

Per concludere: *nel caso dei gas ideali*, la condizione di *non-degenerazione* (3.38) contiene *anche* il limite del continuo, e quindi coincide con la condizione per il limite *semi-classico*. Questo non è sempre vero: esistono sistemi microscopici *non degeneri* per i quali il limite del continuo può *non* valere, in certe condizioni termiche. Il gas di *oscillatori armonici* (come vedremo) è l'esempio più rilevante.

3.7 Aspetti macroscopici dell'indistinguibilità: il Paradosso di Gibbs

Come tutti gli effetti quantici che si "annidano" nella Termodinamica Statistica, l'*indistinguibilità* ha avuto una storia molto controversa, prima di essere

3.7 Aspetti macroscopici dell'indistinguibilità: il Paradosso di Gibbs

riconosciuta e accettata come tale. Abbiamo già visto (capitolo 2), che Boltzmann aveva in qualche modo anticipato la necessità “termodinamica” della quantizzazione. Tuttavia, il problema dell'indistinguibilità era probabilmente sfuggito anche a lui, e ha continuato ad essere eluso per molto tempo, anche dopo che la Meccanica Quantistica era stata pienamente accettata come teoria fisica. In effetti, gli esperimenti che mettono in evidenza l'indistinguibilità sono tutt'altro che semplici. Nel caso dei Bosoni, l'indistinguibilità è *l'unica* causa della degenerazione. Ma lo studio degli effetti di degenerazione richiede, in molti casi, temperature *basse*. Per esempio, nei gas atomici ideali, abbiamo visto che occorre scendere almeno sotto il grado Kelvin, se il gas è rarefatto. Dalla (3.38) segue che per avere effetti di degenerazione a temperature più elevate, occorrerebbe usare una densità atomica N/V più alta. In tal caso (si ricordi la discussione nel §3.1), ci si allontanerebbe dalla condizione di *gas ideale*, e si introdurrebbero rilevanti *effetti di correlazione* (cioè, le particelle non si comporterebbero più come sistemi canonici). All'atto pratico, la condizione di non-degenerazione coincide molto spesso con la condizione di gas ideale. Nel caso dei Fermioni, è il Principio di Pauli, e *non* l'indistinguibilità, la causa principale degli effetti di degenerazione (come sa vedrà a tempo debito). Per i Fermioni, quindi, la ricerca sperimentale degli effetti di indistinguibilità è ancora più difficile che per i Bosoni. Queste sono, probabilmente, le ragioni del ritardo con cui l'indistinguibilità è stata riconosciuta come elemento *quantistico* inevitabile nella Termodinamica Statistica dei gas.

In realtà, esiste un argomento che dimostra come l'indistinguibilità sia *necessaria*, se si vogliono evitare contraddizioni tra la natura *macroscopica* della Termodinamica, e la struttura corpuscolare della materia. Tale argomento è noto come *Paradosso di Gibbs*. Si osservi la figura 3.1, in cui un gas (ideale e non degenero), di $2N$ particelle identiche, è inizialmente diviso in due parti A e B, di uguale volume V e contenenti lo stesso numero N di particelle. Se l'intero sistema è in equilibrio termico, i due gas A e B avranno la stessa temperatura T . Mantenendo il sistema *isolato*, si rimuove il setto, ottenendo così un gas C con la stessa densità N/V e temperatura T , e quindi con la stessa *pressione* (eq. (21)).

La domanda che ci poniamo è se, dopo la rimozione del setto, lo stato *termodinamico* del sistema è cambiato. La risposta che, giustamente, dà Gibbs è “no”. In effetti, la temperatura e la pressione sono rimaste identiche in *ogni* punto del sistema. La composizione chimica del gas è pure rimasta la stessa. Dunque, non esiste alcuna misura *termodinamica* che permetta di distinguere tra un “prima” e un “dopo” la rimozione del setto. Esaminiamo il problema dal punto di vista dell'Entropia. Prima della rimozione del setto, si avevano due gas identici A e B, in equilibrio termico, fisicamente separati, e quindi *distinguibili*. In tal caso, vale l'additività dell'Entropia e si può scrivere

3. Termodinamica dei Gas Ideali Non Degeneri

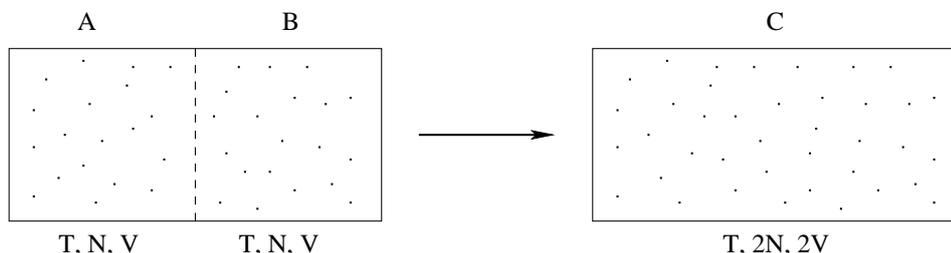


Figura 3.1: Il Paradosso di Gibbs. Un gas di particelle identiche, isolato, è separato in due parti A e B, con la stessa densità di particelle, da un setto mobile. Se si rimuove il setto, lasciando ogni altra condizione inalterata, lo stato termodinamico del sistema non cambia.

$$S_{in}(T, N, V) = S_A(T, N, V) + S_B(T, N, V) = 2S(T, N, V) \quad (3.42)$$

per l'Entropia iniziale. Dopo la rimozione del setto avremo l'entropia finale:

$$S_{fin}(T, N, V) = S_C(T, N, V) = S(T, 2N, 2V). \quad (3.43)$$

Se lo stato termodinamico *non* cambia, si deve avere $S_{fin} = S_{in}$, e le (3.42), (3.43) danno:

$$S(T, 2N, 2V) = 2S(T, N, V). \quad (3.44)$$

Come si può facilmente vedere dalla (3.28), la condizione (3.44) è identicamente soddisfatta, purché si considerino particelle *indistinguibili*. Se, viceversa, si usasse l'espressione (3.39) per l'Entropia di particelle *distinguibili*, si otterrebbe:

$$S^{dist}(T, 2N, 2V) = 2S^{dist}(T, N, V) + \kappa N \ln 2, \quad (3.45)$$

cioè, l'entropia finale sarebbe *più grande* di quella iniziale, come se la trasformazione fosse *irreversibile*. L'inconsistenza fra la (3.44) e la (3.45) va sotto il nome di *Paradosso di Gibbs*. L'aspetto paradossale è evidentemente dovuto alla *distinguibilità*, e viene in effetti rimosso, se le particelle sono indistinguibili.

3.8 La Distribuzione di Maxwell-Boltzmann

Abbiamo visto nel §2.5 che nel limite semi-classico è possibile scrivere la distribuzione canonica $\tilde{\rho}_c(\vec{Z})$ nello spazio delle fasi, in una forma particolarmente semplice e *completamente classica* (nel senso che essa non contiene h_p , né

3.8 La Distribuzione di Maxwell-Boltzmann

W_{ind}). Tale espressione generale è data dalla (2.72). Se ora applichiamo questa formula all'Hamiltoniana (3.2) otteniamo:

$$\tilde{\rho}_c(\vec{Z}) = \frac{\prod_{j=1}^N e^{-\beta \frac{\vec{p}_j^2}{2m}}}{V^N \prod_{n=1}^N \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \frac{\vec{p}_j^2}{2m}} d\vec{p}_n} = \prod_{j=1}^N \frac{e^{-\beta \frac{\vec{p}_j^2}{2m}}}{(2\pi m \kappa T)^{3/2} V}. \quad (3.46)$$

Il risultato espresso dalla (3.46) è che la distribuzione $\tilde{\rho}_c(\vec{Z})$ nello spazio delle fasi dell'*intero gas* si fattorizza nel prodotto delle N distribuzioni $\tilde{\rho}(\vec{p}, \vec{r})$, relative allo spazio delle fasi di ciascuna particella:

$$\tilde{\rho}_c(\vec{p}_j, \vec{r}_j) = \frac{1}{V} \frac{e^{-\beta \frac{\vec{p}_j^2}{2m}}}{(2\pi m \kappa T)^{3/2}}. \quad (3.47)$$

Come è ovvio, se si applicasse la (2.72) alla singola particella (considerata un sistema canonico), si otterrebbe esattamente la stessa espressione. La (3.47), moltiplicata per $d\vec{p}_j d\vec{r}_j$, dà la probabilità che la j -esima particella si trovi nel volume (infinitesimo) $d\vec{p}_j d\vec{r}_j$ attorno al punto (\vec{p}_j, \vec{r}_j) . Si osserva che tale probabilità è la stessa per tutte le particelle, e non dipende dalle coordinate o dagli impulsi delle altre particelle. Cioè i valori assunti da (\vec{p}_j, \vec{r}_j) , all'equilibrio termico, sono *variabili casuali indipendenti*. Inoltre, la (3.47) non dipende nemmeno dal numero N di particelle nel gas. Vedremo che questo non è più vero per i gas *degeneri*.

In particolare, il risultato che la densità di probabilità (3.47) sia *uniforme* in \vec{r}_j (cioè, non dipenda dalla posizione della particella), significa che la *densità* di particelle in un gas in equilibrio è la stessa in ogni punto, e vale, ovviamente, N/V . Questo riproduce il ben noto fatto sperimentale che anche la Pressione è la stessa in ogni punto (eq. (3.30)). Dalla (3.47), integrando su \vec{r}_j nell'intero volume V , si ottiene poi la distribuzione di probabilità dell'*impulso* di ogni particella:

$$\tilde{\rho}_p(\vec{p}) = \frac{e^{-\beta \frac{\vec{p}^2}{2m}}}{(2\pi m \kappa T)^{3/2}} = \prod_{a=x,y,z} \frac{e^{-\beta \frac{p_a^2}{2m}}}{(2\pi m \kappa T)^{1/2}}. \quad (3.48)$$

dove abbiamo eliminato l'indice che numera la particella, poiché l'espressione data vale per una qualunque di esse. L'ultima uguaglianza esprime la $\tilde{\rho}_p(\vec{p})$ nelle componenti p_x, p_y, p_z dell'impulso, rispetto ad un qualunque riferimento cartesiano. Si vede che la $\tilde{\rho}_p(\vec{p})$ è fattorizzabile nel prodotto di tre distribuzioni

3. Termodinamica dei Gas Ideali Non Degeneri

Gaussiane indipendenti, ognuna relativa ad una componente cartesiana. Dal momento che $v_a = p_a/m$ rappresenta la componente a -esima della *velocità* (non-relativistica) della particella, possiamo facilmente ricavare dalla (3.48), la distribuzione di probabilità per una *qualunque* componente della velocità:

$$\tilde{\rho}_v(v_a) = \frac{e^{-m \frac{v_a^2}{2\kappa T}}}{\left(\frac{2\pi\kappa T}{m}\right)^{1/2}}. \quad (3.49)$$

La (3.49) è la famosa *Distribuzione delle Velocità di Maxwell-Boltzmann*, che ha costituito il primo, fondamentale contributo della teoria *statistico-atomistica*, alla Termodinamica dei Gas Perfetti. Si osserva che tale distribuzione è Gaussiana, con valore medio $\langle v_\alpha \rangle = 0$ e varianza $\sigma_\alpha = \sqrt{kT/m}$. Le applicazioni della (3.49) sono innumerevoli, e vanno dallo studio della viscosità nei gas, all'interpretazione del moto Browniano. È importante ricordare che all'epoca in cui la Distribuzione di Maxwell-Boltzmann venne proposta (fine dell'800), la teoria *atomistica* della materia era ancora in discussione, perché mancavano esperimenti diretti che la potessero confermare in modo univoco. La formula (3.49) è, ovviamente, un risultato dell'ipotesi atomistica. Fra l'altro, essa contiene esplicitamente la *massa* degli atomi. I successi ottenuti applicando la (3.49) ai dati sperimentali disponibili furono tali da spingere decisamente la comunità scientifica verso la visione atomistica.

Capitolo 4

Termodinamica dei Gas Rarefatti Non Degeneri

4.1 I Gas Rarefatti non degeneri. I Gradi di Libertà Interni

Il concetto di *Gas Rarefatto* è molto meno restrittivo di quello di Gas Ideale. L'unica condizione che si continua ad assumere è che le interazioni tra le particelle (non più necessariamente puntiformi) siano assimilabili a *urti* (o scambi di calore). Diremo allora che:

Definizione 3. *Si definiscono Gas Rarefatti quei sistemi i cui costituenti elementari (atomi, molecole, ecc.) si comportano come sistemi canonici.*

Rispetto alla definizione (17) di Gas Ideale, si vede che le particelle possono avere una loro struttura *interna* e che, inoltre, possono interagire con qualche potenziale *esterno* (cosa che la Hamiltoniana (3.1), escludeva). La struttura interna di una particella deriva dal fatto che essa può essere composta da particelle più “elementari”. Le *molecole*, per esempio, sono composte da *atomi*, che a loro volta sono composti da *nuclei* ed *elettroni*. A loro volta, i nuclei possono essere composti da più *nucleoni* (protoni e neutroni), i quali a loro volta, sono composti da *quark*. È veramente necessario, per la Termodinamica, considerare *tutta* La possibile gerarchia di particelle e sotto-particelle, e sotto-sotto-particelle? Per fortuna, la risposta è “no”, ma la motivazione richiede un’analisi approfondita.

Per tenere conto della *struttura interna*, conviene intanto distinguere tra posizione (e momento) del *centro di massa* della particella, e le variabili lagrangiane (e relativi momenti) che descrivono il moto della particella in un

4. Termodinamica dei Gas Rarefatti Non Degeneri

riferimento *solidale con il centro di massa* (moti “interni”). Questa separazione, del resto, trova innumerevoli applicazioni in Meccanica, la più semplice delle quali è il Corpo Rigido. Scriveremo allora, per lo stato classico della j -esima particella:

$$\vec{z}_j = \left(\vec{\Omega}_j, \vec{\omega}_j \right) ; \quad \vec{\Omega}_j = \left(\vec{p}_j^{cm}, \vec{r}_j^{cm} \right) ; \quad \vec{\omega}_j = \left(\vec{p}_j^{int}, \vec{r}_j^{int} \right) . \quad (4.1)$$

dove $(\vec{p}_j^{cm}, \vec{r}_j^{cm})$ rappresenta il momento e la coordinata di un *punto materiale* (il centro di massa), mentre $(\vec{p}_j^{int}, \vec{r}_j^{int})$ rappresenta l'insieme dei momenti e delle variabili Lagrangiane che caratterizzano il moto “interno” della particella. In un *atomo*, per esempio, il centro di massa coincide praticamente con il nucleo (considerato puntiforme), perché la massa di un elettrone $m = 9.11 \cdot 10^{-28}$ g è almeno 2000 volte più piccola di quella di un nucleone. In questo caso, $(\vec{p}_j^{int}, \vec{r}_j^{int})$ rappresenta l'insieme delle coordinate e impulsi *elettronici*, nel sistema di riferimento del nucleo (vedremo più avanti perché i gradi di libertà nucleari non giocano alcun ruolo). In una molecola, gli atomi assumono posizioni reciproche quasi fisse (a parte le vibrazioni molecolari). Allora $(\vec{p}_j^{int}, \vec{r}_j^{int})$ comprende anche i gradi di libertà che descrivono queste vibrazioni, e le *rotazioni* della molecola stessa attorno ad assi baricentrici (angoli di Eulero). Ci sono validi motivi per tenere separati il centro di massa (C.d.M.) dai gradi di libertà interni (G.L.I.). Uno è che il limite del continuo *non* è in generale lo stesso, nei due casi. Infatti, il moto del C.d.M. avviene spesso (sempre, per i gas) in un volume *macroscopico*. Abbiamo visto (eq. (3.41)) che il limite del continuo per un punto materiale di massa finita in un volume macroscopico è sempre verificato, se è verificata la condizione di *non-degenerazione* (3.38). Viceversa, i G.L.I. descrivono, per definizione, moti che avvengono su dimensioni *molecolari* (o più piccole). Abbiamo già accennato, nel §2.5, ad una regola generale della Meccanica Quantistica, secondo la quale, *più piccolo* è il volume di confinamento del moto, *più grande* risulta la differenza tra un livello energetico e quello successivo. Quindi, i livelli *interni* di una particella possono essere molto distanziati tra loro, anche se il suo C.d.M. si muove in un volume macroscopico. In altri termini, può succedere che la condizione (2.74) per il limite del continuo sia verificata per l'energia del C.d.M., ma *non lo sia* per l'energia dei G.L.I. Inoltre, esistono dei G.L.I. che sono *intrinsecamente* quantistici, e che non hanno alcuna controparte classica. Il più importante di questi è lo *spin*. Non tratteremo qui il problema, tutt'altro che semplice, dello spin. Chi volesse qualche informazione *qualitativa* può trovarla nell'inesistente Appendice E. Par quanto detto finora, nel seguito ci limiteremo a considerare l'energia dei G.L.I. come uno spettro *quantizzato* $\{\varepsilon_{\vec{\alpha}}^{int}\}$, con molteplicità $\{g_{\vec{\alpha}}^{int}\}$. Abbiamo introdotto un indica *vettoriale* $\vec{\alpha}$, perché l'energia dei G.L.I. è dovuta a diversi possibili contributi, rotazionali, vibrazionali, elettronici, di

4.1 I Gas Rarefatti non degeneri. I Gradi di Libertà Interni

spin, ecc. Nei casi che tratteremo, tali contributi entreranno *separatamente*, in forma di somma:

$$\varepsilon_{\vec{\alpha}}^{int} = \underbrace{\varepsilon_{\alpha_1}^{rot} + \varepsilon_{\alpha_2}^{vib}}_{\text{molecole}} + \overbrace{\varepsilon_{\alpha_3}^{el} + \varepsilon_{\alpha_4}^{spin} + \dots}_{\text{atomi}}; \quad \vec{\alpha} = (\alpha_1, \alpha_2, \dots). \quad (4.2)$$

Caso per caso, esamineremo in dettaglio la struttura dello spettro (4.2) e l'eventuale possibilità di applicarvi il limite del continuo. Nel fare questo, però, abbiamo sottinteso un'assunzione, che conviene esplicitare:

$$h_j(\vec{\Omega}_j, \vec{\omega}_j, \dots) = h_j^{cm}(\vec{\Omega}_j) + h_j^{int}(\vec{\omega}_j, \dots; \vec{r}_j^{cm}), \quad (4.3)$$

cioè, la Hamiltoniana di ogni particella è data dalla *somma* di una Hamiltoniana relativa al moto dei C.d.M., e di una *interna*, relativa ai G.L.I. I puntini stanno per lo spin e altri gradi di libertà intrinsecamente quantistici. Nella Hamiltoniana interna, si è inserita la coordinata dei C.d.M., per ricordare che i G.L.I. sono riferiti a \vec{r}_j^{cm} . In conclusione, la Hamiltoniana efficace (che non contiene gli scambi di calore) per un gas rarefatto di N particelle (non necessariamente identiche), si scriverà, in generale, per la (4.3):

$$H_{eff}(\vec{Z}, \dots) = \sum_{j=1}^N \left[h_j^{cm}(\vec{\Omega}_j) + h_j^{int}(\vec{\omega}_j, \dots; \vec{r}_j^{cm}) \right], \quad (4.4)$$

Le condizioni fisiche che realizzano un gas rarefatto sono sostanzialmente le stesse già discusse per i gas ideali (§3.1). In particolare, a temperatura fissata, la densità del sistema deve essere sufficientemente *bassa*, il che giustifica il termine “rarefatto”. Anticipiamo subito che il concetto di Gas Rarefatto non si applica soltanto ai gas propriamente detti. Per esempio, si vedrà che *un solido elastico*, o una cavità in cui è presente radiazione elettromagnetica in equilibrio termico (*Corpo Nero*), si riconducono allo studio di un gas rarefatto di *oscillatori armonici distinguibili*. Per il momento, ci limiteremo allo studio dei gas veri e propri, per i quali specializzeremo la (4.4):

$$H_{eff}(\vec{Z}, \dots) = \sum_{j=1}^N h_j^{cm}(\vec{\Omega}_j) + h^{int}(\vec{\omega}_j, \dots; \vec{r}_j^{cm}), \quad (4.5)$$

dove è inteso che le particelle sono *identiche e indistinguibili*. Tuttavia occorre precisare “cosa” si intende, per indistinguibili, quando si considera anche la struttura interna. Questo è il secondo punto che rende conveniente la separazione tra C.d.M. e G.L.I. Le particelle sono indistinguibili se, scambiandone

4. Termodinamica dei Gas Rarefatti Non Degeneri

tra loro due qualunque, lo stato non cambia. Se le particelle sono sistemi *canonici* (vedi (3)) esse non possono scambiare *materia*. Quindi è escluso che nei processi di interazione particella-particella (indispensabili per l'ergodicità), le strutture elementari (atomi, elettroni, nucleoni, ecc.) che compongono le particelle, possano venire scambiate. Avendo fatto la scelta di riferire i G.L.I. al C.d.M., scambiare tra loro la j -esima e la k -esima particella significa semplicemente scambiare tra loro $\vec{\Omega}_j$ e $\vec{\Omega}_k$, essendo inteso che $\vec{\omega}_j$ è intrinsecamente legato al j -esimo C.d.M. Quindi:

Proposizione 23. *Per i gas rarefatti, l'indistinguibilità delle particelle richiede soltanto l'invarianza dello stato del gas rispetto allo scambio dei gradi di libertà baricentrici $\vec{\Omega}_j$ e $\vec{\Omega}_k$.*

Poiché questo discende dall'ipotesi *fisica* (3), anche la proprietà (23) cessa di valere, se le condizioni *fisiche* in cui si trova il sistema non giustificano la (3).

La proprietà (23) è molto importante, perché permette di riferire il problema della indistinguibilità *soltanto* agli N punti materiali che identificano i C.d.M. Quindi, per ciò che riguarda l'indistinguibilità, i gas rarefatti si comportano come i gas *ideali*. Possiamo allora estendere ai gas rarefatti l'equazione (3.14) per la Funzione di Partizione in condizioni di *non-degenerazione*:

$$Z_c = \frac{[Z_{part}]^N}{N!}, \quad (4.6)$$

dove Z_{part} è la Funzione di Partizione della *singola* particella:

$$Z_{part} = \underbrace{\int d\vec{\Omega} e^{-\beta h^{cm}(\vec{\Omega})}}_{Z_{cm}} \overbrace{\sum_{\vec{\alpha}} g_{\vec{\alpha}}^{int} e^{-\beta \epsilon_{\vec{\alpha}}^{int}}}^{Z_{int}}, \quad (4.7)$$

e d rappresenta la dimensione Euclidea dello spazio in cui si muovono i C.d.M. delle particelle. Si noti che la possibilità di fattorizzare la Funzione di Partizione di singola particella come $Z_{part} = Z_{cm} Z_{int}$, (cioè in una parte baricentrica e in una parte "interna"), è dovuta all'ipotesi (4.4), che esclude l'esistenza di accoppiamenti tra il moto baricentrico e quelli interni (il che non è sempre vero).

4.2 Il “Congelamento” dei Gradi di Libertà Interni

Abbiamo già accennate, nel paragrafo precedente, che *non* è necessario tenere conto della struttura interna di una particella fine ai dettagli estremi. Siamo ora in grado di giustificare questa affermazione anche su un piano semi-quantitativo. Alla base della spiegazione c'è un fenomeno *quantistico*, detto “congelamento dei G.L.I.”, attraverso il quale la struttura interna delle particelle, o una parte di essa, diventa irrilevante, ai fini termodinamici, in molte situazioni fisiche realistiche. Nello spettro (4.2), esaminiamo, per esempio, la componente *elettronica*. contribuisce alla Z_{int} (vedi eq. (4.7)), con un fattore:

$$Z_{el}(T) = \sum_{\alpha=0}^M g_{\alpha}^{el} e^{-\beta \varepsilon_{\alpha}^{el}}, \quad (4.8)$$

La ragione per cui si considera solo un numero *finito* ($M + 1$) di livelli è che all'aumentare dell'energia dell'elettrone, cresce anche il volume (attorno al nucleo) in cui esso è confinato. Questo è vero anche classicamente: una particella che ruota attorno ad un centro di forze (Coulombiane, in questo caso), lo fa su “orbite” di raggio *crescente* con l'energia. Ma le particelle che stiamo considerando debbono essere “piccole”, in confronto alla loro distanza media, altrimenti la condizione di *gas rarefatto* non avrebbe più senso. Queste fa sì che, all'atto pratico, soltanto i livelli più bassi dello spettro elettronico sono da prendere in considerazione. In questo caso, la dimensione della particella (atomo o molecola), è comunque dell'ordine di 10^{-8} cm. Per la regola quantistica che collega la differenza di energia tra i livelli, al volume di confinamento, un elettrone (con massa $m = 9.11 \cdot 10^{-28}$ g), confinato in una regione spaziale di raggio 10^{-8} cm ha

$$\varepsilon_{\alpha+1}^{el} - \varepsilon_{\alpha}^{el} \simeq 1 \text{ eV} = 1.6 \cdot 10^{-12} \text{ erg}, \quad (4.9)$$

come tipica differenza di energia tra due livelli consecutivi. A temperatura minore o dell'ordine di quella ambientale (300°K), si ha, allora, per la (4.9):

$$T < 300^{\circ}\text{K} \Rightarrow \beta (\varepsilon_{\alpha+1}^{el} - \varepsilon_{\alpha}^{el}) = \frac{\varepsilon_{\alpha+1}^{el} - \varepsilon_{\alpha}^{el}}{\kappa T} > 1.16 \cdot 10^2 \gg 1, \quad (4.10)$$

È facile vedere che, sotto la condizione (4.10):

$$Z_{el}(T) = Z_{el}(0) [1 + o(e^{-100})] = g_0^{el} e^{-\beta \varepsilon_0^{el}} [1 + o(e^{-100})]. \quad (4.11)$$

4. Termodinamica dei Gas Rarefatti Non Degeneri

La (4.11) dice che, a temperature dell'ordine, o più basse, di quella ambientale, gli elettroni si trovano *tutti* (a meno di frazioni molto piccole) nello stato *fondamentale*, come se la temperatura, *per loro*, fosse vicina allo zero assoluto (si ricordi il §2.6). Questo descrive, appunto, il “congelamento” dei gradi di libertà (elettronici). Se ora prendiamo $Z_{el}(T) = Z_{el}(0)$ ed estraiamo dalla (4.7) il fattore elettronico, possiamo scrivere $Z_c = Z_{senzaelettr.} Z_{el}$. Dalla (4.11) e dalle formule generali (2.49), (2.50), (2.51) otteniamo:

$$\frac{E}{N} = \frac{E_{\text{senza elettr.}}}{N} + \varepsilon_0^{el}; \quad \frac{S}{N} = \frac{S_{\text{senza elettr.}}}{N} + \kappa \ln(g_0^{el}) \quad (4.12)$$

per l'Energia e l'Entropia *media* di ogni particella del gas. La (4.12) dice che i contributi dei G.L.I. “congelati” all'Energia e all'Entropia media di ogni particella sono solo delle *costanti* additive, indipendenti da T , V e anche dal numero N di particelle. L'indipendenza da N gioca un ruolo molto importante, perché stabilisce che le costanti additive rimangono tali anche se il gas è mantenuto in equilibrio termico attraverso scambi di calore *e di materia* (in tal caso, si parla di sistema *Gran-Canonico*). Se così fosse, anche N sarebbe da considerare una variabile termodinamica a tutti gli effetti. Dunque, la (4.12) afferma che l'unico effetto dei G.L.I. congelati è di aggiungere all'energia e all'entropia di *ogni* particella la *stessa* quantità, indipendente da tutte le variabili termodinamiche. È facile capire che tali quantità possono essere poste uguali a zero, per convenienza, senza perdere alcuna informazione *termodinamica* sul sistema. A questo punto, ci si potrebbe chiedere perché si sia tenuto conto in dettaglio del fattore moltiplicativo $1/N!$ nella Funzione di Partizione (3.18), nel limite di non-degenerazione. In fondo, anche questo fattore porta solo un termine “costante” $-\kappa \ln(N!)/N$ all'entropia di ogni particella. La risposta dovrebbe essere chiara: tale fattore, anche nel limite termodinamico, che un contributo $-\kappa \ln(N)$ che *dipende* da N (anche se non dipende da T , V). Questo lo rende importante, in ogni problema in cui siano coinvolte variazioni di N (vedi il §3.7).

Il fatto che, in certe condizioni, gli elettroni si trovino “quasi” tutti nello stato fondamentale e contribuiscano “poco” ai processi termodinamici, non significa che il loro contributo, per quanto piccolo, non possa essere calcolato con metodi termodinamici. Vedremo tra poco come si possa tenere conto anche dei G.L.I. quasi congelati. La necessità di includere questi processi marginali dipende, come sempre, dalla precisione che si vuole dare alla descrizione dei fenomeni.

Quanto visto ora per gli elettroni, si estende facilmente ai nucleoni, con la differenza che questi hanno una massa 2000 volte più grande, ma sono confinati

4.3 Gas ideali non degeneri in un campo esterno. La formula barometrica

(dalle forze nucleari) in una regione di dimensioni lineari dell'ordine di 10^{-13} cm. Il risultato per la differenza tra i livelli energetici è:

$$\varepsilon_{\alpha+1}^{nucl} - \varepsilon_{\alpha}^{nucl} \simeq 1 \text{ MeV} = 1.6 \cdot 10^{-6} \text{ erg}, \quad (4.13)$$

Di conseguenza, l'errore percentuale che si commette a prendere tutti i nucleoni nello stato fondamentale a 300°K è dell'ordine di e^{-10^8} ! Un fattore così piccolo giustifica ampiamente il fatto che i gradi di libertà nucleari non vengano *mai* tenuti in considerazione, se non a temperature di *milioni* di gradi Kelvin (quelle che si raggiungono nelle esplosioni nucleari, appunto). In tal caso, tuttavia, il modello di gas rarefatto che stiamo trattando non è più adeguato, e si deve ricorrere ad una descrizione più elaborata, quella del cosiddetto *plasma*.

4.3 Gas ideali non degeneri in un campo esterno. La formula barometrica

Come primo e più semplice esempio di gas rarefatto, consideriamo un gas *ideale*, formato da N punti materiali di massa m , posti in un campo di forze esterno, a cui associamo l'energia potenziale $U(\vec{r}_j)$ della j -esima particella. La Hamiltoniana efficace sarà, in questo caso:

$$H_{eff}(\vec{Z}) = \sum_{j=1}^N \underbrace{\left[\frac{\vec{p}_j^2}{2m} + U(\vec{r}_j) \right]}_{h(\vec{p}_j, \vec{r}_j)}; \quad \vec{r}_j \in V. \quad (4.14)$$

Nel limite del continuo, la funzione di partizione per la singola particella sarà, ricordando la (3.19):

$$Z_{part} = \frac{1}{h_p^d} \int_V d\vec{r} \int_{\mathbb{R}^d} d\vec{p} e^{-\beta h(\vec{p}, \vec{r})} = \frac{1}{h_p^d} \int_V d\vec{r} \int_{\mathbb{R}^d} d\vec{p} e^{-\beta \left(\frac{\vec{p}^2}{2m} + U(\vec{r}) \right)}, \quad (4.15)$$

dove d è la dimensione Euclidea del sistema. Eseguendo separatamente l'integrale sugli impulsi, si ottiene:

$$Z_{part} = \left(\frac{2\pi m \kappa T}{h_p^2} \right)^{d/2} \int_V d\vec{r} e^{-\beta U(\vec{r})} = Z_{part}^{lib} \underbrace{\frac{1}{V} \int_V d\vec{r} e^{-\beta U(\vec{r})}}_{Z_{ext}}, \quad (4.16)$$

4. Termodinamica dei Gas Rarefatti Non Degeneri

Per le due uguaglianze (4.15), (4.16), si ricordino le (3.22), (3.23), che danno la funzione di partizione della particella *libera* (senza campo esterno), in 3 dimensioni (la generalizzazione a d dimensioni è immediata). Sotto la condizione di non degenerazione, la funzione di partizione dell'intero gas sarà, allora:

$$Z_c = \frac{Z_{part}^N}{N!} = Z_{ideale} Z_{ext}^N \simeq \left[\frac{V (2 \pi m \kappa T)^{d/2} e}{h_p^d N} \right]^N \left[\frac{1}{V} \int_V d\vec{r} e^{-\beta U(\vec{r})} \right]^N, \quad (4.17)$$

da cui si vede (seconda uguaglianza), che la funzione di partizione e quella del gas *ideale*, moltiplicata per un fattore che tiene conto del campo esterno. Usando la (2.72), possiamo poi scrivere la distribuzione canonica nello spazio delle fasi della singola particella:

$$\tilde{\rho}_c(\vec{p}, \vec{r}) = \frac{e^{-\beta h(\vec{p}, \vec{r})}}{Z_{part}} = \frac{e^{-\beta \vec{p}^2 / 2m}}{(2 \pi m \kappa T)^{d/2}} \frac{\tilde{\rho}_r(\vec{r})}{\int_V d\vec{r}' e^{-\beta U(\vec{r}')}}. \quad (4.18)$$

Anche la distribuzione canonica, dunque, si fattorizza nel prodotto di due distribuzioni. La $\tilde{\rho}_p(\vec{p})$ è la generalizzazione d -dimensionale della (3.48), che porta alla distribuzione di Maxwell-Boltzmann delle velocità. Dunque, le *velocità* sono distribuite come nei gas *ideali*. Viceversa, la presenza del campo esterno porta ad una significativa differenza nella distribuzione delle *posizioni*. Nei gas ideali, infatti, la distribuzione delle posizioni è *uniforme* nel volume V . Dalla (4.18) si vede, invece, che la $\tilde{\rho}_r(\vec{r})$ dipende dall'energia potenziale esterna $U(\vec{r})$, e non è in generale uniforme.

Anche se non ne abbiamo fatto uso, per il calcolo della Z_c , la densità degli stati $g(\varepsilon)$ di singola particella può essere scritta utilizzando le formule (2.68), (2.69), (2.70), con $\Delta\mu = h_p^d$. L'espressione generale che ne risulta può essere abbastanza complicata. Qui ci limiteremo a darla nel caso di *alte energie*, cioè per $\varepsilon > \max_{\vec{r} \in V} \{U(\vec{r})\}$:

$$g(\varepsilon) = \frac{\varpi_d (2m)^{d/2}}{2 h_p^d} \int_V d\vec{r} [\varepsilon - U(\vec{r})]^{(d/2)-1} \quad \text{per } \varepsilon > \max_{\vec{r} \in V} \{U(\vec{r})\}. \quad (4.19)$$

Come semplice applicazione dei risultati ottenuti, possiamo considerare il caso di un gas ideale, sotto l'azione del *campo gravitazionale*. Assumiamo che il contenitore del gas sia un cilindro (vedi Fig. 4.1), con una *base* di superficie

4.3 Gas ideali non degeneri in un campo esterno. La formula barometrica

A , ed un'altezza L . Il cilindro sia posto verticalmente, in modo che l'altezza dal suolo sia misurata dalla coordinata z .

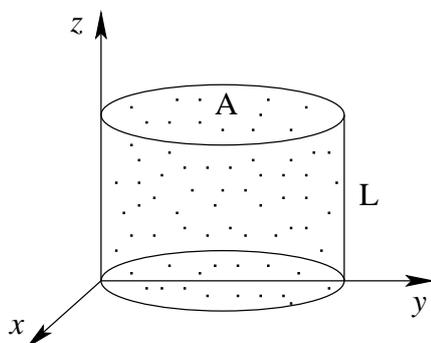


Figura 4.1: Gas ideale sotto l'azione del campo gravitazionale.

Poiché l'energia potenziale è $U(\vec{r}) = m g z$ ($g = 980 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-2}$), le (4.17), (4.18) danno:

$$Z_c = \left[\frac{(2\pi m)^{3/2} (\kappa T)^{5/2} A e}{h_p^d N m g} \right]^N \left[1 - e^{-\frac{m g L}{\kappa T}} \right]^N, \quad (4.20)$$

$$\tilde{\rho}_r(\vec{r}) = \frac{m g}{A \kappa T} \frac{e^{-\frac{m g z}{\kappa T}}}{1 - e^{-\frac{m g L}{\kappa T}}}. \quad (4.21)$$

Se consideriamo masse dell'ordine di 10^{-23}g , temperature intorno a quella ambientale (300°K) e altezze $L = 100 \text{cm}$, vediamo che

$$m g L / (\kappa T) \simeq 10^{-4} \ll 1.$$

Quindi gli esponenziali che appaiono nelle (4.20), (4.21) possono essere sviluppati al primo ordine: $1 - e^{-x} = x + o(x^2)$. Ricordando che $A \cdot L = V$, è facile vedere che:

$$Z_c = Z_{ideale} \left[1 + o\left(\left(\frac{m g L}{\kappa T}\right)^2\right) \right]^N, \quad (4.22)$$

$$\tilde{\rho}_r(\vec{r}) = \frac{1}{V} \left[1 - \frac{m g z}{\kappa T} \right] \left[1 + o\left(\left(\frac{m g L}{\kappa T}\right)^2\right) \right]. \quad (4.23)$$

La (4.22) giustifica il fatto che, a temperature ambientali e per contenitori non eccessivamente *alti*, la forza peso ha un effetto trascurabilmente piccolo, sulla termodinamica dei gas. La (4.23) indica che, nelle stesse condizioni, la

4. Termodinamica dei Gas Rarefatti Non Degeneri

densità di particelle è *uniforme* in ogni sezione orizzontale del cilindro (perché $\tilde{\rho}_r(\vec{r})$ è indipendente da (x, y)). Invece, la densità *decrece linearmente* con l'altezza z .

Se utilizziamo le formule esatte (4.19) per un cilindro di altezza *infinita* (o comunque grande, rispetto a $\kappa T/mg$), otteniamo:

$$Z_c = \left[\frac{(2\pi m)^{3/2} (\kappa T)^{5/2} A e}{h_p^3 N m g} \right]^N \quad (4.24)$$

$$\tilde{\rho}_r(\vec{r}) = \frac{m g}{A \kappa T} e^{-\frac{m g z}{\kappa T}}, \quad (4.25)$$

da cui si vede che la densità di particelle *decrece esponenzialmente* con l'altezza. La formula (4.25) è detta *Formula Barometrica*. Essa può essere utilizzata, in modo molto rozzo, per rappresentare la *rarefazione* dell'atmosfera con l'aumentare della distanza dalla superficie terrestre. L'uso della (4.23) è però limitato a intervalli di z all'interno dei quali la temperatura si possa considerare *costante*. In effetti, in una trattazione realistica dell'atmosfera, la temperatura non è affatto costante con l'altezza. La ragione è che il sistema atmosferico attorno alla superficie terrestre *non è* in uno stato di equilibrio termodinamico *globale*, anche se, localmente e su scale di tempo non troppo lunghe, l'equilibrio termodinamico può essere assunto con buona approssimazione.

4.4 Gas Atomici Rarefatti debolmente ionizzati. La Formula di Saha

Nel caso di gas *atomici* non degeneri gli unici G.L.I. che possono avere qualche rilevanza sono quelli *elettronici* (se si trascurano gli spin). Dunque, la Funzione di Partizione per il *singolo* atomo si scriverà:

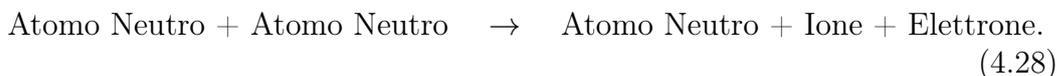
$$Z_{at} = Z_{cm} Z_{el}. \quad (4.26)$$

In assenza di campi esterni e in 3 dimensioni, la (3.22) dà:

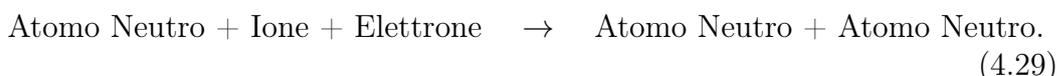
$$Z_{cm} = \frac{V(2\pi M \kappa T)^{3/2}}{h_p^3}, \quad (4.27)$$

in cui M è la massa totale dell'atomo. Abbiamo visto nel §4.2, che i gradi di libertà *elettronici* sono “quasi” congelati, in condizioni normali, e sono quindi poco rilevanti per la termodinamica del gas. Tuttavia, esistono processi, legati alla struttura *elettronica* dell'atomo, di cui occorre tenere conto, per l'interpretazione di certi dati sperimentali. Uno dei più importanti è descritto dalla seguente reazione chimica:

4.4 Gas Atomici Rarefatti debolmente ionizzati. La Formula di Saha



La reazione (4.28) è detta di *prima ionizzazione*, e considera la possibilità che dall'urto di due atomi neutri, un elettrone acquisti un'energia sufficiente a uscire dal proprio atomo, e trasformarsi in una particella libera (e puntiforme). Naturalmente, è possibile anche la reazione inversa, cioè:



Se l'equilibrio termico è raggiunto, le due reazioni (4.28), (4.29) si bilanceranno esattamente, dando origine ad uno stato *stazionario* in cui i numeri medi N_{at} , N_{ion} , N_{el} di atomi neutri, ionizzati e di elettroni (rispettivamente), saranno *costanti* nel tempo. Naturalmente si dovrà avere:

$$N_{at} + N_{ion} = N \quad (\text{conservazione della materia}), \quad (4.30)$$

dove N è il numero totale di atomi nel gas. Inoltre, essendoci *un* elettrone per ogni ione, si avrà anche:

$$N_{ion} = N_{el} \quad (\text{neutralità totale}). \quad (4.31)$$

Il fatto che l'equilibrio termico venga raggiunto, in presenza delle reazioni (4.28), (4.29), *non* è un risultato banale. Noi ci limiteremo a prenderne atto, senza approfondire la questione.

Con opportuni strumenti di osservazione, è possibile *misurare* la concentrazione di ioni presenti in un gas. Quindi, il calcolo della concentrazione $\rho_{ion} = N_{ion}/N$ di atomi ionizzati (una volta), come funzione termodinamica, ha un senso fisico preciso. Assumendo che i tre gas di elettroni, ioni e atomi, presenti nel sistema in equilibrio, siano *rarefatti* e si scambino *solo calore*, la Funzione di Partizione del sistema si scriverà:

$$Z_c = \frac{(Z_{at})^{N_{at}}}{N_{at}!} \frac{(Z_{ion})^{N_{ion}}}{N_{ion}!} \frac{(Z_{el.lib})^{N_{el}}}{N_{el}!}, \quad (4.32)$$

dove la $Z_{el.lib}$ è la Funzione di Partizione del singolo elettrone *libero*. Sappiamo, infatti, che le funzioni di partizione si moltiplicano quando i sistemi sono *distinguibili e canonici*. La distinguibilità dei tre gas (l'uno rispetto all'altro), è garantita dal fatto che le particelle che li compongono sono *diverse* (atomi, ioni, elettroni). Invece, l'assunzione che si scambino *solo* calore non è vera, in linea di principio, perché le reazioni (4.28) (4.29) portano a scambi di *materia*,

4. Termodinamica dei Gas Rarefatti Non Degeneri

fra un gas e l'altro. Tuttavia, se i numeri *medi* N_{at} , N_{ion} , N_{el} (costanti nel tempo), sono sufficientemente *grandi*, la Legge dei Grandi Numeri (Teorema del Limite Centrale) ci permette di affermare che le loro fluttuazioni sono proporzionali a $\sqrt{N_{at}}$, $\sqrt{N_{ion}}$, $\sqrt{N_{el}}$ rispettivamente. Quindi, gli scambi di materia, che producono tali fluttuazioni, sono trascurabili nel limite termodinamico.

La condizione di *rarefazione* è, a sua volta, non immediata. Il gas di atomi è composto da particelle *neutre*, e non pone particolari problemi. Invece gli elettroni e gli ioni sono *carichi* e interagiscono tra loro con forze Coulombiane, che sono a “lungo-range”. Ciò significa che per le forze Coulombiane (e gravitazionali), *non esiste* una scala di distanze al di là della quale tali forze possano considerarsi nulle. A stretto rigore, dunque, i *tempi liberi medi* fra particelle cariche (si ricordi la discussione nel §2.1), sono sempre confrontabili con i *tempi di interazione*, il che rende impossibile parlare di “scambi di calore” dovuti a forze Coulombiane (o gravitazionali). Tuttavia, se la distanza media tra le particelle cariche è molto grande, e se vi è una concentrazione abbastanza alta di particelle *neutre* con cui scambiare calore, l'effetto a lungo range delle forze Coulombiane può essere trascurato in prima approssimazione. Quindi, perché si possa applicare la (4.32), è necessario che

$$N_{ion} = N_{el} \ll N_{at} \Rightarrow \rho_{ion} \ll 1. \quad (4.33)$$

In altri termini, l'espressione che ricaveremo dalla (4.32) per la $\rho_{ion}(T, N/V)$ sarà tanto più affidabile, quanto più *piccola* sarà la concentrazione di ioni. La condizione $\rho_{ion}(T, N/V) \simeq 1$ potrà essere utilizzata per identificare la regione del piano Temperatura-Densità, in cui l'approssimazione (4.32) cessa di valere. In questa regione, il gas passa alla fase di *plasma*, la cui trattazione richiede metodi più avanzati di quelli che si usano per i gas rarefatti. Per tenere conto dell'elettrone disponibile a essere “liberato”, scriveremo la Funzione di Partizione degli elettroni nel singolo atomo come:

$$Z_{el} = Z_{el}^0 = g_0 e^{-\beta\varepsilon_0}. \quad (4.34)$$

Rispetto alla (4.11), abbiamo eliminato l'apice “el”, che ora non è essenziale. Con la (4.34), stiamo approssimando la vera Funzione di Partizione degli elettroni interni, come se l'atomo contenesse un *solo* elettrone (quello che verrà eventualmente liberato), posto in un *unico* livello energetico (che ovviamente corrisponde al suo stato fondamentale). Se imponiamo che $-\varepsilon_0 = |\varepsilon_0|$ corrisponda all'*energia di prima ionizzazione* (misurabile), l'approssimazione implicita nella (4.34) è di trascurare *tutti* gli stati elettronici interni all'atomo, salvo quello fondamentale, corrispondente al livello *negativo* $-\varepsilon_0$, con molteplicità g_0 (dell'ordine dell'unità). Inoltre, lo *zero* dell'energia elettronica viene fatto corrispondere al limite oltre il quale l'elettrone non appartiene

4.4 Gas Atomici Rarefatti debolmente ionizzati. La Formula di Saha

più all'atomo (cioè è libero). In conclusione, dalle (4.26), (4.27) e dalla (4.34) avremo:

$$Z_{at} = \frac{V(2\pi M \kappa T)^{3/2}}{h_p^3} g_0 e^{\beta|\varepsilon_0|}. \quad (4.35)$$

Considerando l'elettrone libero come una particella puntiforme di massa $m = 9.11 \cdot 10^{-27}$ g, e trascurando lo *spin*, scriveremo:

$$Z_{el.lib.} = \frac{V(2\pi m \kappa T)^{3/2}}{h_p^3}. \quad (4.36)$$

Infine, poiché lo ione è l'atomo *senza* l'elettrone, la sua Funzione di Partizione si riduce alla Z_{cm} , (eq.(4.27)), con l'unica differenza che la massa atomica M va sostituita dalla massa *ionica* $M' = M - m$. Poiché le masse atomiche sono *migliaia* di volte più grandi della massa dell'elettrone, conviene scrivere:

$$Z_{ion} = \frac{V(2\pi M' \kappa T)^{3/2}}{h_p^3} = Z_{cm} [1 + o(m/M)]. \quad (4.37)$$

Applichiamo ora le (4.30), (4.31) alla (4.32), con la solita approssimazione di Stirling. Inoltre, trascuriamo la piccola differenza di massa tra atomo e ione e ricordiamo la definizione (2.51) di Energia Libera di Helmholtz. Allora, dalla (4.37), segue che:

$$\begin{aligned} \phi(N_{ion}) = & -\kappa T (N - N_{ion}) \left[\ln \left(\frac{Z_{cm} g_0 e}{N - N_{ion}} \right) + \beta |\varepsilon_0| \right] + \\ & -\kappa T N_{ion} \left[\ln \left(\frac{Z_{cm} e}{N_{ion}} \right) + \ln \left(\frac{Z_{el.lib} e}{N_{ion}} \right) \right]. \end{aligned} \quad (4.38)$$

Come si vede, l'Energia Libera di Helmholtz è ora espressa in funzione del numero N_{ion} di atomi ionizzati. Secondo la procedura discussa nel §2.4 (si ricordi, in particolare, la (13)), il valore di equilibrio di una variabile termodinamica si ottiene *minimizzando* la ϕ rispetto a quella variabile. Dalla (4.38) avremo allora equazione per N_{ion} , nella forma:

$$\begin{aligned} \frac{d\phi}{dN_{ion}} = 0 \Rightarrow \ln \left[\frac{N_{ion}^2}{N - N_{ion}} \left(\frac{g_0}{Z_{el.lib.}} \right) \right] = -\beta |\varepsilon_0| \Rightarrow \\ \Rightarrow \frac{N_{ion}^2}{N - N_{ion}} = \frac{Z_{el.lib.}}{g_0} e^{-\beta|\varepsilon_0|}. \end{aligned} \quad (4.39)$$

4. Termodinamica dei Gas Rarefatti Non Degeneri

Moltiplicando e dividendo per N la terza delle (4.39), e ricordando la condizione (4.33), otteniamo:

$$\rho_{ion} = \underbrace{\left(\frac{V}{N}\right)^{1/2} \frac{(2\pi m \kappa T)^{3/4}}{h_p^{3/2} g_0^{1/2}} \exp\left(-\frac{|\varepsilon_0|}{2\kappa T}\right)}_{\text{Formula di Saha}} [1 + o(\rho_{ion})]. \quad (4.40)$$

Come si vede, la formula di Saha esprime la concentrazione di ioni in funzione della temperatura, della densità N/V di atomi e dell'energia di prima ionizzazione $|\varepsilon_0|$. Per quanto visto nel §4.2 (eq. (4.10)), ci aspettiamo che $|\varepsilon_0| \simeq 1\text{eV}$. Quindi, a temperature ambientali, il fattore esponenziale nella (4.40) è effettivamente piuttosto piccolo ($\simeq e^{-50}$). Le misure della ρ_{ion} (effettuate in particolare nelle atmosfere stellari), danno un buon accordo con la previsione teorica.

Concludiamo sottolineando la natura *quantistica* della Formula di Saha, che si manifesta nella presenza della costante di Planck e nell'ipotesi fondamentale di *indistinguibilità* delle particelle identiche. Se le particelle fossero state distinguibili, l'equazione (4.32) sarebbe apparsa *senza* i fattoriali. Di conseguenza, l'Energia Libera di Helmholtz (eq. (4.38)), sarebbe risultata una funzione *lineare* di N_{ion} , del tipo $\phi = f(T, V) N_{ion} + \phi_0$. Minimizzare la ϕ avrebbe portato allora al risultato $N_{ion} = N$ per $f < 0$, $N_{ion} = 0$ per $f > 0$, N_{ion} arbitrario per $f = 0$. In particolare, a temperature ambientali è facile vedere che $f < 0$ per $V > 35\text{cm}^3$. Si arriverebbe così al risultato paradossale che *tutti* gli atomi in un contenitore di volume superiore a poche decine di centimetri cubi, sarebbero ionizzati a temperatura ambientale. In altri termini, se le particelle fossero *distinguibili*, l'atmosfera terrestre sarebbe un *plasma*. Questa considerazione, ancora più del Paradosso di Gibbs studiato nel §3.7, mostra la fondamentale importanza dell'indistinguibilità anche in condizioni semi-classiche.

4.5 Il Gas di Oscillatori Armonici Distinguibili Quantizzati

Un gas di N oscillatori armonici *distinguibili* ha la seguente Hamiltoniana:

$$H_{eff} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N [P_j^2 + \omega_j^2 Q_j^2], \quad (4.41)$$

dove (P_j, Q_j) è una coppia di variabili coniugate canoniche 1-dimensionali e ω_j è la *pulsazione* (o *frequenza angolare*). La Hamiltoniana (4.41) si applica

4.5 Il Gas di Oscillatori Armonici Distinguibili Quantizzati

ad una grande varietà di sistemi fisici, che comprende anche i *solidi elastici* e la *radiazione elettromagnetica in una cavità* (Corpo Nero). Per ragioni di brevità, non ci addentreremo sulle *trasformazioni canoniche* che permettono di esprimere l'energia di un solido elastico o di un Corpo Nero nella forma (4.41). Lo spettro *quantico* di uno degli oscillatori 1-dimensionali (per esempio, il j -esimo) che contribuiscono alla (4.41) è molto semplice:

$$\varepsilon_\alpha^{(j)} = \hbar\omega_j \left(\alpha + \frac{1}{2} \right); \quad g_\alpha^{(j)} = 1; \quad \alpha = 0, 1, 2, \dots, \quad (4.42)$$

dove $\hbar \equiv h_p/(2\pi)$. Dalla (4.42), il calcolo della Funzione di Partizione del j -esimo oscillatore si riduce a quello di una *serie armonica*:

$$\begin{aligned} Z_j &= \sum_{\alpha=0}^{\infty} e^{-\beta\varepsilon_\alpha^{(j)}} = \frac{e^{-\beta\hbar\omega_j/2}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega_j}} = \\ &= \exp \left[-(\beta\hbar\omega_j/2) - \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega_j}) \right]. \end{aligned} \quad (4.43)$$

Per la *distinguibilità* degli oscillatori, la Funzione di partizione dell'intero gas risulterà:

$$Z_c = \prod_{j=1}^N Z_j = \exp \left\{ - \sum_{j=1}^N [(\beta\hbar\omega_j/2) + \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega_j})] \right\}. \quad (4.44)$$

Dalla (4.44) segue l'espressione dell'Energia Libera di Helmholtz:

$$\phi = -\kappa T \ln(Z_c) = \underbrace{\sum_{j=1}^N \frac{\hbar\omega_j}{2}}_{E_0} + \underbrace{\kappa T \sum_{j=1}^N \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega_j})}_{\phi_{term}}, \quad (4.45)$$

in cui si evidenzia il termine E_0 , detto *energia di punto-zero*, che corrisponde all'energia del sistema allo *zero assoluto*. Infatti, sappiamo (vedi (16)) che a $T = 0$ il sistema si trova nel suo stato fondamentale. In questo caso, ogni oscillatore avrà la *minima* energia $\varepsilon_0^{(j)} = \hbar\omega_j/2$ dello spettro (4.42). La restante parte ϕ_{term} dell'Energia Libera è detta *termica*, e tende a zero per $T \rightarrow 0$. Dalle (4.44), (4.45) seguono poi le altre funzioni termodinamiche principali:

$$E = -\frac{\partial \ln(Z_c)}{\partial \beta} = E_0 + \underbrace{\sum_{j=0}^N \frac{\hbar\omega_j}{e^{\beta\hbar\omega_j} - 1}}_{E_{term}}, \quad (4.46)$$

4. Termodinamica dei Gas Rarefatti Non Degeneri

$$S = \frac{E - \phi}{T} = \frac{E_{term}}{T} - \kappa \sum_{j=0}^N \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega_j}), \quad (4.47)$$

dove E_{term} è la parte termica dell'energia (quella, cioè, che tende a zero per $T \rightarrow 0$). Inoltre, è facile calcolare la Probabilità Canonica $\bar{\rho}_\alpha^{(j)}$ che il j -esimo oscillatore si trovi nel livello energetico $\varepsilon_\alpha^{(j)}$. Dalla (2.30), usando le (4.42), (4.43) si ha immediatamente:

$$\bar{\rho}_\alpha^{(j)} = e^{-\beta \hbar \omega_j \alpha} (1 - e^{-\beta \hbar \omega_j}) \quad (4.48)$$

Una volta noto lo *spettro delle pulsazioni* del sistema, cioè l'insieme

$$\{\omega_j; j = 1, 2, \dots, N\},$$

è possibile effettuare (almeno in linea di principio) il calcolo esplicito delle espressioni (4.44) - (4.48). Si osservi, in particolare, che l'Energia *dipende dalle pulsazioni* secondo la (4.46).

In molti casi pratici, è utile sostituire allo spettro *discreto* delle pulsazioni uno spettro *continuo*, con un procedimento analogo a quello già visto per lo spettro energetico (vedi (2.65))

$$\{\omega_j; j = 1, 2, \dots, N\} \rightarrow g_\omega(\omega) d\omega, \quad (4.49)$$

dove la funzione $g_\omega(\omega)$ è detta *densità in pulsazione degli oscillatori* e $g_\omega(\omega) d\omega$ rappresenta il numero di oscillatori con pulsazione compresa tra ω e $\omega + d\omega$. Attraverso la sostituzione (4.52), le sommatorie si trasformano in integrali:

$$\sum_{j=1}^N f(\omega_j) \rightarrow \int_0^\infty g_\omega(\omega) f(\omega) d\omega. \quad (4.50)$$

Ponendo, in particolare, $f(x) = 1$, si ottiene la condizione:

$$\int_0^\infty g_\omega(\omega) d\omega = N. \quad (4.51)$$

Attraverso le (4.49) - (4.51), possiamo riscrivere le (4.44), (4.45) e (4.46) - (4.48), come:

$$Z_c = \exp \left\{ - \int_0^\infty g_\omega(\omega) [(\beta \hbar \omega / 2) + \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega})] d\omega \right\}, \quad (4.52)$$

4.6 Limite del Continuo per il Gas di Oscillatori Armonici. Il Teorema di Equipartizione dell'Energia

$$\phi = \underbrace{\frac{1}{2} \int_0^\infty g_\omega(\omega) \hbar \omega d\omega}_{E_0} + \underbrace{\kappa T \int_0^\infty g_\omega(\omega) \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega}) d\omega}_{\phi_{term}}, \quad (4.53)$$

$$E = E_0 + \underbrace{\int_0^\infty \frac{g_\omega(\omega) \hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} d\omega}_{E_{term}}, \quad (4.54)$$

$$S = \frac{E_{term}}{T} - \kappa \int_0^\infty g_\omega(\omega) \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega}) d\omega. \quad (4.55)$$

Nonostante l'analogia formale del procedimento, occorre sottolineare che le formule (4.52) - (4.55) non hanno nulla a che vedere con il *limite del continuo* in senso termodinamico, fatto sullo spettro delle *energie* di un sistema. Per esempio, la (4.48) diventa:

$$\bar{\rho}_\alpha^{(\omega)} = e^{-\beta \hbar \omega \alpha} (1 - e^{-\beta \hbar \omega}), \quad (4.56)$$

che dà la probabilità che un oscillatore di pulsazione ω (variabile continua) si trovi nel livello $\varepsilon_\alpha = \hbar \omega (\alpha + 1/2)$ (variabile discreta). In altri termini, considerare *continuo* lo spettro delle pulsazioni *non* significa affatto che lo spettro delle corrispondenti energie sia da considerarsi continuo a sua volta.

4.6 Limite del Continuo per il Gas di Oscillatori Armonici. Il Teorema di Equipartizione dell'Energia

Precederemo ora al limite del continuo nel caso di un insieme *discreto* di pulsazioni $\{\omega_j; j = 1, 2, \dots, N\}$. Applicando la (2.74) a *tutti* gli oscillatori del gas, dalla (4.42) si ottiene:

$$\kappa T \gg \hbar \omega_{Max}; \quad \omega_{Max} = \max \{\omega_j; j = 1, 2, \dots, N\}, \quad (4.57)$$

come condizione *fisica* perché il limite del continuo dia risultati attendibili. Possiamo procedere come nel §3.4, cioè calcolare la densità degli stati *in energia* $g_j(\varepsilon)$ del j -esimo oscillatore. Ricordando le (2.69), (2.70) e la (4.41) abbiamo:

4. Termodinamica dei Gas Rarefatti Non Degeneri

$$g_j(\varepsilon) = \begin{cases} \frac{1}{h_p^3} \frac{d}{d\varepsilon} \left[\iint_{P^2 + \omega_j^2 Q^2 < 2\varepsilon} d\vec{Q} d\vec{P} \right] = \frac{1}{\hbar \omega_j}; & \varepsilon \geq 0 \\ 0; & \varepsilon < 0 \end{cases} \quad (4.58)$$

La (4.58) mostra che la densità degli stati in energia dell'oscillatore armonico 1-dimensionale, è una *costante* (per valori positivi dell'energia). Per mezzo della (4.58), il calcolo della Funzione di Partizione del j -esimo oscillatore è immediato:

$$Z_j^{cont} = \int_{\varepsilon_0}^{\infty} g_j(\varepsilon) e^{-\beta\varepsilon} d\varepsilon = \frac{\kappa T}{\hbar \omega_j} e^{-\beta \frac{\hbar \omega_j}{2}}. \quad (4.59)$$

Altrettanto semplice è il calcolo della Funzione di partizione complessiva:

$$Z^{cont} = (\kappa T)^N \left[\prod_{j=1}^N \hbar \omega_j \right]^{-1} e^{-\beta \frac{\hbar}{2} \sum_{j=1}^N \omega_j}. \quad (4.60)$$

Dalla (4.60) seguono facilmente le funzioni termodinamiche principali:

$$\phi^{cont} = E_0 - \kappa T \sum_{j=1}^N \ln \left(\frac{\kappa T}{\hbar \omega_j} \right), \quad (4.61)$$

$$E^{cont} = E_0 + N \kappa T, \quad (4.62)$$

$$S^{cont} = \kappa \left[N + \sum_{j=1}^N \ln \left(\frac{\kappa T}{\hbar \omega_j} \right) \right], \quad (4.63)$$

Naturalmente, le stesse espressioni si possono ottenere da quelle esatte (4.44), (4.45), (4.46) - (4.48), sviluppando le espressioni all'ordine più basso in $\hbar \omega_j / (\kappa T)$. Nel caso di uno spettro continuo di pulsazioni, le somme che compaiono nelle (4.59) - (4.63) si trasformano facilmente in integrali, attraverso la sostituzione $\sum_{\omega_j} \dots \rightarrow \int g_\omega d\omega \dots$

Si osservi che l'energia *termica* vale $N\kappa T$ ed è *indipendente dalle pulsazioni*. Questo risultato è un caso particolare di un teorema detto "dell'equipartizione dell'energia", che si enuncia così:

4.6 Limite del Continuo per il Gas di Oscillatori Armonici. Il Teorema di Equipartizione dell'Energia

Proposizione 24. *Sia dato un sistema termodinamico semi-classico, cioè non degenerare e a cui sia applicabile il limite del continuo. Ogni coordinata o momento coniugato che compare nell'Hamiltoniana soltanto in forma quadratica, contribuisce all'energia termica con un termine $\kappa T/2$.*

La dimostrazione precede della densità di probabilità canonica (2.72), applicata all'Hamiltoniana:

$$H = A \left(\vec{Z}' \right) z^2 + H' \left(\vec{Z}' \right), \quad (4.64)$$

dove z è una coordinata (o momento coniugato) e \vec{Z}' è il vettore che descrive il rimanente spazio delle fasi. Sfruttando il fatto che H' non dipende da z , l'energia media si scriverà:

$$\begin{aligned} E &= \frac{\int d\vec{Z}' e^{-\beta H'} \int_{-\infty}^{\infty} dz e^{-\beta A z^2} (A z^2 + H')}{\int d\vec{Z}' e^{-\beta H'} \int_{-\infty}^{\infty} dz e^{-\beta A z^2}} = \\ &= \frac{(\kappa T)^{3/2} \int d\vec{Z}' e^{-\beta H'} A^{-1/2} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-x^2} (x^2 + H')}{(\kappa T)^{1/2} \int d\vec{Z}' e^{-\beta H'} A^{-1/2} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-x^2}} = \quad (4.65) \\ &= \frac{\kappa T}{2} + \frac{\int d\vec{Z}' e^{-\beta H'} A^{-1/2} H'}{\int d\vec{Z}' e^{-\beta H'} A^{-1/2}} \end{aligned}$$

Nella seconda uguaglianza si è fatta la sostituzione $z \sqrt{\beta A} \rightarrow x$, mentre la terza uguaglianza segue dalle proprietà degli integrali gaussiani. La (4.65) mostra che ogni termine quadratico dà sempre un contributo $\kappa T/2$ all'energia semi-classica.

Dalla (4.41) si vede che ogni oscillatore armonico 1-dimensionale contribuisce con *due* termini quadratici, e dunque con κT all'energia totale nel limite del continuo. Si può anche notare che l'Energia di un *gas perfetto* (3.27) è, a sua volta, un caso particolare del teorema (24). Infatti, ogni particella del gas perfetto (in 3 dimensioni) contribuisce all'Hamiltoniana (3.2) con tre termini quadratici nelle componenti dell'impulso, il che porta un contributo $(3/2) \kappa T$ per ogni particella.

4.7 Cenni sui Gas Molecolari (bi-atomici) rarefatti

Una discussione esauriente sulle proprietà termodinamiche dei gas molecolari esula, per la sua complessità, dagli scopi di questa trattazione. Nel caso di gas molecolari rarefatti, conviene introdurre la Funzione di Partizione (FdP) della *singola* molecola, secondo le espressioni (4.2) e (4.7) ignorando gli spin:

$$Z_{mol} = \underbrace{\left[\frac{V (2\pi M_{tot} \kappa T)^{3/2}}{h_p^3} \right]}_{Z_{cm}} Z_{vib} Z_{rot} Z_{el}, \quad (4.66)$$

dove M_{tot} è la massa totale della molecola. Anche nella forma semplificata (4.66), il problema sarebbe eccessivamente complicato da trattare, per una molecola qualsiasi. Ci limiteremo, quindi, alle molecole *bi-atomiche* (le più semplici), di cui diamo una rappresentazione schematica in figura 4.2.

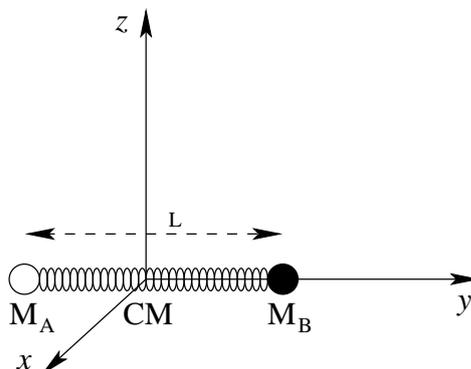


Figura 4.2: Molecola bi-atomica etero-nucleare, cioè formata da due atomi diversi (cerchi bianco e nero). Il legame molecolare è rappresentato da una “molla” di lunghezza propria L_0 . La lunghezza molecolare L oscilla attorno ad L_0 , con pulsazione ω . Sono indicati tre assi principali di inerzia baricentrici X, Y, Z .

Come si vede, due atomi A e B (cerchio bianco e cerchio nero), in generale diversi, con masse M_A e M_B , sono connessi da un legame chimico (molla), formato dagli *elettroni di valenza* (di cui si trascura la massa). Tale legame ha una lunghezza di equilibrio L_0 , ma la lunghezza L della molecola *oscilla*, con pulsazione ω , attorno al valore $L_0 = 10^{-8}$ cm. Inoltre, come abbiamo detto nel §4.1, la molecola può *ruotare* nel sistema del centro di massa (C.M.), e le rotazioni possono essere scomposte nelle tre componenti relative agli *assi*

4.7 Cenni sui Gas Molecolari (bi-atomici) rarefatti

principali di inerzia, passanti per il C.M. Tuttavia, abbiamo già sottolineato che per potere fattorizzare la FdP molecolare (eq. (4.66)), occorre che i GLI *rotazionali* (angoli di Eulero) non siano accoppiati a quelli *vibrazionali* (in questo caso a L). Sotto questa ipotesi, l'energia di rotazione della molecola risulta essere quella di un *manubrio rigido* di lunghezza L_0 . In realtà, questo *non* può essere vero rigorosamente, poiché i momenti di inerzia sono funzioni di L , il che fa dipendere l'energia di rotazione anche dal GLI vibrazionale. Dunque, l'espressione (4.66) è solo approssimata. Essa vale se ω è molto più *grande* delle frequenze di rotazione. In questo caso, la lunghezza L compie molte oscillazioni attorno al suo valore di equilibrio, durante un periodo di rotazione, il che giustifica l'approssimazione del manubrio rigido di lunghezza (media) L_0 . In generale, è ovvio che per parlare della "molecola" come entità fisica ben definita, è necessario porsi in condizioni termiche tali da rendere estremamente improbabile la *dissociazione* della molecola stessa nei due (o più) atomi che la compongono. Il problema di trovare queste condizioni di *stabilità*, così come quelle di *separabilità* fra GLI vibrazionali e rotazionali, verrà affrontato in un secondo tempo. Per ora, procederemo dando queste condizioni preliminari per scontate.

Un modo sensato di approssimare la FdP vibrazionale è di riferirci ad un oscillatore armonico 1-dimensionale di Hamiltoniana:

$$h_{vib} = \frac{1}{2\mu} (p_x^2 + \omega^2 \mu^2 x^2) ; \quad \mu = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B}, \quad (4.67)$$

dove $x \equiv L - L_0$ è lo spostamento della lunghezza del legame molecolare, rispetto al valore di equilibrio. Lo spettro quantico relativo alla (4.67) è dato dalla (4.42)

$$\varepsilon_\alpha^{vib} = \hbar\omega \left(\alpha + \frac{1}{2} \right), \quad g_\alpha^{vib} = 1; \quad \alpha = 1, 2, \dots \quad (4.68)$$

In generale si ha $\hbar\omega \simeq 10^{-2} \div 10^{-1} \text{eV}$, a seconda del tipo di molecola. Parleremo di molecole "stiff"(rigide) quando ω è grande, e di molecole "soft"(soffici), quando ω è piccolo. Incidentalmente, le molecole soft sono quelle maggiormente responsabili dell'*effetto-serra*. Qui e nel seguito, le espressioni numeriche del tipo $a \div b$ indicano (per ordini di grandezza) il campo di variabilità fra le molecole soft (a) e quelle stiff (b). A questo punto, si ottiene (vedi eq.(4.43)):

$$Z_{vib} = \frac{e^{-\beta\hbar\omega/2}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} = \frac{1}{2 \sinh(\beta\hbar\omega/2)}. \quad (4.69)$$

Per il limite del continuo, avremo, dalla (4.69):

4. Termodinamica dei Gas Rarefatti Non Degeneri

$$Z_{vib}^{cont} = \left(\frac{\kappa T}{\hbar \omega} \right) e^{-\beta \hbar \omega / 2} \quad \text{per } T \gg T_{vib} \equiv \frac{\hbar \omega}{\kappa} \simeq (10^2 \div 10^3) \text{ }^\circ\text{K}. \quad (4.70)$$

La (4.70) mostra che il limite del continuo sullo spettro vibrazionale non si può applicare, a temperatura ambiente, a *nessuna* molecola (almeno fra quelle più comuni).

Passiamo ora al calcolo della parte rotazionale. Per un manubrio rigido di spessore *nulla* e lunghezza L_0 , l'energia cinetica di rotazione può essere espressa come:

$$h_{rot} = \frac{1}{2 I_0} \left(\frac{p_\varphi^2}{\sin^2 \theta} + p_\theta^2 \right); \quad I_0 = \mu L_0^2, \quad (4.71)$$

dove p_φ e p_θ sono, rispettivamente, i momenti coniugati degli angoli di Eulero $\varphi \in [0, 2\pi]$ e $\theta \in [0, \pi]$. Inoltre, I_0 è il momento di inerzia rispetto ad un asse baricentrico qualunque, ortogonale al manubrio (in particolare, X o Y in Fig.4.2). Le caratteristiche dello spettro quantico dell'Hamiltoniana (4.71) sono:

$$\varepsilon_\alpha^{rot} = \frac{\hbar^2}{2 I_0} \alpha (\alpha + 1), \quad g_\alpha^{rot} = 2\alpha + 1; \quad \alpha = 1, 2, \dots, \quad (4.72)$$

che danno:

$$Z_{rot} = \sum_{\alpha=0}^{\infty} (2\alpha + 1) e^{-\beta \frac{\hbar^2 \alpha (\alpha + 1)}{2 I_0}}. \quad (4.73)$$

In questo caso, però, non è possibile esprimere la serie (4.73) in termini di funzioni elementari. La condizione per il limite del continuo risulta, per la (4.72):

$$T \gg T_{rot} \equiv \frac{\hbar^2}{\kappa I_0} \simeq 10^\circ\text{K}, \quad (4.74)$$

se si prende $L_0 \simeq 10^{-8}\text{cm}$ e $\mu \simeq 10^{-23}\text{g}$ (seconda eq. (4.71)). La (4.74) mostra che, a differenza dello spettro vibrazionale, quello rotazionale può essere bene approssimato con il limite del continuo, anche a temperatura ambiente. Per eseguire il calcolo della FdP rotazionale in questo limite, possiamo procedere in vari modi equivalenti: costruire la densità degli stati in energia, a partire dalla (4.71), oppure integrare direttamente in $dp_\varphi dp_\theta d\varphi d\theta$ il fattore di Boltzmann $e^{-\beta h_{rot}}$ e dividere per h_p^2 , oppure trasformare la serie (4.73) in un integrale in $d\alpha$:

4.7 Cenni sui Gas Molecolari (bi-atomici) rarefatti

$$Z_{rot}^{cont} = \int_0^\infty (2\alpha + 1) e^{-\beta \frac{\hbar^2 \alpha(\alpha+1)}{2I_0}} d\alpha = \int_0^\infty 2\alpha e^{-\beta \frac{\hbar^2 \alpha^2}{2I_0}} d\alpha = \frac{2 I_0 \kappa T}{\hbar^2}. \quad (4.75)$$

per $T \gg T_{rot}$ (eq. 4.74). È lasciato al lettore la verifica che gli altri due metodi portano allo stesso risultato.

Passiamo ora alla stima delle condizioni di *separabilità* tra i GLI rotazionali e vibrazionali. Per fare questo, consideriamo la vera Hamiltoniana interna della molecola, senza l'ipotesi di separabilità:

$$h_{rot+vib} = \frac{1}{2I(x)} \left(\frac{p_\varphi^2}{\sin^2 \theta} + p_\theta^2 \right) + \frac{1}{2\mu} (p_x^2 + \omega^2 \mu^2 x^2); \quad I(x) = \mu (L_0 + x)^2. \quad (4.76)$$

Lo spettro quantico *esatto* della Hamiltoniana (4.76) non è facilmente calcolabile, a causa della dipendenza da x del momento di inerzia. Questo spiega perché si cerca di ricorrere alle condizioni di separabilità, che spezzano il problema nei due spettri elementari (4.68), (4.72). Osserviamo, comunque, che la questione della separabilità si pone ad *alta* temperatura, cioè quando le velocità angolari di rotazione diventano, in media, più elevate. Possiamo allora procedere al calcolo della $Z_{rot+vib}$ nel limite del *continuo*:

$$Z_{vib+rot}^{cont} = \frac{2\pi}{h_p^6} \int_{-\infty}^\infty dx \int_{-\infty}^\infty dp_x \int_0^\pi d\theta \int_{-\infty}^\infty dp_\theta \int_{-\infty}^\infty dp_\varphi e^{-\beta h_{rot+vib}}. \quad (4.77)$$

Per quanto non immediato, il calcolo dell'integrale nella (4.77) si può effettuare *esattamente*. Lasciamo questa operazione al lettore, consigliandolo di svolgere gli integrali in sequenza: prima quelli in dp_x , dp_θ , dp_φ , poi quello in $d\theta$, e infine quello in dx . Tenendo presente le (4.70) e (4.75), il risultato è:

$$Z_{vib+rot}^{cont} = Z_{vib}^{cont} Z_{rot}^{cont} \left(1 + \frac{\kappa T}{\mu \omega^2 L_0^2} \right) e^{\beta \hbar \omega / 2} \quad (4.78)$$

Si osservi che il fattore esponenziale, nelle condizioni del limite del continuo, è molto vicino all'unità. In conclusione, dalla (4.78) si vede che la condizione di *separabilità* è:

$$T \ll T_{rot+vib} \equiv \frac{\mu \omega^2 L_0^2}{\kappa} = \frac{T_{vib}^2}{T_{rot}} \simeq (10^3 \div 10^5) \text{ }^\circ\text{K}. \quad (4.79)$$

A questo punto, richiamando le (4.66), (4.69), (4.75), possiamo scrivere:

4. Termodinamica dei Gas Rarefatti Non Degeneri

$$Z_{mol} = (\kappa T)^{5/2} \frac{V (2\pi)^{7/2} L_0^2 M_A M_B (M_A + M_B)^{1/2}}{h_p^5 \sinh(\beta \hbar \omega/2)} Z_{el}, \quad (4.80)$$

per $T_{rot} \ll T \ll T_{rot+vib}$ (tutte le molecole).

Oppure, dalla (4.70), scriveremo:

$$Z_{mol} = (\kappa T)^{7/2} \frac{2V (2\pi)^{9/2} L_0^2 M_A M_B (M_A + M_B)^{1/2}}{h_p^6 \omega} e^{-\beta \hbar \omega/2} Z_{el}, \quad (4.81)$$

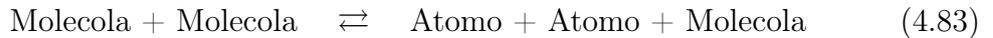
per $T_{vib} \ll T \ll T_{rot+vib}$ (molecole stiff).

Si osservi che la (4.81) dà la FdP molecolare quando il limite del continuo è possibile per la parte vibrazionale. Tuttavia, per le molecole soft si ha $T_{rot+vib} \simeq 10 \cdot T_{vib}$, quindi la condizione espressa nella seconda riga (4.81) è, di fatto, impossibile. In tal caso, possiamo fare riferimento alla (4.78) e scrivere:

$$Z_{mol} = (\kappa T)^{7/2} \frac{2V (2\pi)^{9/2} L_0^2 M_A M_B (M_A + M_B)^{1/2}}{h_p^6 \omega} \left[1 + \frac{\kappa T}{\mu \omega^2 L_0^2} \right] Z_{el}, \quad (4.82)$$

per $T \gg T_{vib}$ (molecole soft).

Valutiamo ora la condizione di *stabilità* molecolare, quella, cioè, che rende i processi:



altamente improbabili. Per fare questo, usiamo la stessa procedura utilizzata nel §4.4, per i gas atomici debolmente ionizzati. Poniamo quindi:

$$Z_{el} = g_0 e^{\beta \varepsilon_{leg}}; \quad \varepsilon = (1 \div 10) \text{ eV} \quad (4.84)$$

dove l'*energia di legame* ε_{leg} non corrisponde alla ionizzazione di un elettrone, ma al passaggio degli elettroni di valenza dal legame molecolare agli orbitali atomici. Quindi i tre gas risultanti dalla (4.83), formati da N_{mol} molecole, $N_A = N_{diss}$ atomi di tipo A e $N_B = N_{diss}$ atomi di tipo B, sono *neutri*. È chiaro che N_{diss} rappresenta il numero di molecole dissociate e che la condizione di stabilità cercata è $\rho_{diss} \equiv (N_{diss}/N) \ll 1$, dove N è il numero totale di molecole nel gas. La FdP dell'intero gas risulterà (vedi eq.(4.32)):

4.7 Cenni sui Gas Molecolari (bi-atomici) rarefatti

$$Z = \frac{Z_{mol}^{N-N_{diss}}}{(N-N_{diss})!} \frac{Z_A^{N_{diss}}}{N_{diss}!} \frac{Z_B^{N_{diss}}}{N_{diss}!}, \quad (4.85)$$

dove $Z_{A,B}$ rappresenta la FdP del singolo atomo (A o B)¹. Minimizzando l'EL (Energia Libera) di Helmholtz $\phi = -\kappa T \ln(Z)$ rispetto a N_{diss} , si ottiene:

$$\rho_{diss} = \left[\frac{Z_A Z_B}{Z_{mol} N} \right]^{1/2} [1 + o(\rho_{diss})]. \quad (4.86)$$

A questo punto, si può entrare nel dettaglio e utilizzare l'una o l'altra delle (4.81), (4.82) nella (4.86). Per i nostri scopi, è sufficiente osservare che, a causa della (4.84), il risultato si può porre nella forma:

$$\rho_{diss} \propto \begin{cases} \left(\frac{V}{N}\right)^{1/2} T^{1/4} [\sinh(\beta \hbar \omega/2)]^{1/2} e^{-\beta \varepsilon_{leg}/2} & \text{(molecole stiff)} \\ \left(\frac{V}{N}\right)^{1/2} T^{-1/4} \left[1 + \frac{T}{T_{vib+mol}}\right]^{-1/2} e^{-\beta \varepsilon_{leg}/2} & \text{(molecole soft)} \end{cases} \quad (4.87)$$

In entrambi i casi, la condizione di stabilità $\rho_{diss} \ll 1$ è ampiamente verificata se si prende:

$$T \ll T_{leg} \equiv \frac{\varepsilon_{leg}}{2\kappa} \simeq (10^4 \div 10^5) \text{ }^\circ\text{K}. \quad (4.88)$$

Sotto la condizione (4.88), è possibile considerare i GLI elettronici come congelati e ignorare il fattore Z_{el} , nelle (4.81), (4.82).

¹Se le molecole sono omo-nucleari, cioè formate da due atomi identici (per esempio, di tipo A), la (4.85) va sostituita da $Z = \left[Z_{mol}^{N-N_{diss}} / (N-N_{diss})! \right] \left[Z_A^{2N_{diss}} / (2N_{diss})! \right]$, perché i due atomi sono indistinguibili.

4. Termodinamica dei Gas Rarefatti Non Degeneri

Appendices

Appendice C

In questa appendice discuteremo l'espressione della quantità Λ , che appare nella (3.13), giustificando l'affermazione che:

$$\Lambda = \frac{1}{2N Z_{part}} \sum_{\alpha=0}^{\infty} \ln(2\pi \bar{n}_{\alpha}) = o(\ln^c N/N) . \quad (C.1)$$

Intanto osserviamo che la sommatoria in (C.1) può essere estesa ad $\alpha = \infty$ soltanto se si prende il limite $N \rightarrow \infty$. Se N è grande, ma *finito*, esisterà certamente un limite superiore α_M , tale che:

$$\bar{n}_{\alpha_M} = N \frac{g_{\alpha_M} \exp(-\beta \varepsilon_{\alpha_M})}{Z_{part}} \simeq 1 . \quad (C.2)$$

Per indici superiori ad α_M , infatti, i livelli sono “vuoti” (cioè non contengono particelle), e quindi non contribuiscono alle espressioni termodinamiche. Limitando il numero dei termini nella sommatoria in (C.1), è facile vedere che:

$$\sum_{\alpha=0}^{\alpha_M} \ln(2\pi \bar{n}_{\alpha}) \leq \ln(2\pi N)(\alpha_M + 1) . \quad (C.3)$$

Infatti, si ha $\bar{n}_{\alpha} \leq N$. La seconda equazione (C.2) che determina α_M , si scrive:

$$\varepsilon_{\alpha_M} = \kappa T \ln \left(\frac{N g_{\alpha_M}}{Z_{part}} \right) . \quad (C.4)$$

Il valore di α_M dipende quindi dalla relazione che connette i livelli energetici e le molteplicità all'indice intero α . Per una particella libera (come per la maggioranza degli spettri quantici), si ha

$$\varepsilon_{\alpha} \propto \alpha^a ; g_{\alpha} \propto \alpha^b \text{ per } \alpha \gg 1 , \quad (C.5)$$

C.

cioè, sia i livelli che le molteplicità tendono ad espressioni *omogenee* dell'indice α . Sostituendo la (C.5) nella (C.4), si ottiene un'equazione trascendente che ha come soluzione:

$$\alpha_M \propto [\ln(N/Z_{part})]^{1/a} [1 + o(\ln(\ln(N))/\ln N)] . \quad (C.6)$$

Poiché Z_{part} non dipende da N , la (C.6), sostituita nella (C.3), dà:

$$\sum_{\alpha=0}^{\alpha_M} \ln(2\pi\bar{n}_\alpha) \leq [\ln N]^{1/a} [1 + o(1/\ln N)] . \quad (C.7)$$

Da quest'ultima espressione, si ricava facilmente la (C.1) con

$$c = 1 + 1/a .$$