Appunti di Fisica della Materia - 1

Capacità termica di un gas di oscillatori classici (appunto schematico)

E. Silva, *Dipartimento di Fisica "E.Amaldi", Università Roma Tre*

Si riporta in forma estremamente schematica il calcolo esplicito della capacità termica di un insieme di N oscillatori classici non interagenti. Trattazioni approfondite e dettagli maggiori possono essere trovati in testi di Fisica Statistica.

Nel seguito dell'esposizione si farà uso, senza ulteriori richiami, di notazioni e concetti sviluppati durante la parte precedente del corso, in particolare per quanto attiene alla Fisica Statistica.

La capacità termica è definita come:

$$C_V = \frac{dU}{dT} \tag{1.1}$$

dove U è l'energia interna, e la derivata va fatta a volume costante.

È quindi necessario ricavare un'espressione per l'energia interna U. Se gli N oscillatori armonici non interagiscono, l'energia interna sarà data dalla somma (N termini) dell'energia media di un singolo oscillatore:

$$U = NU_1 = N < E_1 > \tag{1.2}$$

dove $< E_1 >$ indica la media termica dell'energia di un singolo oscillatore. Sia E_1 l'energia (cinetica + potenziale) di un singolo oscillatore. Allora:

$$< E_1 >= \frac{\int E(\overrightarrow{p}, \overrightarrow{r}) e^{-\beta E(\overrightarrow{p}, \overrightarrow{r})} d^3p d^3r}{\int e^{-\beta E(\overrightarrow{p}, \overrightarrow{r})} d^3p d^3r} \tag{1.3}$$

dove si è usato il peso statistico di Boltzmann per la media termica. Nella (1.3) $\beta = 1/k_B T$, e T è la temperatura assoluta. Per un singolo oscillatore armonico tridimensionale di massa m e costante di richiamo c, l'energia è la somma dell'energia cinetica e dell'energia potenziale elastica:

$$E_1 = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}cr^2 = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} + \frac{1}{2}c(x^2 + y^2 + z^2) \tag{1.4}$$

dove $\overrightarrow{r}$ è lo spostamento dalla posizione di equilibrio. Questa espressione si può scrivere in forma compatta:

$$E_1 = \sum_{i=1}^{6} \eta_i q_i^2 \tag{1.5}$$

avendo definito $\eta_i = 1/2m$ per $i = 1,2,3$, $\eta_i = c/2$ per $i = 4,5,6$, e $(q_1, ..., q_6) = (p_x, p_y, p_z, x, y, z)$. Di conseguenza, la (1.3) si scrive

$$\begin{aligned} < E_1 >= \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \sum_{j=1}^{6} \eta_j q_j^2 e^{-\beta \sum_{i=1}^{6} \eta_i q_i^2} d^6q}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta \sum_{i=1}^{6} \eta_i q_i^2} d^6q} = \\ \sum_{j=1}^{6} \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \eta_j q_j^2 e^{-\beta \sum_{i=1}^{6} \eta_i q_i^2} d^6q}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta \sum_{i=1}^{6} \eta_i q_i^2} d^6q} = \sum_{j=1}^{6} E_j \end{aligned} \tag{1.6}$$

dove l'ultima uguaglianza definisce E_j. Considerando un singolo termine della somma, si ha:

$$\begin{aligned} E_j = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \eta_j q_j^2 e^{-\beta \sum_{i=1}^{6} \eta_i q_i^2} d^6q}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta \sum_{i=1}^{6} \eta_i q_i^2} d^6q} = \\ = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \eta_j q_j^2 e^{-\beta \eta_j q_j^2} dq_j}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta \eta_j q_j^2} dq_j} \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta \sum_{i \neq j} \eta_i q_i^2} d^5q}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta \sum_{i \neq j} \eta_i q_i^2} d^5q} = \frac{1}{2\beta} = \frac{1}{2} k_B T \end{aligned}$$

avendo utilizzato le proprietà degli integrali gaussiani:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}} \\ \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-ax^2} dx = -\frac{d}{da} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} dx = -\frac{d}{da} \sqrt{\frac{\pi}{a}} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} a^{-3/2} \end{aligned}$$

Si noti che questo risultato non dipende dagli η_j, e giustifica quindi la dizione "a ogni grado di libertà quadratico[1] corrisponde una energia interna $\frac{1}{2} k_B T$".

Si ha allora $< E_1 >= \sum_{j=1}^{6} E_j = 6 \cdot \frac{1}{2} k_B T = 3 k_B T$, e per l'insieme di N oscillatori armonici non interagenti:

$$U = N U_1 = N < E_1 >= 3 N k_B T \tag{1.7}$$

da cui la capacità termica:

$$C_V = \frac{dU}{dT} = 3 N k_B \tag{1.8}$$

[1] Nel presente caso i gradi di libertà sono 6: p_x, p_y, p_z, x, y, z. Nel caso di sistemi che, oltre a traslare (p) e oscillare (r) possono anche ruotare (ω), esistono ulteriori gradi di libertà corrispondenti all'energia cinetica di rotazione: $E_{rot} = \frac{1}{2} I \omega^2$, dove I è il momento di inerzia.