APPUNTI DI MECCANICA STATISTICA

V. LUBICZ

© Quest'opera è stata rilasciata sotto la licenza Creative Commons Attribuzione-Non commerciale-Non opere derivate 2.5 Italia, vedi http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.5/it/

ELENCO DEGLI ARGOMENTI

1) MECCANICA STATISTICA CLASSICA

- **Ensemble di Gibbs.** Spazio delle fasi. Valori medi sull'ensemble. Teorema di Liouville.
- **Ensemble microcanonico.** Postulato di equiprobabilità a priori di uguali volumi dello spazio delle fasi. Entropia. Secondo principio della termodinamica.
- **Condizioni di equilibrio termodinamico.** Temperatura, pressione, potenziale chimico. Deduzione della termodinamica e primo principio della termodinamica.
- **Entropia del gas perfetto classico.** Paradosso di Gibbs. Definizione assoluta di entropia in meccanica quantistica. Formula di Sackur-Tetrode.
- **Terzo principio della termodinamica.**
- **Ensemble canonico.** Fluttuazioni dell' energia nell' ensemble canonico. Funzione di partizione e funzioni termodinamiche. Gas perfetto.
- **Distribuzione di Maxwell e teorema di equipartizione dell' energia.**
- **Gas perfetto biatomico.** Contributi traslazionale, rotazionale e vibrazionale al calore specifico nei limiti classico e quantistico.
- **Ensemble gran-canonico.** Funzione di gran-partizione e funzioni termodinamiche. Fluttuazioni del numero di molecole nell' ensemble gran-canonico. Gas perfetto.

2) MECCANICA STATISTICA QUANTISTICA

- **Meccanica statistica quantistica.**
- **Gas perfetti quantistici.** Distribuzioni di Fermi-Dirac e di Bose-Einstein. Limite classico e distribuzione di Boltzmann.
- **Gas di Fermi allo zero assoluto.** Energia di Fermi, energia media, pressione. Calore specifico di un gas di Fermi alle basse temperature.
- **Gas di Bose degenere.** Condensazione di Bose-Einstein.
- **Spettro del corpo nero.** Formula di Planck.
- **Calori specifici dei solidi.** Teoria di Debye.

MECCANICA STATISTICA - SPAZIO DELLE FASI - ENSEMBLE DI GIBBS - (H 6.1, 3.4; K2; LL 1.1)

- La meccanica statistica studia le leggi che regolano il comportamento e le proprietà dei sistemi macroscopici:

$$\boxed{N \approx 10^{23}}$$

La presenza di un numero molto grande di gradi di libertà implica leggi qualitativamente nuove, le cosiddette leggi statistiche

- Lo stato del sistema è definito completamente da

$$\boxed{\begin{cases} q_1, q_2, \dots, q_{3N} & 3N \text{ coordinate} \\ p_1, p_2, \dots, p_{3N} & 3N \text{ momenti} \end{cases}}$$

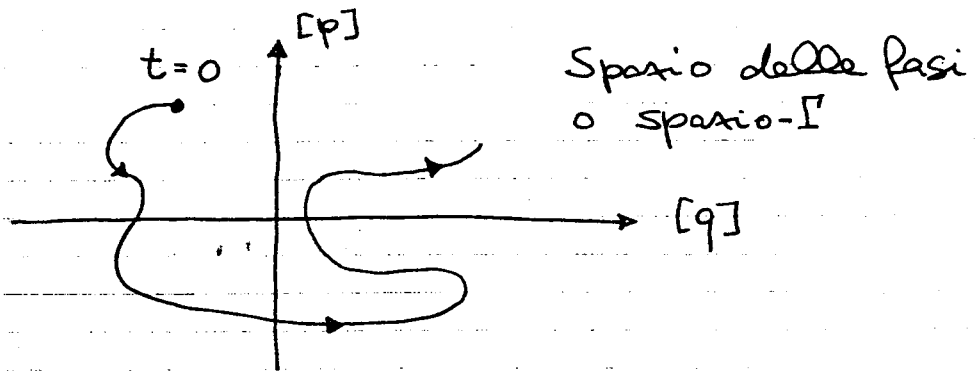
La dinamica del sistema è determinata dalla hamiltoniana $H(p,q)$, mediante le equazioni del moto:

$$\boxed{\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \qquad i = 1, \dots, 3N}$$

- È (praticamente) impossibile risolvere $6N$ equazioni differenziali accoppiate, per $N \sim 10^{23}$
- È (praticamente) impossibile conoscere le $6N$ condizioni iniziali, coordinate e velocità.
- La conoscenza dello stato del sistema ad ogni

istante non è interessante. Le quantità di interesse fisico sono le proprietà macroscopiche (pressione, temperatura, capacità termica, suscettività magnetica, ...) → Meccanica statistica

- Concetto di <u>spazio delle fasi</u>: è lo spazio a 6N dimensioni, individuato dalle 3N coordinate q_i e 3N momenti p_i. Uno stato del sistema è definito da un punto nello spazio delle fasi. L'evoluzione temporale definisce un'orbita in questo spazio



- Le quantità di interesse fisico, per un sistema in equilibrio termodinamico, corrispondono quasi sempre a <u>medie temporali</u>, ossia medie su un segmento dell'orbita dello spazio delle fasi

$$\boxed{\bar{f} = \frac{1}{T}\int_0^T f(p(t), q(t))\, dt \qquad T \gg \text{tempo di rilassamento}}$$

- Gibbs ha suggerito che la media temporale è equivalente alla <u>media sull'ensemble</u>.

I punti dello spazio delle fasi che rappresentano l'evoluzione temporale del sistema a diversi istanti di tempo t possono essere pensati come

punti rappresentativi di copie identiche del sistema dato, al tempo $t=0$. Questi sistemi si trovano nello stesso stato macroscopico del sistema dato, ma in differenti stati microscopici. In generale, l'insieme di tutti i sistemi che si trovano nelle stesse condizioni macroscopiche del sistema dato è detto <u>ensemble</u>. Un ensemble è completamente definito dalla densità $\rho(p,q,t)$; tale che:

$$\rho(p,q,t)\, d^{3N}p\, d^{3N}q =$$

n° di punti rappresentativi che, al tempo t, sono contenuti nell'elemento infinitesimo di volume $d^{3N}p\, d^{3N}q$ dello spazio delle fasi centrato attorno al punto (p,q).

La media sull'ensemble della grandezza f è allora

$$\boxed{\bar{f} = \frac{\int d^{3N}p\, d^{3N}q\, f(p,q)\, \rho(p,q,t)}{\int d^{3N}p\, d^{3N}q\, \rho(p,q,t)}}$$

Questa media è supposta essere equivalente alla media temporale (<u>ipotesi ergodica</u>).

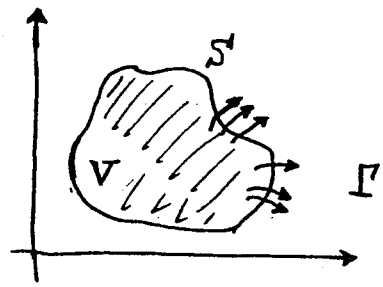
- La ricerca della funzione di distribuzione $\rho(p,q,t)$ per ogni sistema costituisce il problema fondamentale della statistica.

TEOREMA DI LIOUVILLE (H3.4, K3, LL 1.3)

- Data la distribuzione $\rho(p,q,t)$ dei punti rappresentativi dell'ensemble ad un certo istante t, la distribuzione ai tempi successivi è determinata dalla dinamica molecolare (equazioni del moto)

- Poichè il numero totale di sistemi in un ensemble è conservato, il numero di punti rappresentativi che escono da una qualsiasi porzione di volume V dello spazio delle fasi per secondo deve essere uguale al tasso di decrescita del numero di punti rappresentativi del nel volume stesso:

$$\int_S dS\, \rho\, \vec{v}\cdot\vec{n} = -\frac{d}{dt}\int_V dV\, \rho$$



con $\vec{v} = (\dot{q}_1, \dots, \dot{q}_{3N}, \dot{p}_1, \dots, \dot{p}_{3N})$. Poichè il volume V è arbitrario questo implica l'equazione di continuità

$$\boxed{\frac{\partial \rho}{\partial t} + \mathrm{div}(\rho\vec{v}) = 0}$$

Utilizzando le equazioni del moto si ottiene:

$$0 = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N}\left[\frac{\partial}{\partial p_i}(\rho\dot{p}_i) + \frac{\partial}{\partial q_i}(\rho\dot{q}_i)\right] =$$

$$= \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N}\left[\frac{\partial \rho}{\partial p_i}\dot{p}_i + \frac{\partial \rho}{\partial q_i}\dot{q}_i + \rho\frac{\partial}{\partial p_i}\left(-\frac{\partial H}{\partial q_i}\right) + \rho\frac{\partial}{\partial q_i}\left(\frac{\partial H}{\partial p_i}\right)\right]$$

$$= \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N}\left[\frac{\partial \rho}{\partial p_i}\dot{p}_i + \frac{\partial \rho}{\partial q_i}\dot{q}_i\right] = \frac{d\rho}{dt}$$

Dunque

$$\boxed{\frac{d\rho}{dt} = 0}$$

Questo risultato esprime il cosiddetto <u>teorema di Liouville</u>: la funzione di distribuzione è costante lungo le traiettorie dello spazio delle fasi del sistema. Per sistemi all'equilibrio, inoltre, $\partial\rho/\partial t = 0$

- Dal teorema di Liouville segue che la funzione di distribuzione deve esprimersi solo con combinazioni delle variabili p e q che restino costanti nel moto del sistema isolato, ossia mediante gli integrali del moto.

Supponiamo di dividere il sistema in due sottosistemi (1 e 2). Con buona approssimazione si possono trascurare le interazioni tra i due sottosistemi, dovute solo ad effetti di bordo. I due sistemi sono dunque statisticamente indipendenti: lo stato in cui si trova un sottosistema non influisce sulla probabilità che l'altro sottosistema si trovi in diversi stati. Allora (*)

$$\rho_{12} = \rho_1 \cdot \rho_2 \rightarrow \ln \rho_{12} = \ln \rho_1 + \ln \rho_2$$

Ne segue che il logaritmo della funzione di distribuzione può essere solo funzione di integrali del moto additivi, ossia in generale l'energia, l'impulso ed il momento angolare

$$\boxed{\ln \rho(p,q) = \alpha + \beta E(p,q) + \vec{\gamma} \cdot \vec{P}(p,q) + \vec{\delta} \cdot \vec{M}(p,q)}$$

(*) $dw_{12} = \rho_{12}\, dp^{(12)} dq^{(12)} = \rho_1\, dp^{(1)} dq^{(1)}\, \rho_2\, dp^{(2)} dq^{(2)} \rightarrow \rho_{12} = \rho_1 \cdot \rho_2$

- Nel seguito ci limiteremo a considerare sistemi per i quali il solo integrale primo additivo è l'energia (ad esempio un gas contenuto in una cassa rigida, in quiete). Per tali sistemi, ρ è una funzione della sola energia.

ENSEMBLE MICROCANONICO – ENTROPIA (H6.2, K4,5)

- La meccanica statistica classica è fondata sul <u>postulato della uguale probabilità a priori</u>: quando un sistema macroscopico è in equilibrio termodinamico, il suo stato può essere con uguale probabilità ognuno di quelli che soddisfano le condizioni macroscopiche del sistema. In altri termini, differenti regioni accessibili dello spazio delle fasi di uguale volume hanno uguali probabilità a priori.

- Il postulato implica che un sistema isolato è descritto da un ensemble, detto <u>ensemble microcanonico</u>, la cui funzione di distribuzione è:

$$\boxed{\rho(p,q) = \begin{cases} \text{costante}, & \text{se } E < H(p,q) < E+\Delta \\ 0, & \text{altrimenti} \end{cases}}$$

È sottointeso che tutti i membri dell'ensemble hanno uguale numero di particelle N ed uguale volume V. Inoltre $\Delta \ll E$.

- Indichiamo con $\Gamma(E)$ il volume dello spazio delle fasi occupato dall'ensemble microcanonico:

$$\boxed{\Gamma(E) = \int_{E < H(p,q) < E+\Delta} d^{3N}p \, d^{3N}q}$$

- Definiamo l'<u>entropia</u> S di un sistema in equilibrio termodinamico come

$$\boxed{S(E,V) = k \log \Gamma(E)}$$

dove k è la costante di Boltzmann ($k = 1.38 \cdot 10^{-23}$ J/K). Questa relazione stabilisce la connessione tra meccanica statistica e termodinamica

- Così definita l'entropia S ha un valore definito per un sistema in equilibrio termodinamico. Pertanto <u>la variazione di entropia è un differenziale esatto</u>

- Se $\Gamma(E)$ può essere considerata come una <u>misura dell'imprecisione della nostra conoscenza del sistema</u>, allora lo stesso significato è assunto dall'entropia

- Se lo stato di equilibrio è lo stato più probabile, allora il volume dello spazio delle fasi $\Gamma(E)$ in condizioni di equilibrio sarà massimo. Pertanto, <u>l'entropia di un sistema isolato è massima quando il sistema è in condizioni di equilibrio</u>

- Se un sistema isolato non si trova in uno stato di equilibrio statistico, il suo stato macroscopico varierà nel tempo finchè il sistema non raggiungerà lo stato di equilibrio completo. In questo

processo, il sistema passa per una serie di stati consecutivi sempre più probabili, ossia corrispondenti a volumi maggiori dello spazio delle fasi (si pensi all'espansione libera di un gas). In altri termini, il sistema passa, in modo continuo, da uno stato con entropia minore in un altro con entropia maggiore, finché l'entropia non raggiunge il massimo possibile corrispondente all'equilibrio statistico completo. Quindi se un sistema isolato si trova ad un certo istante in uno stato macroscopico non di equilibrio, la conseguenza più probabile è che negli istanti successivi l'entropia del sistema crescerà monotonamente. Questo è la cosiddetta <u>legge dell'aumento dell'entropia</u>, o <u>seconda legge della termodinamica</u>

- <u>L'entropia è una grandezza additiva</u>: consideriamo un sistema composto di due parti, i cui rispettivi volumi dello spazio delle fasi siano Γ_1 e Γ_2. Lo spazio delle fasi totale sarà allora dato da

$$\Gamma = \Gamma_1 \cdot \Gamma_2$$

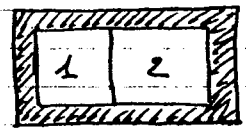
e

$$\boxed{S = k \ln \Gamma = k \ln \Gamma_1 + k \ln \Gamma_2 = S_1 + S_2}$$

CONDIZIONI DI EQUILIBRIO TRA DUE SISTEMI: TEMPERATURA, PRESSIONE, POTENZIALE CHIMICO

(K7, H 6.2, 6.3)

- Consideriamo le condizioni di equilibrio per un sistema isolato, costituito da due sottosistemi



- **EQUILIBRIO TERMICO:**

Supponiamo che i due sottosistemi siano separati da una barriera che consente solo scambi di energia (calore). In virtù dell'additività dell'entropia si ha

$$\delta S = \delta S_1 + \delta S_2 = \left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1}\right)\delta E_1 + \left(\frac{\delta S_2}{\delta E_2}\right)\delta E_2$$

Poiché il sistema totale è isolato: $\delta E_1 + \delta E_2 = 0$.
Definiamo la <u>temperatura</u> di un sistema come

$$\boxed{\frac{\partial S}{\partial E} \equiv \frac{1}{T}} \qquad (0)$$

Allora:

$$\delta S = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\delta E_1 \qquad (*)$$

In condizioni di equilibrio l'entropia di un sistema isolato è massima, ossia $\delta S = 0$. All'equilibrio, allora

$$\boxed{T_1 = T_2}$$

→ <u>La temperatura di un sistema isolato è il parametro che governa l'equilibrio (termico) fra una parte e l'altra del sistema</u>

In condizioni di non equilibrio, ossia immediatamente dopo che è stabilito il contatto termico tra i due sottosistemi, l'entropia tende a crescere: $\delta S > 0$. Dalla (*) segue allora che, se ad esempio $T_1 > T_2$, allora $\delta E_1 < 0$. In altri termini: <u>l'energia passa dal sistema a temperatura più alta a quello con temperatura più bassa</u>.

- <u>EQUILIBRIO MECCANICO</u>:

Immaginiamo ora che la barriera che separa i due sottosistemi oltre a consentire scambi di calore possa anche muoversi, in modo tale da consentire variazioni di volume dei due sottosistemi, che lascino però inalterato il volume totale.
Supponiamo raggiunto l'equilibrio termico, ossia $T_1 = T_2$. Allora:

$$\delta S = \left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1}\right)\delta V_1 + \left(\frac{\partial S_2}{\partial V_2}\right)\delta V_2 = \left[\left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1}\right) - \left(\frac{\partial S_2}{\partial V_2}\right)\right]\delta V_1$$

Definiamo la <u>pressione</u> del sistema come

$$\boxed{p \equiv T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E} \qquad (oo)$$

Allora:

$$\delta S = \frac{1}{T}(p_1 - p_2)\,\delta V_1 \qquad (**)$$

In condizioni di equilibrio $\delta S = 0$ e dunque

$$\boxed{p_1 = p_2}$$

→ La pressione di un sistema isolato è il parametro che governa l'equilibrio meccanico fra una parte e l'altra del sistema

Supponiamo che inizialmente i due sottosistemi siano in condizioni di equilibrio termico ma non meccanico, e sia ad esempio $p_1 > p_2$. Il raggiungimento dell'equilibrio è caratterizzato da $\delta S > 0$. La (★★) implica allora $\delta V_1 > 0$, ossia: il sottosistema con pressione più alta si espande in volume

- EQUILIBRIO DI PARTICELLE:

Supponiamo infine che i due sottosistemi possano scambiarsi, oltre che energia e volume, anche particelle. Raggiunto l'equilibrio termico e meccanico $(T_1 = T_2,\ p_1 = p_2)$, le variazioni di entropia si scrivono

$$\delta S = \left(\frac{\partial S_1}{\partial N_1}\right)\delta N_1 + \left(\frac{\partial S_2}{\partial N_2}\right)\delta N_2 = \left[\left(\frac{\partial S_1}{\partial N_1}\right) - \left(\frac{\partial S_2}{\partial N_2}\right)\right]\delta N_1$$

Definiamo il potenziale chimico di un sistema come

$$\boxed{\mu = -T\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,V}} \qquad (000)$$

Si ha:

$$\delta S = -\frac{1}{T}(\mu_1 - \mu_2)\,\delta N_1 \qquad (★★★)$$

La condizione di equilibrio è caratterizzata da $\delta S = 0$, ossia:

$$\boxed{\mu_1 = \mu_2}$$

→ Il potenziale chimico di un sistema è il parametro che governa l'equilibrio di particelle fra una parte e l'altra del sistema

In condizioni di non equilibrio si deve avere $\delta S > 0$. Supponendo ad esempio $\mu_1 > \mu_2$, la (★★★) implica $\delta N_1 < 0$ ossia: le particelle tendono a muoversi dal sottosistema con potenziale chimico più alto al sottosistema con potenziale chimico più basso.

DEDUZIONE DELLA TERMODINAMICA (K8, H6.3)

- Consideriamo una <u>trasformazione reversibile</u>, ossia una trasformazione sufficientemente lenta da poter considerare il sistema in una successione continua di stati di equilibrio. Durante una tale trasformazione l'ensemble è rappresentato da un insieme di punti rappresentativi, uniformemente distribuiti su una regione dello spazio delle fasi, che lentamente si deforma a causa degli agenti esterni accoppiati al sistema che inducono la trasformazione. Il cambiamento è così lento che ad ogni istante abbiamo un ensemble microcanonico.

Conseguentemente, la variazione di entropia in una trasformazione infinitesima è data da:

$$dS(E,V,N) = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N} dE + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E,N} dV + \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,V} dN$$

ossia, secondo le (o), (oo) e (ooo):

$$\boxed{dS = \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN}$$

Equivalentemente:

$$\boxed{dE = TdS - pdV + \mu dN} \qquad (\square)$$

- L'eq. ($\square$) è la <u>prima legge della termodinamica</u>

Se il numero di particelle del sistema è fissato, la variazione di energia interna dE consiste di due parti. Il termine TdS rappresenta la variazione di energia interna quando i parametri esterni sono tenuti costanti. Questo è ciò che si intende con <u>calore</u>. Dunque

$$\boxed{\delta Q = TdS}$$

in una trasformazione reversibile.
Il termine $-pdV$ è la variazione di energia interna causata da un cambiamento dei parametri esterni; questo è ciò che si intende con <u>lavoro meccanico</u>, e

$$\boxed{dL = -pdV}$$

è il lavoro fatto sul sistema quando si varia il volume di una quantità dV.

- Lo studio della meccanica statistica ci ha consentito pertanto, non solo di ricavare la prima e la seconda legge della termodinamica, ma anche di trovare il modo con cui calcolare tutte le funzioni termodinamiche.

L'ENTROPIA DEL GAS PERFETTO CLASSICO (H6.5, K9)

- Consideriamo il calcolo dell'entropia di un gas perfetto classico, utilizzando il metodo dell'ensemble microcanonico.

- Con il termine gas perfetto si intende un gas in cui l'interazione tra le particelle (molecole) è così debole da poter essere trascurata. Questo è realizzato fisicamente se l'interazione tra le particelle è piccola, qualunque siano le distanze tra loro, o se il gas è sufficientemente rarefatto.

- Se il gas è costituito da N particelle di massa m l'hamiltoniana è

$$\boxed{H = \sum_{i=1}^{N} \frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m}}$$

e il volume dello spazio delle fasi accessibile al sistema è

$$\boxed{\Gamma(E) = \int_{E<H<E+\Delta} d^{3N}p\, d^{3N}q}$$

- Risulta conveniente definire la quantità

$$\boxed{\Sigma(E) = \int_{H<E} d^{3N}p\, d^{3N}q}$$

ossia il volume nello spazio delle fasi delimitato

dalla superficie di energia E. Evidentemente:

$$\boxed{\Gamma(E) = \Sigma(E+\Delta) - \Sigma(E)}$$

- Nel calcolo di $\Sigma(E)$ l'integrazione sulle q_i può essere fatta subito, giacchè l'energia non dipende dalle coordinate spaziali, e dà luogo ad un fattore V^N. L'integrazione sui momenti è determinata dalla condizione

$$\sum_{i=1}^{3N} p_i^2 \leq 2mE$$

e fornisce dunque il volume di una sfera in 3N dimensioni di raggio $\sqrt{2mE}$. Indicando tale volume con $S'_{3N}(\sqrt{2mE})$, si ha dunque:

$$\boxed{\Sigma(E) = V^N S'_{3N}(\sqrt{2mE})}$$

- Calcoliamo esplicitamente $S_m(R)$. Introduciamo le coordinate polari in m-dimensioni

$$\boxed{d^m x = \Omega_m \, r^{m-1} dr}$$

dove $\underline{\Omega_m}$ è l'<u>angolo solido in m-dimensioni</u>. Il calcolo di Ω_m può essere effettuato considerando il seguente integrale:

$$I = \int_{-\infty}^{+\infty} dx_1 \dots dx_m \, e^{-(x_1^2+x_2^2 \dots x_m^2)} = \left(\int_{-\infty}^{+\infty} dx \, e^{-x^2}\right)^m = \pi^{m/2}$$

D'altra parte

$$I = \Omega_m \int_0^\infty dr\, r^{m-1} e^{-r^2} = \frac{1}{2}\Omega_m \int_0^\infty ds\, s^{\frac{m}{2}-1} e^{-s} = \frac{1}{2}\Omega_m \Gamma(m/2)$$

dove $\Gamma(z)$ è la funzione Γ di Eulero. Pertanto:

$$\boxed{\Omega_m = \frac{2\pi^{m/2}}{\Gamma(m/2)}}$$

ed il volume $S_m(R)$ di una sfera di raggio R in m dimensioni risulta

$$\boxed{S_m(R) = \Omega_m \int_0^R dr\, r^{m-1} = \frac{1}{m}\Omega_m R^m}$$

La funzione $\Sigma(E)$ è data allora da:

$$\boxed{\Sigma(E) = \frac{V^N (2\pi m E)^{3N/2}}{(3N/2)\,\Gamma(3N/2)}}$$

PROPRIETÀ DELLA FUNZIONE GAMMA DI EULERO:

- Studiamo alcune proprietà della funzione

$$\boxed{\Gamma(z) = \int_0^\infty dt\, t^{z-1} e^{-t}}$$

- La relazione tra $\Gamma(z+1)$ e $\Gamma(z)$ è semplice:

$$\Gamma(z+1) = \int_0^\infty dt\, t^z e^{-t} = -\int_0^\infty dt\, t^z \frac{d}{dt}(e^{-t}) =$$

$$= -t^z e^{-t}\Big|_0^\infty + z\int_0^\infty dt\, t^{z-1} e^{-t} = z\Gamma(z)$$

ossia

$$\boxed{\Gamma(z+1) = z\Gamma(z)} \qquad (\diamond)$$

- Per $z=1$ vale:

$$\Gamma(1) = \int_0^\infty dt\, e^{-t} = -e^{-t}\Big|_0^\infty = 1$$

ossia

$$\boxed{\Gamma(1) = 1} \qquad (\diamond\diamond)$$

- le proprietà $(\diamond)$ e $(\diamond\diamond)$ implicano che, per n intero:

$$\boxed{\Gamma(n+1) = n!}$$

- È possibile derivare una formula approssimata per $\Gamma(z+1)$ valida nel limite di grandi z. Scriviamo

$$\Gamma(z+1) = \int_0^\infty dt\, t^z e^{-t} = \int_0^\infty dt\, e^{-t+z\ln t}$$

La funzione $f(t) = -t + z\ln t$ tende a $-\infty$ per $t\to 0$ e $t\to\infty$, ed ha un massimo in $t=z$. L'integrale può essere allora valutato con il metodo del punto sella. Introducendo $\tau = t - z$:

$$\Gamma(z+1) = \int_{-z}^\infty d\tau\, e^{-(\tau+z)+z\ln(\tau+z)} =$$

$$= e^{-z+z\ln z}\int_{-z}^\infty d\tau\, e^{-\tau+z\ln\left(1+\frac{\tau}{z}\right)}$$

Per grandi valori di z possiamo sostituire l'estremo inferiore di integrazione con $-\infty$, e sviluppare il logaritmo secondo:

$$\ln(1+x) \simeq x - \frac{1}{2}x^2 + \frac{1}{3}x^3 + \dots$$

Interrompendo lo sviluppo al primo ordine non banale troviamo:

$$\Gamma(z+1) \simeq z^z e^{-z} \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau \, e^{-\frac{\tau^2}{2z}}$$

ossia

$$\boxed{\Gamma(z+1) \simeq z^z e^{-z} \sqrt{2\pi z} \quad , \quad z \to \infty}$$

Questa è la ben nota <u>formula di Stirling</u>

- Utilizzando le proprietà della funzione Γ di Eulero, possiamo scrivere, per grandi valori di N:

$$\boxed{\Sigma(E) = \frac{V^N (2\pi m E)^{3N/2}}{\Gamma(3N/2+1)} \simeq V^N \left(\frac{4\pi m E e}{3N}\right)^{\frac{3N}{2}} (3\pi N)^{-1/2}}$$

e

$$\boxed{\begin{aligned} \Gamma(E) &= \Sigma(E+\Delta) - \Sigma(E) = \\ &= \frac{V^N}{\sqrt{3\pi N}} \left(\frac{4\pi m e E}{3N}\right)^{\frac{3N}{2}} \left[\left(1+\frac{\Delta}{E}\right)^{\frac{3N}{2}} - 1\right] \end{aligned}} \qquad (\bullet)$$

- Se la larghezza Δ dell'intervallo di energia è molto minore dell'energia per particella, E/N, possiamo sviluppare

$$\left(1+\frac{\Delta}{E}\right)^{\frac{3N}{2}}-1 = e^{\frac{3N}{2}\ln\left(1+\frac{\Delta}{E}\right)}-1 \simeq e^{\frac{3N}{2}\frac{\Delta}{E}}-1 \simeq$$

$$\simeq \frac{3N}{2}\frac{\Delta}{E}$$

e dunque

$$\boxed{\Gamma(E) \simeq \Sigma(E)\,\frac{3N}{2}\frac{\Delta}{E}}$$

In particolare, poiché $E \sim N$, si ha che $\ln\Gamma(E)$ differisce dal $\ln\Sigma(E)$ per una costante, trascurabile rispetto a $\ln\Sigma(E) \sim N$. Dunque, in generale:

$$\boxed{S = k\ln\Sigma(E)}$$

fornisce una definizione equivalente di entropia.

- Trascurando termini di $O(\log N)$ rispetto a termini di $O(N)$, otteniamo dalla (•) l'espressione dell'<u>entropia del gas perfetto classico</u>:

$$\boxed{S = Nk\log\left[V\left(\frac{4\pi m e E}{3N}\right)^{3/2}\right]} \qquad (••)$$

- È immediato derivare da questa espressione le varie quantità termodinamiche di interesse:

- La <u>temperatura</u> è:

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N} = \frac{3}{2} N k \frac{1}{E}$$

ossia

$$\boxed{E = \frac{3}{2} N k T}$$

- La <u>pressione</u> è:

$$\frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E,N} = \frac{N k}{V}$$

ossia

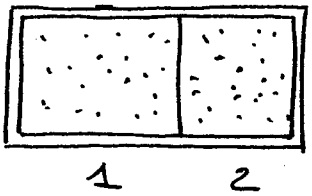
$$\boxed{pV = N k T}$$

Questa è la (ben nota) <u>equazione di stato</u> del gas perfetto

<u>IL PARADOSSO DI GIBBS</u> (H6.6, K9)

- L'espressione ottenuta per l'entropia del gas perfetto classico, (**), sebbene conduca alla corretta relazione tra energia interna del gas e temperatura ed alla corretta equazione di stato del gas, non può essere corretta. Infatti, poiché il volume V, che è una quantità estensiva, entra come argomento di un logaritmo, l'espressione ottenuta per S rappresenta una quantità non additiva.

- Il problema può essere evidenziato considerando la seguente situazione (paradosso di Gibbs): si consideri un gas perfetto, costituito da N particelle racchiuso in un recipiente isolato di volume V. Il recipiente è diviso in due sezioni, in equilibrio termico tra loro, nei quali il numero di molecole per unità di volume è lo stesso



$$\frac{N_1}{V_1} = \frac{N_2}{V_2} = \frac{N}{V}$$

In virtù dell'equazione di stato ($p = NKT/V$), i gas nelle due sezioni si trovano anche alla stessa pressione.

Calcoliamo l'entropia totale del sistema:

$$S = S_1 + S_2 = N_1 K \log\left[V_1 \left(\frac{4\pi m_e E_1}{3N_1}\right)^{3/2}\right] + N_2 K \log\left[V_2 \left(\frac{4\pi m_e E_2}{3N_2}\right)^{3/2}\right] =$$

$$\overset{E/N = \frac{3}{2}KT}{=} N_1 K \log\left[V_1 (2\pi m_e KT)^{3/2}\right] + N_2 K \log\left[V_2 (2\pi m_e KT)^{3/2}\right]$$

Supponiamo ora di togliere il setto di separazione tra i due sistemi. La temperatura e la pressione del gas non varia, e l'entropia risulta essere

$$S' = N K \log\left[V (2\pi m_e KT)^{3/2}\right]$$

La variazione di entropia nel processo è data da:

$$\Delta S = S' - S = N_1 k \log\left(\frac{V}{V_1}\right) + N_2 k \log\left(\frac{V}{V_2}\right) > 0$$

Il risultato è paradossale, giacchè togliere la parete nel recipiente non porta alcuna variazione di tipo termodinamico sul sistema. Se così fosse, l'entropia non potrebbe essere definita: si potrebbe sempre immaginare, infatti, che lo stato esistente di un gas sia stato ottenuto eliminando un numero arbitrariamente grande di partizioni, ed ottenere dunque per S un valore più grande di qualsiasi numero

- Il paradosso fu risolto da Gibbs in modo empirico, postulando che <u>una misura effettiva del volume dello spazio delle fasi per un gas composto da N particelle identiche fosse data dalla grandezza</u>

$$\boxed{\frac{\Gamma}{N!}}$$

(Nel caso in cui vi sono N_1 particelle di una specie, N_2 di un'altra e così via, si deve porre $\Gamma/N_1!N_2!\ldots$).

- L'<u>entropia del gas perfetto</u>, tenendo conto della correzione di Gibbs, risulta

$$\boxed{S = Nk \log\left[\frac{V}{N} e^{5/2} (2\pi m k T)^{3/2}\right]}$$

- In questo caso non vi è alcun aumento di entropia

associato alla rimozione del setto, giacchè il volume specifico V/N è lo stesso prima e dopo il mescolamento.

- Notiamo anche che la correzione di Gibbs non cambia l'equazione di stato del sistema e le altre funzioni termodinamiche, giacchè il termine sottratto all'entropia, $\log N! \simeq N \log N - N$, è indipendente da T e V.

- La correzione introdotta da Gibbs non può essere spiegata classicamente, ma trova ragione nella meccanica quantistica. Dal punto di vista della meccanica quantistica, le particelle identiche sono intrinsecamente indistinguibili. Pertanto, una permutazione delle particelle del sistema non produce un nuovo stato e la misura $\int d^{3N}p\, d^{3N}q$ per il volume dello spazio delle fasi risulta sovrastimata di un fattore $N!$. Quindi si deve dividere $\Gamma(E)$ (o $\Sigma(E)$) per $N!$. Questo modo di contare è noto come il "conteggio corretto di Boltzmann" ed è qualcosa che dobbiamo aggiungere alla meccanica classica per ottenere da essa risposte giuste.

ENTROPIA IN MECCANICA QUANTISTICA: DEFINIZIONE ASSOLUTA DI ENTROPIA E COSTANTE DI PLANCK. FORMULA DI SACKUR-TETRODE

- L'espressione assunta per l'entropia di un sistema

macroscopico necessita di un'ulteriore correzione (additiva) che di nuovo trova la sua spiegazione nella meccanica quantistica.

- Nella meccanica classica l'entropia, definita come il $\log \Gamma(E)$ ha le dimensioni del logaritmo della n-esima potenza dell'azione: $(\text{erg} \cdot \text{sec})^n$, per un sistema con n gradi di libertà. Questo significa che al cambiare di unità dell'azione, l'entropia varia di una costante additiva: se l'unità di azione varia di a volte, $\int d^n p\, d^n q$ diventa $a^n \cdot \int d^n p\, d^n q$ e $\log \int d^n p\, d^n q$ si trasforma in $\int d^n p\, d^n q + n \log a$. Quindi nella meccanica statistica classica pura, l'entropia è una grandezza definita a meno di una costante additiva dipendente dalla scelta delle unità.

- Nella meccanica quantistica interviene una nuova costante universale, la costante di Planck $\hbar = h/2\pi = 1.054 \cdot 10^{-27}$ erg. sec, con le dimensioni di un'azione. Questa costante definisce in particolare l'incertezza minima con cui possono essere misurati la posizione e l'impulso di una particella, secondo il principio di indeterminazione:

$$\boxed{\Delta p \cdot \Delta q \simeq \hbar}$$

Pertanto, lo stato di una particella, secondo la

meccanica quantistica, non può essere definito specificando i valori di $\vec{p}$ e $\vec{q}$ ma piuttosto una regione dello spazio delle fasi delle dimensioni dell'ordine di h^3 all'interno della quale la particella si trova.

- L'entropia nella meccanica statistica classica è determinata dal logaritmo del volume dello spazio delle fasi accessibile al sistema. In meccanica quantistica si definisce:

$$\boxed{S = k \ln \hat{N}} \qquad (\square)$$

dove $\hat{N}$ è il numero di stati quantici accessibili al sistema.
Nel limite classico il numero [redacted] di stati quantici rappresentato da un volume Γ nello spazio delle fasi è dato da

$$\boxed{M = \frac{(2S+1)^N \, \Gamma}{N! \, h^{3N}}}$$

per un sistema di N particelle di spin S. Il fattore $N!$ definisce il conteggio corretto di Boltzmann, il fattore h^{3N} segue dal principio di indeterminazione ed il fattore $(2S+1)^N$ tiene conto della degenerazione di spin.

- [redacted] L'equazione $(\square)$ definisce l'entropia in meccanica quantistica

come quantità assoluta, e non a meno di costanti additive arbitrarie. Nel limite classico, il fattore h^{3N} conduce ad una definizione di entropia come logaritmo di una quantità adimensionale, e dunque indipendente dalla scelta delle unità di misura dell'azione.

- Tenendo conto di tutte le correzioni quantistiche discusse, otteniamo per l'entropia del gas perfetto classico l'espressione

$$\boxed{S = Nk \log \left[(2S+1) \frac{V}{N} e^{5/2} \left(\frac{2\pi m k T}{(2\pi\hbar)^2} \right)^{3/2} \right]}$$

nota come formula di Sackur-Tetrode

IL TERZO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA o TEOREMA DI NERNST (LL23, H 8.4, H 1.7)

- Alla temperatura dello zero assoluto un qualunque sistema si trova nel proprio stato fondamentale, ossia nello stato di minima energia.

- Poichè l'entropia è definita come

$$\boxed{S = k \ln \hat{N}}$$

dove $\hat{N}$ è il numero di stati accessibili al sistema, ne segue che allo zero assoluto l'entropia di ogni corpo si annulla:

$$\boxed{S = 0 \quad \text{per } T = 0}$$

Questo risultato costituisce il cosiddetto <u>teorema di Nernst</u> o <u>terza legge della termodinamica</u>

- Osserviamo che se lo stato fondamentale di un sistema non è unico ma possiede una degenerazione pari a G, allora l'entropia allo zero assoluto non risulta rigorosamente nulla ma uguale a:

$$\boxed{S = k \ln G}$$

Tuttavia, fintantochè $G \leq N$, l'entropia per molecola è minore o uguale a $(\log N)/N$ e la terza legge della termodinamica risulta ancora, a tutti gli effetti, verificata.

- Sottolineiamo che la terza legge della termodinamica è una conseguenza della <u>statistica quantistica</u>, in cui gli stati quantistici discreti hanno un ruolo essenziale. Questo teorema non può essere dimostrato in statistica

classica pura, poiché in questo contesto l'entropia è in generale determinata solo a meno di una costante additiva.

- Il teorema di Nernst permette di giudicare il comportamento di alcune grandezze termodinamiche per $T \to 0$. In particolare, è facile vedere per esempio che per $T = 0$ si annullano i calori specifici, sia C_V che C_p:

$$\boxed{C_V = C_p = 0 \qquad \text{per } T = 0}$$

Questo segue immediatamente dalla definizione di calore specifico scritta nella forma:

$$C = T \frac{\partial S}{\partial T} = \frac{\partial S}{\partial \ln T}$$

Per $T \to 0$ si ha $\ln T \to -\infty$, e poiché S tende a un limite finito (a zero) è chiaro che la derivata scritta sopra tende a zero.

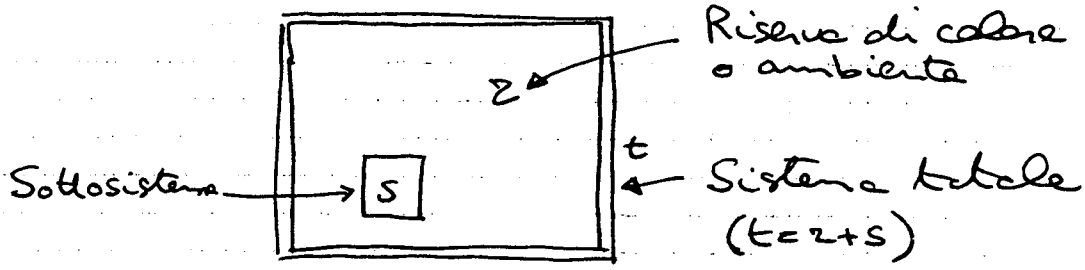
- Se è noto il calore specifico del corpo per tutta la gamma di variazione della temperatura, l'entropia può essere calcolata integrando, e il teorema di Nernst permette di determinare il valore della costante di integrazione. Così, ad esempio, la dipendenza dell'entropia dalla temperatura, per un dato valore del volume, è determinata dalla formula

$$\boxed{S = \int_0^T \frac{C_V}{T}\, dT}$$

ENSEMBLE CANONICO (H7.1, K11)

- L'ensemble microcanonico costituisce un metodo statistico generale, ma è spesso molto difficile da utilizzare in pratica per la difficoltà di calcolare il volume dello spazio delle fasi (o il numero di stati) accessibile al sistema. L'ensemble canonico, introdotto da Gibbs, risolve essenzialmente questa difficoltà.

- In linea di principio, mentre l'ensemble microcanonico descrive sistemi perfettamente isolati, l'ensemble canonico descrive sistemi in contatto termico con una riserva di calore. Equivalentemente, l'ensemble canonico descrive un sistema macroscopico considerato come piccola parte (sottosistema) di un grande sistema isolato



$E_s + E_r = E$

- Il metodo più generale e più conveniente per determinare la funzione di distribuzione del sottosistema consiste nell'applicare la distribuzione microcanonica a tutto il sistema.

- Sia dw_t la probabilità che il sistema totale si trovi in un elemento di volume infinitesimo, $d\Gamma_t$, dello spazio delle fasi. Pertanto

$$dw_t = \begin{cases} c\, d\Gamma_t & , \text{ per } E_t \leq E \leq E_t + \Delta \\ 0 & , \text{ altrimenti} \end{cases}$$

con c una costante.

- Trascurando le interazioni tra il sottosistema e la riserva di calore, possiamo fattorizzare l'elemento di volume infinitesimo nella forma

$$d\Gamma_t = d\Gamma_s \, d\Gamma_r$$

- La probabilità dw_s che il sottosistema sia in $d\Gamma_s$, senza specificare le condizioni del reservoir, si ottiene integrando su tutto lo spazio delle fasi di quest'ultimo. Se $E_r + E_s = E_t$ si ottiene

$$dw_s = c\, d\Gamma_s \, \Gamma_r = c\, e^{\sigma_r} d\Gamma_s$$

con $\sigma \equiv S/k$.

- Poiché l'energia del sottosistema, E_s, è per ipotesi molto minore dell'energia totale E_t possiamo sviluppare

$$\sigma_r(E_r) = \sigma_r(E_t - E_s) \simeq \sigma_r(E_t) - \left(\frac{\partial \sigma_r}{\partial E}\right)_{E_t} E_s + \dots \simeq$$

$$\simeq \sigma_r(E_t) - \frac{1}{\tau} E_s$$

avendo usato

$$\left(\frac{\partial \sigma_r}{\partial E}\right)_{E_t} \simeq \left(\frac{\partial \sigma_r}{\partial E}\right)_{E_r} \simeq \frac{1}{\tau} \equiv \frac{1}{kT}$$

T è la temperatura della riserva di calore

- In definitiva

$$\boxed{dw_s = A e^{-\frac{E}{\tau}} d\Gamma}$$

avendo omesso a secondo membro l'indice s. La costante A è una costante di normalizzazione indipendente dall'energia E del sottosistema. La densità di probabilità per l'ensemble canonico è dunque

$$\boxed{\rho = A e^{-E/\tau}} \qquad (0)$$

dove si deve intendendere $E = H(p,q)$.

- Osserviamo che

$$\ln \rho = \ln A - \frac{E}{\tau}$$

come richiesto dal teorema di Liouville e dall'additività di $\ln \rho$.

- La media di qualunque grandezza fisica $f(p,q)$ nell'ensemble canonico è data, secondo la (0), da:

$$\boxed{\bar{f} = \frac{\int dp\,dq\, e^{-E(p,q)/\tau} f(p,q)}{\int dp\,dq\, e^{-E(p,q)/\tau}}}$$

dove si è posto per brevità $d\Gamma \equiv dp\,dq \equiv d^{3N}p\, d^{3N}q$

FLUTTUAZIONI DI ENERGIA NELL'ENSEMBLE CANONICO (H7.2) (K25)

- Benchè a rigore l'ensemble canonico sia applicabile a sottosistemi in contatto con una riserva di calore, di fatto la stessa distribuzione si può applicare con successo anche per determinare le proprietà statistiche fondamentali dei corpi isolati. Quando si applica la distribuzione canonica, la differenza fra un corpo isolato e quello non isolato si manifesta di fatto studiando il problema, poco importante, delle fluttuazioni dell'energia totale del corpo. Ma, come mostreremo, queste fluttuazioni sono trascurabili per un corpo macroscopico. In questo senso la distribuzione canonica differisce molto poco dalla distribuzione microcanonica (e al tempo stesso è molto più comoda per i calcoli).

- Utilizzando la distribuzione canonica, calcoliamo la probabilità $P(E)$ che il sistema abbia energia compresa tra E ed $E+\Delta$:

$$P(E) = A \int_{E \leq H \leq E+\Delta} dp\,dq\, e^{-\frac{H(p,q)}{\tau}} \simeq A\, e^{-\frac{E}{\tau}} \int_{E \leq H \leq E+\Delta} dp\,dq =$$

$$= A e^{-E/\tau}\, \Gamma(E) = A' e^{-\frac{E}{\tau} + \sigma(E)}$$

- Calcoliamo il massimo $\bar{E}$ della distribuzione:

$$\frac{\partial}{\partial E}\left(-\frac{E}{\tau} + \sigma(E)\right)\Big|_{\bar{E}} = -\frac{1}{\tau} + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial E}\right)_{\bar{E}} = 0$$

Sappiamo che $(\partial\sigma/\partial E)_{\bar{E}} = 1/\tau$ per $\bar{E} = E_{equil.}$ → la funzione di distribuzione canonica ha il suo massimo per il valore di energia di equilibrio

- Mostriamo che il valore $E = E_{eq.}$ è effettivamente un massimo della distribuzione. Si ha:

$$\left(\frac{\partial^2\sigma}{\partial E^2}\right)_{E_{eq}} = \frac{\partial}{\partial E}\left(\frac{1}{\tau}\right)_{E_{eq}} = \frac{\partial}{\partial \tau}\left(\frac{1}{\tau}\right)\left(\frac{\partial \tau}{\partial E}\right)_{E_{eq}} = -\frac{k}{\tau^2 C_V} < 0$$

giacchè $C_V > 0$ per i sistemi fisici.

- Per calcolare le fluttuazioni dell'energia, sviluppiamo la distribuzione $P(E)$ nell'intorno del suo valore massimo. Si ha

$$\sigma(E) - \frac{E}{\tau} = \sigma(E_{eq}) - \frac{E_{eq}}{\tau} + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2\sigma}{\partial E^2}\right)_{E_{eq}}(E-E_{eq})^2 + \dots =$$

$$= \sigma(E_{eq}) - \frac{E_{eq}}{\tau} - \frac{k}{2\tau^2 C_V}(E-E_{eq})^2$$

da cui

$$\boxed{P(E) \simeq A'' e^{-\frac{k(E-E_{eq})^2}{2\tau^2 C_V}}}$$

→ Nell'ensemble canonico la distribuzione di energia è (approssimativamente) una distribuzione gaussiana centrata attorno al valore $E = E_{eq}$ con larghezza uguale a:

$$\boxed{\Delta E = \sqrt{2kT^2 C_V}}$$

Poiché $E \propto N$ e $C_V \propto N$ si trova

$$\boxed{\frac{\Delta E}{E} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}}$$

ossia le fluttuazioni di energia si annullano nel limite $N \to \infty$. In questo limite la distribuzione canonica tende alla distribuzione microcanonica.

FUNZIONE DI PARTIZIONE E FUNZIONI TERMODINAMICHE PER L'ENSEMBLE CANONICO (H7.1, K12)

- Il volume occupato nello spazio Γ dell'ensemble canonico è chiamato funzione di partizione:

$$\boxed{Z_N = \int \frac{d^{3N}p\, d^{3N}q}{N!\, h^{3N}}\, e^{-\beta H(p,q)}}$$

dove $\beta = 1/\tau = 1/KT$. In accordo con la regola del "conteggio corretto di Boltzmann" compare il fattore $1/N!$ ed abbiamo inoltre introdotto la costante di Planck in accordo con il principio di indeterminazione.

- Poiché, come abbiamo visto, le fluttuazioni di energia sono trascurabili per sistemi macroscopici, possiamo scrivere

$$Z \simeq e^{-\beta \bar{E}} \int_{\bar{E} \le H \le \bar{E}+\Delta} \frac{d^{3N}p\, d^{3N}q}{N!\, h^{3N}} = e^{-\frac{\bar{E}}{\tau} + \sigma(\bar{E})} = e^{-\frac{1}{\tau}(\bar{E} - TS(\bar{E}))}$$

(*)

- La funzione

$$\boxed{F(T,V,N) = E - TS}$$

è detta <u>energia libera di Helmholtz</u>. Il suo differenziale totale è

$$dF = dE - TdS - SdT = (TdS - pdV + \mu dN) - TdS - SdT$$

ossia

$$\boxed{dF = -SdT - pdV + \mu dN}$$

Da questa relazione segue:

$$\boxed{\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = -S} \; ; \; \boxed{\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = -p} \; ; \; \boxed{\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = \mu}$$

- L'eq. (♦) indica allora che, nell'ensemble canonico, la termodinamica si ricava dalla formula

$$\boxed{F = -\tau \ln Z}$$

La funzione di partizione definisce pertanto tutte le proprietà termodinamiche di equilibrio del sistema

IL GAS PERFETTO NELL'ENSEMBLE CANONICO (K12)

- Studiamo il gas perfetto classico utilizzando il formalismo dell'ensemble canonico
- Calcoliamo la funzione di partizione:

$$Z = \int \frac{d^{3N}p\, d^{3N}q}{N!\, h^{3N}} e^{-\beta H(p,q)} = \frac{V^N}{N!\, h^{3N}} \left(\int_{-\infty}^{+\infty} dp\, e^{-\frac{p^2}{2m\tau}} \right)^{3N}$$

da cui

$$\boxed{Z = \frac{V^N}{N!\, h^{3N}} (2\pi m \tau)^{\frac{3N}{2}}}$$

- Da qui otteniamo l'energia libera F:

$$\boxed{F = -\tau \ln Z = -N\tau \ln \left[\frac{Ve}{N} \left(\frac{2\pi m \tau}{h^2} \right)^{3/2} \right]}$$

- L'energia interna si può calcolare utilizzando la relazione

$$\tau^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial \tau} = -\tau^2 \frac{\partial}{\partial \tau} \left(\frac{F}{\tau} \right) = F - \tau \left(\frac{\partial F}{\partial \tau} \right) = F + \tau S = E$$

Si ottiene

$$E = \tau^2 \frac{\partial}{\partial \tau} \left(\frac{3N}{2} \ln \tau \right)$$

ossia

$$\boxed{E = \frac{3}{2} N\tau}$$

- La pressione è

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N}$$

che conduce all'equazione di stato

$$\boxed{pV = N\tau}$$

- L'<u>entropia</u> si calcola come:

$$\sigma = -\left(\frac{\partial F}{\partial \tau}\right)_{V,N} = N \ln\left[\frac{Ve}{N}\left(\frac{2\pi m\tau}{h^2}\right)^{3/2}\right] + \frac{3}{2}N$$

ossia

$$\boxed{\sigma = N \ln\left[\frac{V}{N} e^{5/2}\left(\frac{2\pi m\tau}{h^2}\right)^{3/2}\right]}$$

che è la <u>formula di Sackur-Tetrode</u> già derivata con il simbolismo dell'ensemble microcanonico

LA DISTRIBUZIONE DI MAXWELL (K13, LL 28)

- Nella formula che dà la distribuzione di probabilità nell'ensemble canonico, l'energia $E(p,q)$ si può sempre rappresentare come somma di due termini: energia cinetica ed energia potenziale. La prima è una funzione degli impulsi degli atomi, la seconda una funzione delle loro coordinate:

$$E(p,q) = T(p) + V(q)$$

La funzione di distribuzione assume allora la forma

$$dw = A\, e^{-\frac{T(p)}{\tau}}\, dp\; e^{-\frac{V(q)}{\tau}}\, dq$$

e dunque si fattorizza in una distribuzione per gli impulsi ed una per le coordinate

$$\boxed{\begin{aligned} dw_p &= A_p\, e^{-T(p)/\tau}\, dp \\ dw_q &= A_q\, e^{-V(q)/\tau}\, dq \end{aligned}}$$

- Osserviamo inoltre che l'energia cinetica di tutto il sistema è pari alla somma delle energie cinetiche di ciascuno degli atomi del sistema. Pertanto si può scrivere la distribuzione delle probabilità per gli impulsi di ciascun atomo preso separatamente. Per particelle non relativistiche $T = \vec{p}^{\,2}/2m$ e la funzione di distribuzione per gli impulsi di ciascun atomo è allora:

$$\boxed{dw_{\vec{p}} = \frac{1}{(2\pi m\tau)^{3/2}} e^{-\frac{p_x^2+p_y^2+p_z^2}{2m\tau}} dp_x\, dp_y\, dp_z}$$

- Passando dagli impulsi alle velocità si può scrivere una distribuzione analoga:

$$\boxed{dw_{\vec{v}} = \left(\frac{m}{2\pi\tau}\right)^{3/2} e^{-\frac{m(v_x^2+v_y^2+v_z^2)}{2\tau}} dv_x\, dv_y\, dv_z}$$

Questa è la cosiddetta <u>distribuzione di Maxwell delle velocità</u>. Essa rappresenta il prodotto di tre fattori indipendenti

$$\boxed{dw_{v_x} = \left(\frac{m}{2\pi\tau}\right)^{1/2} e^{-\frac{mv_x^2}{2\tau}} dv_x}\ , \ldots \qquad (*)$$

ciascuno dei quali determina la distribuzione delle probabilità per una sola componente della velocità

- Passando poi in coordinate polari, ed integrando sulle variabili angolari, si ottiene una <u>funzione di distribuzione per il valore assoluto della velocità</u>:

$$\boxed{dw_v = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi\tau}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2\tau}} v^2 dv}$$

- Calcoliamo la media dell'energia cinetica dell'atomo. Utilizzando la (*), troviamo per ogni componente della velocità:

$$\overline{v_x^2} = \left(\frac{m}{2\pi\tau}\right)^{1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} dv_x\, e^{-\frac{m v_x^2}{2\tau}} v_x^2 =$$

$$= \left(\frac{m}{2\pi\tau}\right)^{1/2} \left(\frac{2\tau}{m}\right)^{3/2} \int_{-\infty}^{+\infty} dx\, x^2 e^{-x^2}$$

Questo integrale può essere calcolato nel modo seguente:(*)

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx\, x^2 e^{-x^2} = -\frac{d}{d\lambda} \int_{-\infty}^{+\infty} dx\, e^{-\lambda x^2} \Big|_{\lambda=1} = -\frac{d}{d\lambda} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda}} \Big|_{\lambda=1} =$$

$$= \frac{1}{2}\sqrt{\pi}$$

Allora:

$$\boxed{\overline{v_x^2} = \frac{\tau}{m}}$$

e la media dell'energia cinetica dell'atomo è

$$\boxed{\langle T \rangle = \frac{1}{2} m \langle v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \rangle = \frac{3}{2}\tau}$$

Si può quindi dire che l'energia cinetica media di tutte le particelle del sistema in meccanica statistica classica è uguale a $\frac{3}{2}N\tau$, dove N è il numero totale degli atomi.

(*) Alternativamente:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx\, x^2 e^{-x^2} =$$

$$= 2\int_0^{\infty} dx\, x^2 e^{-x^2} = \int_0^{\infty} ds\, s^{1/2} e^{-s} = \Gamma(3/2) = \frac{1}{2}\Gamma(1/2) = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

TEOREMA DI EQUIPARTIZIONE DELL'ENERGIA (H64, K13)

- Indichiamo con x_i sia p_i che q_i $(i=1,\dots,3N)$. Calcoliamo la media sull'ensemble canonico di $x_i(\partial H/\partial x_j)$, dove H è l'hamiltoniana:

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle = \frac{\int dp\,dq\, e^{-\beta H} x_i \frac{\partial H}{\partial x_j}}{\int dp\,dq\, e^{-\beta H}}$$

Osservando che

$$\frac{\partial}{\partial x_j} e^{-\beta H} = -\beta e^{-\beta H} \frac{\partial H}{\partial x_j}$$

possiamo scrivere

$$\int dp\,dq\, e^{-\beta H} x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} = -\tau \int dp\,dq \left(\frac{\partial}{\partial x_j} e^{-\beta H}\right) x_i =$$

$$= -\tau \int dp\,dq \frac{\partial}{\partial x_j}\left(e^{-\beta H} x_i\right) + \delta_{ij}\,\tau \int dp\,dq\, e^{-\beta H}$$

Il primo termine si riduce ad un'integrale di superficie e dà contributo nullo se $e^{-\beta H} x_i$ si annulla ai limiti di integrazione di x_j (tipicamente questo accade ad esempio se $H \to \infty$ per p o $q \to \infty$). In questo caso si ottiene:

$$\boxed{\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle = \delta_{ij}\,\tau}$$

Questo risultato esprime il cosiddetto <u>teorema di</u>

equipartizione dell'energia generalizzato.

- Un caso particolarmente importante si incontra quando l'Hamiltoniana dipende da x_i con un termine quadratico additivo:

$$\boxed{H = b x_i^2 + \text{termini non contenenti } x_i}$$

In questo caso

$$x_i \frac{\partial H}{\partial x_i} = 2 b x_i^2$$

così che

$$\boxed{\langle b x_i^2 \rangle = \frac{1}{2} \tau}$$

- Per un gas perfetto classico, in assenza di forze esterne l'hamiltoniana di singolo atomo è

$$H = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$$

Ciascuno dei tre termini contribuisce con $\tau/2$ all'energia media del sistema. Per un sistema di N atomi si ottiene allora

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2} N \tau$$

ed il calore specifico a volume costante è

$$C_V = \frac{3}{2} N k$$

- Un solido può essere efficacemente rappresentato

come un sistema di atomi che compiono piccole oscillazioni in prossimità di certe posizioni di equilibrio. In questo modello, l'hamiltoniana di ciascun atomo è

$$H = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + \frac{1}{2}m\omega^2(q_x^2 + q_y^2 + q_z^2)$$

dove le coordinate q_x, q_y, q_z rappresentano lo scostamento dell'atomo dalla posizione di equilibrio. In questo caso vi sono sei termini quadratici nell'hamiltoniana, e l'energia interna per un sistema di N atomi è

$$\langle E \rangle = 3N\tau$$

e il calore specifico

$$C_V = 3Nk$$

Questa è la cosiddetta <u>legge di Dulong-Petit</u>. Sperimentalmente si osserva che questa legge è verificata solo nel limite di alte temperature. A basse temperature gli effetti quantistici diventano importanti e la trattazione classica sin qui seguita risulta inaccurata.

IL GAS PERFETTO BIATOMICO (K17, LL 44, 47, 49)

- Consideriamo innanzitutto la trattazione del gas perfetto biatomico dal punto di vista della meccanica statistica classica.

- Una molecola rappresenta una configurazione di atomi che compiono piccole oscillazioni in prossimità di certe posizioni di equilibrio, corrispondenti al minimo dell'energia potenziale di loro interazione

- Il numero di gradi di libertà oscillatori di una molecola è determinato, in generale, dal numero n di atomi che costituiscono la molecola. Precisamente una molecola ad n atomi ha in tutto $3n$ gradi di libertà. Di questi, 3 corrispondono al moto traslatorio della molecola d'insieme (moto del centro di massa), e 3 alla sua rotazione d'insieme. Se, tuttavia, tutti gli atomi sono disposti su una retta, come, in particolare, nel caso della molecola biatomica, vi sono in tutto 2 gradi di libertà rotatori. Quindi, il numero di gradi di libertà oscillatori per una molecola poliatomica costituita da n atomi è

$$\begin{cases} r_{osc} = 3n - 6 \,, & \text{molecola non lineare} \\ r_{osc} = 3n - 5 \,, & \text{molecola lineare} \end{cases}$$

Nel caso specifico della molecola biatomica, $r_{osc} = 1$ e corrisponde al moto vibrazionale degli atomi

lungo l'asse che li connette.

- L'hamiltoniana che descrive una molecola biatomica può essere scomposta, nella meccanica classica, nella somma di tre termini:

$$\boxed{H = H_{tras} + H_{rot} + H_{osc}}$$

- il primo termine descrive il moto libero del centro di massa:

$$\boxed{H_{tras} = \frac{\vec{P}^2}{2M}}$$

dove $\vec{P}$ è l'impulso del centro di massa ed $M = m_1 + m_2$ è la massa totale della molecola

- I termini H_{rot} ed H_{osc} descrivono il moto relativo dei due nuclei nel sistema del centro di massa. L'hamiltoniana H_{osc} descrive il moto vibrazionale ed ha la forma

$$\boxed{H_{osc} = \frac{p_r^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 (r - r_0)^2} \qquad (p_r = m\dot{r})$$

dove m è la massa ridotta, $m = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$, ed r_0 il valore di equilibrio della distanza tra i nuclei. Infine H_{rot} descrive il moto rotazionale

$$\boxed{H_{rot} = \frac{L^2}{2I} = \frac{1}{2 m r_0^2} \left(p_\theta^2 + \frac{p_\varphi^2}{\operatorname{sen}^2 \theta} \right)} \qquad \left(\begin{array}{l} p_\theta = m r^2 \dot{\theta} \\ p_\varphi = m r^2 \dot{\varphi} \operatorname{sen} \end{array} \right.$$

La quantità $I = \mu r_0^2$ è il momento di inerzia della molecola, ed L è il suo momento angolare orbitale.
(Nella espressione di H_{rot} la coordinata r, che descrive il moto relativo dei due atomi, è stata sostituita dal suo valore di equilibrio r_0; in questa approssimazione il moto rotazionale ed il moto vibrazionale risultano disaccoppiati).

- La funzione di partizione per un gas biatomico si separa allora, evidentemente, in tre fattori indipendenti:

$$\boxed{Z = Z_{tras} \cdot Z_{rot} \cdot Z_{osc}}$$

e conseguentemente l'energia libera si scrive come somma di tre termini

$$\boxed{F = F_{tras} + F_{rot} + F_{osc}}$$

Così anche il calore specifico per molecola ha la forma

$$\boxed{C_V = C_{tras} + C_{rot} + C_{osc}}$$

- Classicamente i valori di C_{tras}, C_{rot} e C_{osc} sono determinati dal teorema di equipartizione dell'energia (si osservi che, nella sua forma generalizzata, questo teorema si applica anche ai contributi rotazionali).

Classicamente ci aspettiamo allora:

$$\boxed{C_{tras} = \frac{3}{2}K, \quad C_{rot} = K, \quad C_{osc} = K}$$

per un totale

$$\boxed{C_V = \frac{7}{2}K}$$

- Sperimentalmente, il risultato classico $C_V = 7/2\,K$ risulta verificato solo per temperature sufficientemente alte, dell'ordine di $10^3 - 10^4$ °K.
A temperature più basse la quantizzazione delle energie vibrazionali e rotazionali rende ineffettivi questi gradi di libertà. Tipicamente la quantizzazione della energia traslazionale è irrilevante, perchè la spaziatura dei livelli è molto piccola.

- Discutiamo gli effetti della quantizzazione sul moto vibrazionale degli atomi.
Secondo la meccanica quantistica, i livelli di energia di un'oscillatore armonico unidimensionale di frequenza ω sono quantizzati, e possono assumere solo valori della forma

$$\boxed{E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega, \qquad n = 0, 1, 2, \ldots}$$

Gli integrali classici della forma $\int A(p,q)\,d\Gamma$ sono sostituiti, nella meccanica statistica quantistica da sommatorie $\sum_i A_i$, estese su tutti gli stati i

del sistema. Nel caso del moto armonico per la singola molecola, allora, la funzione di partizione canonica ha la forma

$$\boxed{Z_{osc} = \sum_i e^{-\frac{E_i}{\tau}} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{n\hbar\omega}{\tau}} = \frac{1}{1-e^{-\frac{\hbar\omega}{\tau}}}}$$

dove si è convenuto di misurare l'energia della molecola a partire dal livello oscillatorio più basso ($n=0$).

Conseguentemente, l'energia libera è

$$\boxed{F_{osc} = \tau \log\left(1-e^{-\frac{\hbar\omega}{\tau}}\right)}$$

e l'energia interna

$$\boxed{E_{osc} = \tau^2 \frac{\partial \ln Z_{osc}}{\partial \tau} = \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{\tau}}-1}}$$

La <u>regione classica</u> corrisponde al limite di alte temperature, $\underline{\underline{\tau \gg \hbar\omega}}$. In questo limite si ritrovano i risultati classici:

$$\boxed{\begin{aligned} Z_{osc} &\simeq \tau/\hbar\omega \\ F_{osc} &\simeq \tau \log(\tau/\hbar\omega) \\ E_{osc} &\simeq \tau \end{aligned}}$$

ed il calore specifico per molecola è $C_{osc} = k$ in

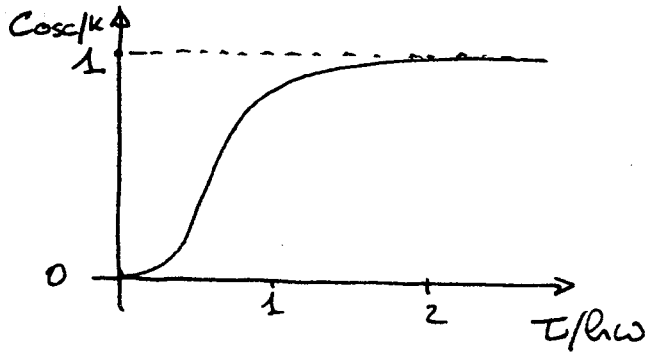
accado con il teorema di equipartizione.
Alle basse temperature il comportamento si discosta notevolmente da quello classico. In particolare, per $\tau \ll \hbar\omega$ si trova

$$\boxed{\begin{aligned} Z_{osc} &\simeq 1 + e^{-\frac{\hbar\omega}{\tau}} \\ F_{osc} &\simeq -\tau e^{-\frac{\hbar\omega}{\tau}} \\ E_{osc} &\simeq \hbar\omega e^{-\frac{\hbar\omega}{\tau}} \end{aligned}}$$

In questo limite l'energia tende a zero esponenzialmente con la temperatura, ed in modo analogo si annulla il calore specifico

$$\boxed{C_{osc} \simeq k \left(\frac{\hbar\omega}{\tau}\right)^2 e^{-\frac{\hbar\omega}{\tau}}} \qquad (\tau \ll \hbar\omega)$$

In questo senso si afferma che i gradi di libertà oscillatori diventano "ineffettivi" alle basse temperature.
L'andamento del calore specifico in funzione della temperatura è



Sperimentalmente si trova che la temperatura caratteristica del moto vibrazionale è

$$\boxed{T_{osc} = \hbar\omega / k \simeq 10^3 - 10^{+4}\ {}^\circ K}$$

Questo spiega perchè il valore asintotico classico, $C_V = 7/2k$, è osservato solo a temperature alte.

- Discutiamo ora gli effetti della quantizzazione sul moto rotazionale degli atomi. Per semplicità consideriamo qui solo il caso di molecole composte di atomi diversi, che non presenta alcune particolarità specifiche indotte dal principio di Pauli. Secondo la meccanica quantistica, anche il momento angolare risulta quantizzato, ed L^2 può assumere solo valori della forma

$$k(k+1)\hbar^2, \qquad k = 0, 1, 2, \ldots$$

dove l'intero k è detto numero quantico di rotazione. L'energia rotazionale della molecola può assumere dunque solo i valori

$$\boxed{E_k = \frac{k(k+1)\hbar^2}{2I}, \quad k = 0, 1, 2, \ldots}$$

Inoltre, per ciascun valore di energia E_k esistono $(2k+1)$ stati quantici distinti, che si differenziano per i diversi valori della proiezione

del momento angolare su un determinato asse. La funzione di partizione associata al moto rotatorio della singola molecola è pertanto

$$\boxed{Z_{rot} = \sum_{k=0}^{\infty} (2k+1)\, e^{-\frac{\hbar^2 k(k+1)}{2I\tau}}}$$

Questa funzione non può essere calcolata esattamente in modo esplicito. Tuttavia risulta semplice discutere i limiti di alte e basse temperature, dove alte e basse deve essere inteso rispetto alla <u>temperatura caratteristica del moto rotazionale</u>

$$\boxed{T_{rot} = (\hbar^2/2I)/k \simeq 10^\circ K}$$

Nel limite di alte temperature, $\tau \gg \hbar^2/2I$, la separazione tra i livelli energetici diventa poco importante, e la somma di partizione può essere approssimata da un'integrale:

$$Z_{rot} \simeq \int_0^\infty dx\, (2x+1)\, e^{-x(x+1)T_{rot}/\tau}$$

Si ha infatti:

$$\int_0^\infty dx\, (2x+1)\, e^{-\alpha^2 x(x+1)} \overset{y=\alpha x}{=} \frac{1}{\alpha^2} \int_0^\infty dy\, (2y+\alpha)\, e^{-y(y+\alpha)} \underset{\alpha \ll}{\simeq}$$

$$\simeq \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{\alpha^2} (2k\alpha+\alpha)\, e^{-k\alpha(k\alpha+\alpha)}\, \alpha = \sum_{k=0}^{\infty} (2k+1)\, e^{-\alpha^2 k(k+1)}$$

[Per $\tau \gg \tau_{rot}$, inoltre, l'integrale è dominato dalla regione $x \sim (\tau/\tau_{rot})^{1/2}$, in cui la funzione integranda ha un massimo; infatti, posto:

$$(2x+1)\, e^{-x(x+1)\tau_{rot}/\tau} = e^{\ln(2x+1) - x(x+1)\frac{\tau_{rot}}{\tau}} \equiv e^{f(x)}$$

si ha

$$f'(x) = \frac{1}{2x+1} - (2x+1)\frac{\tau_{rot}}{\tau} = \frac{1 - (2x+1)^2 \tau_{rot}/\tau}{(2x+1)} = 0$$

$$\rightarrow \quad (2x+1)^2 = \frac{2\tau}{\tau_{rot}} \quad \rightarrow \quad 2x+1 = \left(\frac{2\tau}{\tau_{rot}}\right)^{1/2}$$

In questa regione $x \gg 1$ e l'integrale può essere così calcolato

$$\int_0^\infty dx\, (2x+1)\, e^{-\frac{x(x+1)\tau_{rot}}{\tau}} \simeq \int_0^\infty dx\, 2x\, e^{-x^2\frac{\tau_{rot}}{\tau}} =$$

$$= \int_0^\infty ds\, e^{-\frac{\tau_{rot}}{\tau}s} = \frac{\tau}{\tau_{rot}} \quad] \; (*) \rightarrow$$

Allora, nel <u>limite classico di alte temperature, $\tau \gg \tau_{rot} = \hbar^2/2I$</u>, si ottiene

$$\boxed{\begin{aligned} Z_{rot} &\simeq \tau/\tau_{rot} \\ F_{rot} &\simeq -\tau \ln(\tau/\tau_{rot}) \\ E_{rot} &\simeq \tau \end{aligned}}$$

ed il calore specifico per molecola è $c_{rot} \simeq k$, in accordo con il teorema di equipartizione –

Poichè $\tau_{rot} \ll \tau_{osc}$, esiste una regione intermedia di temperature, in cui è soddisfatta la condizione $\tau \gg \tau_{rot}$, e al tempo stesso sono assenti la parte oscillatoria dell'energia libera e con essa la parte oscillatoria del calore specifico. In questa regione, il calore specifico di un gas biatomico è $c_v = c_{tras} + c_{rot}$ cioè

$$\boxed{c_v = \frac{5}{2} k}$$

Nel caso limite inverso delle <u>basse temperature</u>, <u>$\tau \ll \tau_{rot} = \hbar^2/2I$</u>, la funzione di partizione può essere stimata conservando i primi due termini della somma. Si trova allora:

$$\boxed{\begin{aligned} Z_{rot} &\simeq 1 + 3 e^{-\hbar^2/I\tau} = 1 + 3 e^{-\frac{2\tau_{rot}}{\tau}} \\ F_{rot} &\simeq -3\tau e^{-\frac{2\tau_{rot}}{\tau}} \\ E_{rot} &\simeq 6\tau_{rot} e^{-\frac{2\tau_{rot}}{\tau}} \end{aligned}}$$

In questo limite l'energia rotazionale della molecola tende a zero esponenzialmente ed in modo analogo si annulla il calore specifico:

$$\boxed{c_{rot} \simeq 12 \left(\frac{\tau_{rot}}{\tau}\right)^2 e^{-\frac{2\tau_{rot}}{\tau}}}$$

- Per concludere, mostriamo che gli effetti della quantizzazione dell'energia associata al moto traslazionale degli atomi, diventano rilevanti solo a temperature estremamente basse. La meccanica quantistica prevede che l'impulso di una particella, vincolata a muoversi su un segmento di lunghezza L, è quantizzato e può assumere i valori

$$p_n = \frac{\pi \hbar}{L} n \quad , \qquad n = 1, 2, \ldots$$

Conseguentemente, i possibili livelli di energia sono:

$$\boxed{E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2 n^2}{2 m L^2} \quad , \qquad n = 1, 2, \ldots}$$

La temperatura caratteristica del moto traslazionale può essere stimata dalla differenza di energia tra lo stato fondamentale ($n=1$) ed il primo stato eccitato ($n=2$):

$$\boxed{T_{tras} \simeq \frac{E_2 - E_1}{k} = \frac{3 \pi^2 \hbar^2}{2 m L^2}}$$

Per $m \simeq 10^{-23}$ g ed $L = 1$ cm, si ottiene

$$\boxed{T_{tras} \simeq 10^{-14} \, {}^\circ K}$$

Dunque, a temperature ordinarie, gli effetti della quantizzazione traslazionale sono trascurabili.

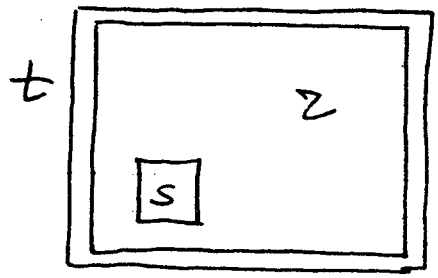
ENSEMBLE GRAN CANONICO (H7.3, K14)

- Nello studio di molti sistemi fisici, ed in particolare delle distribuzioni statistiche quantistiche, risulta particolarmente sconveniente imporre la condizione che il numero totale di particelle del sistema sia fissato. Si pone quindi il problema della generalizzazione della distribuzione canonica a sistemi con numero variabile di particelle. Questi sistemi sono descritti dal cosiddetto <u>ensemble gran canonico</u>

- I sistemi rappresentati dall'ensemble gran canonico possono avere un qualsiasi numero di particelle, il cui valore fluttua oscillando attorno al suo valore medio, determinato dalle condizioni esterne al sistema.

- La funzione di distribuzione dell'ensemble gran canonico può essere determinata esattamente allo stesso modo come è stata ottenuta la distribuzione dell'ensemble canonico.

Consideriamo un sottosistema s che può scambiare energia e particelle con una riserva di calore r. Il sistema totale t è rappresentato da un ensemble microcanonico con energia e numero di particelle costanti



$$E_s + E_r = E_t$$
$$N_s + N_r = N_t$$

Calcoliamo la probabilità $dw_s(N_s)$ che il sottosistema contenga N_s particelle e si trovi nell'elemento di volume infinitesimo $d\Gamma_s(N_s)$ dello spazio delle fasi. In analogia con la discussione svolta nel caso dell'ensemble canonico, troviamo

$$dw_s(N_s) = C\, d\Gamma_s(N_s)\, \Gamma_r(E_r, N_r) =$$
$$= C\, d\Gamma_s\, e^{\sigma_r(E_r, N_r)}$$

Sviluppiamo poi σ_r in serie di potenze di E_s ed N_s limitandoci ai termini lineari:

$$\sigma_r(E_r, N_r) = \sigma_r(E_t - E_s, N_t - N_s) \simeq$$
$$\simeq \sigma_r(E_t, N_t) - \left(\frac{\partial \sigma_r}{\partial E}\right)_{E_t} E_s - \left(\frac{\partial \sigma_r}{\partial N}\right)_{N_t} N_s + \dots \simeq$$
$$\simeq \sigma_r(E_t, N_t) - \frac{E_s}{\tau} + \frac{\mu N_s}{\tau}$$

dove la temperatura ed il potenziale chimico del sottosistema e della riserva coincidono in virtù della condizione di equilibrio.
In definitiva:

$$\boxed{dw_s = A\, e^{\frac{\mu N - E}{\tau}}\, d\Gamma(N)}$$

avendo omesso, a secondo membro, l'indice s caratterizzante il sottosistema
La densità di probabilità per l'ensemble gran canonico, definita dalla relazione

$$\boxed{d\omega(N) = \rho(N)\, d\Gamma(N)}$$

è dunque

$$\boxed{\rho(N) = \frac{A}{N!\, h^{3N}}\, e^{\frac{\mu N - E}{\tau}}}$$

dove si sono introdotti i fattori $N!$, per tenere conto del corretto conteggio di Boltzmann, ed h^{3N}, per normalizzare correttamente il volume dello spazio delle fasi.

- L'inverso della costante di normalizzazione, A, è chiamata <u>funzione di partizione gran canonica</u> o <u>funzione di gran partizione</u>

$$\boxed{\mathcal{Z} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{\frac{\mu N}{\tau}}}{N!\, h^{3N}} \int d^{3N}p\, d^{3N}q\, e^{-\frac{E}{\tau}} = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\frac{\mu N}{\tau}} Z_N}$$

dove Z_N è la funzione di partizione canonica per un sistema costituito da N particelle.

- Tutte le funzioni termodinamiche possono essere calcolate a partire dalla funzione di gran partizione. Per mostrare come, utilizziamo il fatto che, per un sistema macroscopico, le fluttuazioni del numero di particelle attorno al valore medio $\overline{N}$ sono trascurabili (questo verrà dimostrato nel seguito).

Possiamo allora scrivere:

$$\mathcal{Z} = \sum_N e^{\frac{\mu N}{\tau}} Z_N \simeq e^{\frac{\mu \bar{N}}{\tau}} Z_{\bar{N}} = e^{\frac{1}{\tau}(\mu \bar{N} - F(\tau, V, \bar{N}))} \qquad (\blacklozenge)$$

- La funzione

$$\boxed{\Omega = F - \mu N}$$

è detta <u>potenziale termodinamico</u>. Il suo differenziale totale è

$$\boxed{d\Omega = dF - d(\mu N) = -S\,dT - p\,dV - N\,d\mu}$$

da cui segue:

$$\boxed{\left(\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right)_{V,\mu} = -S} \; ; \quad \boxed{\left(\frac{\partial \Omega}{\partial V}\right)_{T,\mu} = -p} \; ; \quad \boxed{\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{T,V} = N}$$

- L'eq. ($\blacklozenge$) indica allora che, nell'ensemble gran canonico, la termodinamica si ricava dalla formula

$$\boxed{\Omega = -\tau \ln \mathcal{Z}}$$

- E' utile dimostrare che il potenziale termodinamico Ω è legato alla pressione ed al volume del sistema dalla semplice relazione:

$$\boxed{\Omega = -pV}$$

[A tale scopo introduciamo il potenziale termodinamico G, detto energia libera di Gibbs:

$$G = F + pV \qquad (0)$$

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dN \qquad (00)$$

L'energia libera di Gibbs, così come gli altri potenziali termodinamici, è una grandezza additiva (o estensiva). Espressa in termini delle variabili T, p ed N, dunque, G deve essere della forma

$$G(T, p, N) = N g(T, p)$$

Derivando questa relazione rispetto ad N, e tenendo conto della (00), troviamo

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,p} = g(T, p)$$

ossia

$$G = N\mu$$

Conseguentemente

$$\Omega = F - \mu N = G - pV - \mu N = -pV$$

che dimostra quanto cercato.]

FLUTTUAZIONI DEL NUMERO DI MOLECOLE NELL'ENSEMBLE GRAN CANONICO (H7.4, K25)

- È evidente che nella determinazione di tutte le proprietà statistiche di un sistema, ad eccezione delle fluttuazioni del numero totale di particelle contenute in esso, l'ensemble canonico e gran canonico sono completamente equivalenti. Mostriamo ora che, in ogni caso, per un sistema macroscopico le fluttuazioni del numero totale di particelle sono trascurabili.

- Utilizzando la distribuzione gran canonica, calcoliamo la probabilità che il sistema abbia un numero di particelle compreso tra N ed N+dN. Si ha:

$$P(N) = \frac{A}{N!\,h^{3N}} e^{\frac{\mu N}{\tau}} \int d^{3N}p\, d^{3N}q\, e^{-\frac{E}{\tau}} = A e^{\frac{\mu N}{\tau}} Z_N =$$

$$= A e^{\frac{1}{\tau}(\mu N - F(\tau, V, N))}$$

- Cerchiamo per quale valore di N tale distribuzione ammette un massimo:

$$\left.\frac{dP}{dN}\right|_{\bar{N}} = A e^{\frac{1}{\tau}(\mu N - F)} \left.\left(\frac{\mu}{\tau} - \frac{1}{\tau}\frac{\partial F}{\partial N}\right)\right|_{\bar{N}} = 0$$

ossia

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{\bar{N}} = \mu$$

D'altra parte è noto dalla termodinamica che

$(\partial F/\partial N)_{\bar{N}} = \mu$ per $\bar{N} = N_{equil.}$ → la funzione di distribuzione gran canonica ha il suo massimo quando il numero di molecole è pari al numero di molecole all'equilibrio.

- Sviluppiamo l'energia libera nell'intorno del valore massimo $\bar{N}$, fermandoci al secondo ordine dello sviluppo:

$$F(\tau, V, N) = F(\tau, V, \bar{N}) + \mu \cdot (N - \bar{N}) + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 F}{\partial N^2}\right)_{\bar{N}} (N-\bar{N})^2 + \ldots$$

Sostituendo questo risultato nella espressione di P otteniamo:

$$P(N) \simeq A' \, e^{-\frac{1}{2\tau}\left(\frac{\partial^2 F}{\partial N^2}\right)_{\bar{N}} (N-\bar{N})^2}$$

- Per comprendere il significato della derivata seconda $(\partial^2 F/\partial N^2)$, osserviamo che, essendo F una funzione estensiva, si deve avere:

$$F(\tau, V, N) = N f(\tau, v) \quad , \quad v \equiv \frac{V}{N}$$

Allora

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{\tau, V} = f(\tau, v) + N\left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_\tau \left(\frac{\partial v}{\partial N}\right)_V = f(\tau, v) - v\left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_\tau$$

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial N^2}\right)_{\tau, V} = \left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_\tau \left(\frac{\partial v}{\partial N}\right)_V - \left(\frac{\partial v}{\partial N}\right)_V \left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_\tau - v\left(\frac{\partial^2 f}{\partial v^2}\right)_\tau \left(\frac{\partial v}{\partial N}\right)$$

$$= \frac{v^2}{N}\left(\frac{\partial^2 f}{\partial v^2}\right)_\tau$$

D'altra parte, derivando l'energia libera rispetto al volume [redacted], si ottiene la pressione (con il segno opposto):

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = -N\left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial V}\right)_N = -\left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_T$$

Quindi

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial N^2}\right)_{T,V} = \frac{v^2}{N}\left(\frac{\partial^2 f}{\partial v^2}\right)_T = -\frac{v^2}{N}\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$$

La quantità

$$\boxed{K_T \equiv \frac{1}{v\,(-\partial p/\partial v)_T}}$$

è detta <u>compressibilità isoterma</u>, ed è una grandezza sempre positiva; cioè un aumento di volume a temperatura costante implica sempre una diminuzione di pressione.

- Sostituendo questi risultati nell'espressione di $P(N)$ otteniamo:

$$\boxed{P(N) = A' e^{-\frac{v}{2NTK_T}(N-\bar{N})^2}}$$

→ <u>nell'ensemble gran canonico la funzione di distribuzione di probabilità del numero di particelle è (approssimativamente) una gaussiana</u>

centrata attorno al valore $N = N_{equil}$ con larghezza uguale a:

$$\boxed{\Delta N = \sqrt{2 N \tau K_T / v}}$$

Si trova allora

$$\boxed{\frac{\Delta N}{N} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}}$$

ossia le fluttuazioni del numero di particelle si annullano nel limite $N \to \infty$. In questo senso, la distribuzione gran canonica è equivalente alla distribuzione canonica.

- In conclusione: tutte e tre le distribuzioni, microcanonica, canonica e gran canonica, sono adatte, in linea di principio, alla determinazione delle proprietà termodinamiche di un sistema isolato. Da questo punto di vista, la sola differenza sta nella comodità matematica. Infatti, la distribuzione microcanonica è la meno comoda e non si usa mai a tale scopo. La distribuzione gran canonica è in generale la più conveniente.

IL GAS PERFETTO NELL'ENSEMBLE GRAN CANONICO (K14)

- Studiamo il gas perfetto classico utilizzando il formalismo dell'ensemble gran canonico
- Ricordando che la funzione di partizione canonica per un gas di N particelle è

$$Z_N = \frac{V^N}{N!\,h^{3N}} (2\pi m \tau)^{\frac{3N}{2}}$$

calcoliamo la funzione di gran partizione:

$$\mathcal{Z} = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\frac{\mu N}{\tau}} Z_N = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(\frac{e^{\mu/\tau} V}{h^3} (2\pi m \tau)^{3/2} \right)^N$$

ossia

$$\boxed{\mathcal{Z} = \exp\left[e^{\mu/\tau} V \left(\frac{2\pi m \tau}{h^2} \right)^{3/2} \right]}$$

- Da qui otteniamo il potenziale termodinamico

$$\boxed{\Omega = -\tau \ln \mathcal{Z} = -\tau\, e^{\mu/\tau} V \left(\frac{2\pi m \tau}{h^2} \right)^{3/2}}$$

- Il numero di particelle (medio) del gas si ottiene da

$$\boxed{N = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{\tau, V} = e^{\mu/\tau} V \left(\frac{2\pi m \tau}{h^2} \right)^{3/2}}$$

Questa relazione consente di esprimere, in termini

del numero di particelle, la fugacità

$$\boxed{z \equiv e^{\mu/\tau} = \frac{N}{V}\left(\frac{h^2}{2\pi m\tau}\right)^{3/2}}$$

e quindi il potenziale chimico

$$\boxed{\mu = \tau \ln\left[\frac{N}{V}\left(\frac{h^2}{2\pi m\tau}\right)^{3/2}\right]}$$

- Sostituendo, nell'espressione del potenziale termodinamico, il potenziale chimico in termini del numero medio di particelle N, si trova:

$$\Omega = -N\tau$$

Poiché $\Omega = -pV$, si deriva in tal modo l'equazione di stato del gas:

$$\boxed{pV = N\tau}$$

- L'entropia σ si ottiene da:

$$\sigma = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\tau}\right)_{V,\mu} =$$

$$= e^{\mu/\tau} V \left(\frac{2\pi m\tau}{h^2}\right)^{3/2} - \left(\frac{\mu}{\tau}\right) e^{\mu/\tau} V \left(\frac{2\pi m\tau}{h^2}\right)^{3/2} + \frac{3}{2} e^{\frac{\mu}{\tau}} V \left(\frac{2\pi m\tau}{h^2}\right.$$

$$= \left(\frac{5}{2} - \frac{\mu}{\tau}\right) e^{\mu/\tau} V \left(\frac{2\pi m\tau}{h^2}\right)^{3/2}$$

Sostituendo anche in questa equazione il potenziale chimico in termini del numero di particelle, troviamo:

$$\sigma = \left\{\frac{5}{2} - \ln\left[\frac{N}{V}\left(\frac{h^2}{2\pi m \tau}\right)^{3/2}\right]\right\} N$$

ossia:

$$\boxed{\sigma = N \ln\left[\frac{V}{N} e^{5/2} \left(\frac{2\pi m \tau}{h^2}\right)^{3/2}\right]}$$

che è la ben nota formula di Sackur-Tetrode.

- L'energia interna del gas si può calcolare a partire dalla relazione termodinamica

$$U = \Omega + \tau\sigma + \mu N$$

Si trova:

$$U = -N\tau + N\tau \ln\left[\frac{V}{N} e^{5/2} \left(\frac{2\pi m \tau}{h^2}\right)^{3/2}\right] +$$
$$+ N\tau \ln\left[\frac{N}{V}\left(\frac{h^2}{2\pi m \tau}\right)^{3/2}\right]$$

ossia

$$\boxed{U = \frac{3}{2} N\tau}$$

in accordo con il teorema di equipartizione dell'energia.

- Una relazione conveniente per calcolare in modo semplice l'energia interna, si ottiene esprimendo la funzione di gran partizione in termini della fugacità z.

$$\mathcal{Z}(z,V,\tau) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{z^N}{N!} \int \frac{d^{3N}p\, d^{3N}q}{h^{3N}}\, e^{-E/\tau}$$

Si trova allora che:

$$\tau^2 \frac{\partial \ln \mathcal{Z}(z,V,\tau)}{\partial \tau} = \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{z^N}{N!} \int \frac{d^{3N}p\, d^{3N}q}{h^{3N}}\, e^{-\frac{E}{\tau}} E = U$$

ossia

$$\boxed{U = \tau^2 \frac{\partial}{\partial \tau} \ln \mathcal{Z}(z,V,\tau)}$$

Nel caso del gas perfetto

$$\ln \mathcal{Z}(z,V,\tau) = zV \left(\frac{2\pi m \tau}{h^2}\right)^{3/2}$$

da cui

$$U = \tau^2 \frac{\partial \ln \mathcal{Z}(z,V,\tau)}{\partial \tau} = \frac{3}{2}\tau z V \left(\frac{2\pi m \tau}{h^2}\right)^{3/2} = \frac{3}{2} N \tau$$

in accordo con il risultato già derivato.

1) MECCANICA STATISTICA QUANTISTICA (H8.1, 8.2, 8.3, K10)

2) GAS PERFETTI QUANTISTICI: DISTRIBUZIONI DI FERMI-DIRAC E BOSE-EINSTEIN (LL53,54; H8.6, K19,21)

3) LIMITE CLASSICO E DISTRIBUZIONE DI BOLTZMANN

1) • Tutti i sistemi in natura obbediscono alla meccanica quantistica.

• Nella meccanica quantistica, lo stato di un sistema è completamente determinato non da un insieme di coordinate ed impulsi, che evolvono nel tempo secondo le equazioni di Hamilton, ma da una funzione della coordinate, $\psi(q)$, detta funzione d'onda o funzione di stato, che evolve nel tempo secondo l'equazione di Schrödinger

$$\boxed{i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H}\psi}$$

dove H è l'operatore hamiltoniano.

• In meccanica quantistica, così come nel caso classico, sarebbe inefficace affrontare il problema della determinazione del comportamento di un sistema macroscopico con metodi propriamente meccanici. Una tale impostazione del problema richiederebbe di risolvere l'equazione di Schrödinger per un sistema composto di tutte le particelle del corpo, compito più arduo ancora che non l'integrazione delle equazioni del moto classiche. Ma anche se fosse possibile trovare in qualche caso particolare la soluzione generale dell'equazione di Schrödinger, sarebbe

assolutamente impossibile scegliere e scrivere la soluzione particolare che soddisfi alle condizioni concrete del problema, poiché questa soluzione sarebbe caratterizzata dai valori di un'enorme quantità di numeri quantici diversi. Risulta quindi necessario ricorrere alla <u>meccanica statistica</u>

- L'assunzione classica che tutte le regioni accessibili dello spazio delle fasi hanno uguale probabilità a priori è sostituita, nella meccanica statistica quantistica, dall'affermazione che <u>tutti gli stati accessibili hanno uguale probabilità a priori</u> e fasi casuali. Nell'<u>ensemble microcanonico</u>, la probabilità di occupazione di uno stato m è dunque

$$\boxed{\rho_m = \begin{cases} \text{cost.} & , \quad E < E_m < E+\Delta \\ 0 & , \quad \text{altrimenti} \end{cases}}$$

L'entropia è definita come il logaritmo del n° di stati accessibili

- La deduzione dell'ensemble canonico da quello microcanonico presentata in precedenza non fa della meccanica classica un uso indispensabile. Quella deduzione continua ad essere valida in meccanica statistica quantistica. L'<u>ensemble canonico</u> è definito, nella meccanica statistica quantistica dalla probabilità

$$\boxed{\rho_m = A e^{-E_m/\tau}}$$

dove E_m è l'energia dello stato. La funzione di partizione è data da

$$\boxed{Z = \sum_m e^{-E_m/\tau}}$$

dove la somma è estesa a tutti gli stati del sistema

- Analogamente, nell'ensemble gran canonico, la probabilità che il sistema si trovi in uno stato contenente N particelle ed avente energia E_{Nm} è data da

$$\boxed{\rho_{Nm} = A\, e^{\frac{\mu N - E_{Nm}}{\tau}}}$$

e la funzione di gran partizione si ottiene sommando su tutti i possibili stati contenenti un numero di particelle arbitrario:

$$\boxed{\mathcal{Z} = \sum_N \sum_m e^{\frac{\mu N - E_{Nm}}{\tau}}}$$

- Nella meccanica quantistica le particelle identiche sono intrinsecamente indistinguibili. Per un sistema costituito da N particelle identiche, lo scambio di due particelle non produce un nuovo stato, e la funzione d'onda del sistema può risultare solo simmetrica o antisimmetrica rispetto a tale scambio. Corrispondentemente, in

natura, le particelle sono di due tipi. Le particelle di spin intero sono descritte da funzioni d'onda simmetriche rispetto allo scambio di una coppia di particelle. Queste particelle obbediscono alla cosiddetta statistica di Bose-Einstein e sono dette bosoni. Le particelle di spin semintero sono descritte dalle funzioni d'onda antisimmetriche. Per queste particelle è valido il principio di Pauli: in ogni stato quantistico può trovarsi, contemporaneamente, non più di una particella. La statistica basata su questo principio si chiama statistica di Fermi-Dirac e le particelle sono dette fermioni.

② GAS PERFETTI QUANTISTICI: DISTRIBUZIONI DI F.D. E B.E.

- Applichiamo ora i principi della statistica quantistica allo studio del gas perfetto, ossia un sistema composto da N particelle identiche non interagenti (ma eventualmente in presenza di un campo esterno).

- Lo stato del sistema può essere specificato completamente dall'insieme dei numeri di occupazione $\{n_k\}$, dove n_k indica il numero di particelle del gas che si trova nel k-esimo stato quantistico. Evidentemente, in termini di questi numeri, il numero totale di particelle N e l'energia totale E dello stato del gas sono date da

$$\boxed{\begin{aligned} N &= \sum_k n_k \\ E &= \sum_k n_k \varepsilon_k \end{aligned}}$$

dove ε_k rappresenta l'energia dello stato k-esimo della singola particella.

- Secondo il principio di Pauli, per un sistema di fermioni i numeri di occupazione di ogni stato possono assumere solo i valori 0 ed 1. Per un sistema di bosoni i numeri di occupazione possono assumere valori arbitrari. Dunque

$$\boxed{n_k = \begin{cases} 0, 1, 2, \dots & \text{per i bosoni} \\ 0, 1 & \text{per i fermioni} \end{cases}}$$

- Ci proponiamo ora di calcolare i valori medi dei numeri di occupazione n_k. Questo studio può essere fatto convenientemente nel formalismo dell'<u>ensemble gran canonico</u>, dove i numeri n_k non sono sottoposti al vincolo $\sum_k n_k = N$. La <u>funzione di gran partizione del sistema</u> è:

$$\mathcal{Z} = \sum_s e^{\frac{\mu N_s - E_s}{\tau}} = \sum_{\{n_k\}} e^{\frac{\mu \sum_k n_k - \sum_k n_k \varepsilon_k}{\tau}} =$$

$$= \sum_{\{n_k\}} \prod_k e^{\left(\frac{\mu - \varepsilon_k}{\tau}\right) n_k} = \sum_{n_1} \sum_{n_2} \dots \prod_k e^{\left(\frac{\mu - \varepsilon_k}{\tau}\right) n_k} =$$

$$= \sum_{n_1} e^{\left(\frac{\mu - \varepsilon_1}{\tau}\right) n_1} \sum_{n_2} e^{\left(\frac{\mu - \varepsilon_2}{\tau}\right) n_2} \dots = \prod_k \sum_{n_k} e^{\left(\frac{\mu - \varepsilon_k}{\tau}\right) n_k}$$

La sommatoria che compare nell'ultimo membro

di questa espressione corre su tutti i possibili valori dei numeri di occupazione n_k. Nel caso dei fermioni sono possibili solo i valori $n_k = 0$ ed 1 e si ottiene quindi:

$$\mathcal{Z} = \prod_k \left(1 + e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{\tau}}\right)$$

Nel caso dei bosoni, la sommatoria su n_k è estesa tra zero ed infinito e si trova:

$$\mathcal{Z} = \prod_k \frac{1}{1 - e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{\tau}}}$$

$\mathcal{Z} = \prod_k \left(1 \pm e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{\tau}}\right)^{\pm 1}$

In conclusione:

$$\boxed{\mathcal{Z} = \begin{cases} \prod_k \left(1 + e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{\tau}}\right) & \underline{\text{Fermi}} \\ \prod_k \left(1 - e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{\tau}}\right)^{-1} & \underline{\text{Bose}} \end{cases}} \qquad (0)$$

- I <u>valori medi dei numeri di occupazione</u> n_k possono essere calcolati osservando che

$$\bar{n}_k = \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_{\{n_i\}} e^{\frac{\sum_i (\mu - \varepsilon_i) n_i}{\tau}} n_k = -\frac{\partial}{\partial(\varepsilon_k/\tau)} \ln \mathcal{Z}$$

$\bar{n}_k = \frac{\mathcal{Z}}{\mathcal{Z}} n_k$?

Nel caso di Fermi e di Bose si ha allora:

$$\bar{n}_k = -\frac{\partial}{\partial(\varepsilon_k/\tau)}\left[\pm \ln\left(1 \pm e^{\frac{\mu-\varepsilon_k}{\tau}}\right)\right] =$$

$$= \mp \frac{\mp e^{\frac{\mu-\varepsilon_k}{\tau}}}{1 \pm e^{\frac{\mu-\varepsilon_k}{\tau}}} = \frac{e^{\frac{\mu-\varepsilon_k}{\tau}}}{1 \pm e^{\frac{\mu-\varepsilon_k}{\tau}}}$$

ossia:

$$\boxed{\bar{n}_k = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_k-\mu}{\tau}} \pm 1}, \quad \underline{\text{Fermi}} \text{ e } \underline{\text{Bose}}} \quad (00$$

- Il <u>numero totale N di particelle</u> del gas si ottiene sommando su tutti i numeri medi di occupazione

$$\boxed{N = \sum_k \bar{n}_k = \sum_k \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_k-\mu}{\tau}} \pm 1}, \quad \underline{\text{Fermi}} \text{ e } \underline{\text{Bose}}} \quad (\bullet$$

Questa equazione definisce in modo implicito il potenziale chimico μ in funzione della temperatu del volume e del numero di particelle.

- L'<u>energia interna</u> del gas è data da:

$$\boxed{E = \sum_k \bar{n}_k \varepsilon_k = \sum_k \frac{\varepsilon_k}{e^{\frac{\varepsilon_k-\mu}{\tau}} \pm 1}, \quad \underline{\text{Fermi}} \text{ e } \underline{\text{Bose}}} \quad (\bullet$$

- Alle stesse espressioni per il numero totale di particelle del gas, si può

giungere studiando il potenziale termodinamico $\Omega = -\tau \ln Z$. Per il gas di Fermi e di Bose si trova

$$\boxed{\Omega = \mp \tau \sum_k \log\left(1 \pm e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{\tau}}\right), \quad \text{Fermi e Bose}} \quad (\square)$$

La relazione $N = -(\partial\Omega/\partial\mu)_{\tau,V}$ conduce quindi al risultato già derivato.

Poiché $\Omega = -pV$, le equazioni $(\square)$ rappresentano le equazioni di stato dei gas di Fermi e di Bose, una volta che il potenziale chimico μ è eliminato con l'aiuto delle equazioni $(\bullet)$.

LIMITE CLASSICO E DISTRIBUZIONE DI BOLTZMANN

3) • Nel limite $\exp((\varepsilon_k - \mu)/\tau) \gg 1$, i numeri medi di occupazione risultano

$$\boxed{\bar{n}_k \ll 1}$$

(vedi eq. (00)). In questo limite, le distribuzioni quantistiche di Fermi e di Bose tendono entrambe a:

$$\boxed{\bar{n}_k \simeq e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{\tau}}} \quad \text{Boltzmann}$$

che è la distribuzione classica di Boltzmann. (*) → La condizione $\bar{n}_k \ll 1$ significa che in ogni istante, in ogni stato quantistico, si trova in realtà non più di una particella. È evidente che in questo

situazione la distinzione tra particelle di Fermi e di Bose diventa irrilevante, e le distribuzioni quantistiche si riducono alla stessa distribuzione classica.

- La <u>condizione per la validità (approssimata) della statistica di Boltzmann</u>, nel caso in cui per tutti i livelli di energia $\varepsilon_k \geq 0$, è:

$$\boxed{z = e^{\mu/\tau} \ll 1}$$

Nello studio del gas perfetto classico abbiamo ottenuto per la fugacità la seguente espressione:

$$\boxed{z = e^{\mu/\tau} = \frac{N}{V}\left(\frac{h^2}{2\pi m \tau}\right)^{3/2}}$$

La distribuzione di Boltzmann risulta allora applicabile se, per una data temperatura, il gas risulta sufficientemente rarefatto. Alternativamente, per una data densità del gas, la temperatura deve risultare sufficientemente elevata.

- La condizione di classicità può essere espressa nella forma

$$\boxed{\lambda^3 \ll V/N}$$

dove la quantità

$$\boxed{\lambda = \frac{h}{(2\pi m \tau)^{1/2}}}$$

è detta <u>lunghezza d'onda termica</u> di de Broglie. Poiché la maggior parte degli atomi hanno un'energia dell'ordine di τ, e quindi un impulso dell'ordine di $\sqrt{m\tau}$, la quantità $\lambda \sim h/p$ rappresenta la tipica lunghezza d'onda associata alle particelle del gas. La condizione di applicabilità della statistica classica di Boltzmann richiede allora che il volume associato a questa lunghezza d'onda sia molto piccolo rispetto al volume medio disponibile per particella, V/N.

- Un caso importante si ha quando il gas, pur non trovandosi in condizioni tali da poter essere descritto dalla distribuzione classica di Boltzmann, può tuttavia essere trattato nella cosiddetta <u>approssimazione semiclassica</u>. Questo è il limite in cui la sommatoria discreta sugli stati quantistici può essere sostituita da un integrale sullo spazio delle fasi:

$$\boxed{\sum_{\text{stati}} \longrightarrow g_s \int \frac{d^3p\, d^3q}{h^3}}$$

dove $g_s = (2s+1)$ tiene conto della degenerazione di spin. Ad esempio, come abbiamo già discusso, risulta sempre quasi classico il moto traslatorio delle

particelle (atomi o molecole) di un gas.

- Nell'approssimazione semiclassica risulta spesso conveniente introdurre la cosiddetta <u>densità degli stati</u> $g(\varepsilon)$, definita dalla relazione:

$$\sum_{\text{stati}} \rightarrow \boxed{g_s \int \frac{d^3p\, d^3q}{h^3} = \int d\varepsilon\, g(\varepsilon)}$$

Il significato fisico di questa definizione è evidente: $g(\varepsilon)d\varepsilon$ rappresenta, in questa approssimazione, il numero di stati quantistici con energia compresa tra ε ed $\varepsilon + d\varepsilon$.

- In termini della densità degli stati, il numero totale di particelle, l'energia media ed il potenziale termodinamico per un gas di Fermi e di Bose in approssimazione semiclassica si scrivono

$$\boxed{\begin{aligned} N &= \int d\varepsilon \frac{g(\varepsilon)}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{\tau}} \pm 1} \\ E &= \int d\varepsilon \frac{\varepsilon\, g(\varepsilon)}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{\tau}} \pm 1} \qquad \text{\underline{Fermi} e \underline{Bose}} \\ \Omega &= \mp \tau \int d\varepsilon\, g(\varepsilon) \log\left(1 \pm e^{\frac{\mu-\varepsilon}{\tau}}\right) \end{aligned}}$$

• A titolo esemplificativo, calcoliamo la densità degli stati per un gas perfetto di particelle elementari, non relativistico, in assenza di campo esterno. In questo caso si ha

$$\boxed{\varepsilon = \frac{\vec{p}^{\,2}}{2m}}$$

e:

$$g_s \int \frac{d^3p\, d^3q}{h^3} = g_s \frac{V 4\pi}{h^3} \int dp\, p^2 = \qquad (p\,dp = m\,d\varepsilon)$$

$$= g_s \frac{V 4\pi}{h^3} \int m\, d\varepsilon \sqrt{2m\varepsilon} = g_s \frac{V 2\pi}{h^3} (2m)^{3/2} \int d\varepsilon \sqrt{\varepsilon}$$

da cui

$$\boxed{g(\varepsilon) = g_s \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \sqrt{\varepsilon}}$$

GAS DI FERMI ALLO ZERO ASSOLUTO: ENERGIA DI FERMI, ENERGIA MEDIA, PRESSIONE (LL57, H11.1, K19)

- Studiamo le proprietà di un gas di Fermi (di particelle elementari) allo zero assoluto.

- In questa condizione, le particelle del gas saranno ripartite nei diversi stati quantistici in modo tale che l'energia totale del gas abbia il valore minimo possibile. Poiché in ogni stato quantistico vi si può trovare non più di una particella, le particelle occupano tutti gli stati cominciando dall'energia minima (uguale a zero) fino ad una certa energia massima, determinata dal numero di particelle nel gas. Questa energia massima è detta energia di Fermi, ε_F.

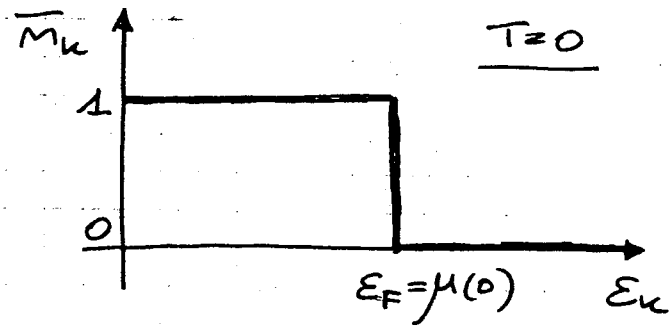
- In accordo con quanto detto, la funzione di distribuzione di Fermi per i numeri medi di occupazione,

$$\boxed{\bar{n}_k = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_k-\mu}{\tau}}+1}}$$

si trasforma nel limite $\tau \to 0$ in una funzione a gradini:

$$\boxed{(\bar{n}_k)_{T=0} = \begin{cases} 1 \,, & \text{per } \varepsilon_k < \mu(0) \\ 0 \,, & \text{per } \varepsilon_k > \mu(0) \end{cases}}$$

Dunque l'energia di Fermi coincide con il potenziale chimico del gas a temperatura $T=0$



- Il calcolo dell'energia di Fermi del gas si effettua considerando la relazione che lega il potenziale chimico del gas al numero totale di particelle N. A temperatura $T=0$, utilizzando l'espressione derivata in precedenza per la densità degli stati, si ottiene:

$$N = \sum_k \bar{m}_k = \int_0^\infty d\varepsilon\, g(\varepsilon)\, m(\varepsilon) = \int_0^\infty d\varepsilon\, g(\varepsilon) \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{\tau}}+1} =$$

$$\overset{T=0}{=} \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon\, g(\varepsilon) = g_s \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon\, \varepsilon^{1/2} =$$

$$= g_s \frac{4\pi V}{3h^3} (2m\varepsilon_F)^{3/2} = g_s \frac{V}{6\pi^2 \hbar^3} (2m\varepsilon_F)^{3/2} \qquad (0)$$

$h^3 \Rightarrow \hbar^3 \cdot 8\pi^3$

da cui

$$\boxed{\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{6\pi^2}{g_s} \frac{N}{V} \right)^{2/3}}$$

- Nello spazio degli impulsi le particelle occupano

una sfera, detta <u>sfera di Fermi</u>, la cui superficie è detta <u>superficie di Fermi</u>. Il raggio della sfera è l'<u>impulso di Fermi</u>:

$$\boxed{p_F = (2m\varepsilon_F)^{1/2} = \hbar \left(\frac{6\pi^2}{g_s}\frac{N}{V}\right)^{1/3}}$$

- L'<u>energia totale</u> del gas si ottiene da:

$$E = \sum_k \bar{n}_k \varepsilon_k = \int_0^\infty d\varepsilon\, g(\varepsilon)\, n(\varepsilon)\, \varepsilon \overset{T=0}{=} \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon\, g(\varepsilon)\, \varepsilon =$$

$$= g_s \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon\, \varepsilon^{3/2} =$$

$$= g_s \frac{4\pi V}{5h^3} (2m\varepsilon_F)^{3/2} \varepsilon_F$$

oppure, in termini del numero N di particelle, dato dall'eq. (0):

$$\boxed{E = \frac{3}{5} N \varepsilon_F}$$

- La pressione del gas può essere calcolata a partire dall'espressione del <u>potenziale termodinamico</u> a temperatura $T=0$. Si trova

$$\Omega = -\tau \sum_k \log\left(1 + e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{\tau}}\right) \overset{T=0}{=} -\sum_{\varepsilon_k \leq \varepsilon_F} (\varepsilon_F - \varepsilon_k) =$$

$$= -N\varepsilon_F + E$$

?

Lo l'Hopital

ossia

$$\boxed{\Omega \overset{T=0}{=} E - N\varepsilon_F = -\frac{2}{5}N\varepsilon_F}$$

Questo risultato è in accordo con la relazione termodinamica generale:

$$\Omega = F - \mu N = E - TS - \mu N \overset{T=0}{=} E - N\varepsilon_F$$

Poiché $\Omega = -pV$, otteniamo per la pressione del gas a temperatura zero l'espressione:

$$\boxed{p = \frac{2}{5}\frac{N}{V}\varepsilon_F}$$

Quindi, anche allo zero assoluto, la pressione non si annulla. Questo risultato è una conseguenza del principio di Pauli, che permette solo ad un numero $g_s = (2S+1)$ di particelle di occupare gli stati di impulso nullo. L'impulso finito di tutte le altre particelle del gas dà origine ad una pressione di punto zero.

- L'esistenza di questa pressione di punto zero consente la stabilità di stelle quali nane bianche o stelle di neutroni (vedi H 11.2). È infatti la pressione di punto zero che controbilancia in questi sistemi l'attrazione gravitazionale evitando il collasso della stella.

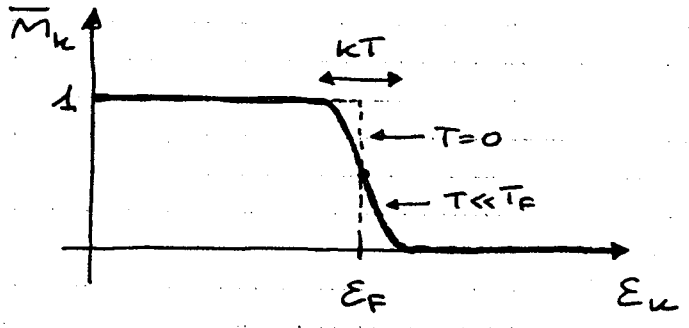
CALORE SPECIFICO DI UN GAS DI FERMI ALLE BASSE TEMPERATURE (LL58, H11.1, K20)

- Studiamo ora le proprietà di Fermi alle basse temperature, $T \ll T_F$, dove T_F è la temperatura di Fermi definita da:

$$\boxed{kT_F = \varepsilon_F}$$

- In questa regione il gas è detto degenere, perché le particelle tendono ad andare ai più bassi livelli energetici possibili. Per questo motivo la temperatura di Fermi T_F è anche detta temperatura di degenerazione.

- A temperature basse rispetto alla temperatura di degenerazione, la funzione di distribuzione di Fermi ha la forma rappresentata in figura:



Essa è notevolmente diversa da 1 o da 0 solo in un stretto intervallo di valori dell'energia ε vicini all'energia di Fermi ε_F. La larghezza di questa zona di espansione dell'energia di Fermi è

dell'ordine di grandezza di kT. (Osserviamo che $n(\varepsilon) = 1/2$ per $\varepsilon = \mu(T)$).

- Un semplice argomento qualitativo consente di ricavare la dipendenza dalla temperatura dell'energia interna, e dunque del calore specifico, a basse temperature. Poiché la distribuzione di Fermi è smussata, nell'intorno dell'energia di Fermi, su una regione di larghezza $\sim kT$, questo significa che la frazione di particelle che aumentano la propria energia, al crescere della temperatura dallo zero assoluto, è dell'ordine di NT/T_F. L'aumento di energia media per particella in questa regione è $\sim kT$, così che

$$E(T) - E(0) \approx NkT^2/T_F$$

Il calore specifico risulta pertanto:

$$C_V \approx NkT/T_F$$

e dipende linearmente dalla temperatura.

- Ci proponiamo ora di determinare (in modo esatto) le <u>funzioni termodinamiche per un gas di Fermi alle basse temperature</u>, in termini di uno sviluppo in serie di potenze della temperatura. Queste funzioni possono essere tutte espresse in termini di un integrale della forma generale

$$\boxed{I = \int_0^\infty \frac{d\varepsilon\, f(\varepsilon)}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{\tau}}+1}}$$

dove $f(\varepsilon)$ è una certa funzione (tale che l'integrale sia convergente).

Trasformiamo questo integrale ponendo $(\varepsilon-\mu)/\tau = z$:

$$I = \int_{-\mu/\tau}^{\infty} \frac{\tau\, dz\, f(\mu+\tau z)}{e^{z}+1} = \tau \int_0^{\mu/\tau} \frac{dz\, f(\mu-\tau z)}{e^{-z}+1} + \tau \int_0^\infty \frac{dz\, f(\mu+\tau z)}{e^{z}+1}$$

Nel primo integrale scriviamo:

$$\frac{1}{e^{-z}+1} = \frac{e^{z}}{e^{z}+1} = 1 - \frac{1}{e^{z}+1}$$

Troviamo:

$$I = \int_0^\mu d\varepsilon\, f(\varepsilon) - \tau \int_0^{\mu/\tau} \frac{dz\, f(\mu-\tau z)}{e^{z}+1} + \tau \int_0^\infty \frac{dz\, f(\mu+\tau z)}{e^{z}+1}$$

Nel secondo integrale sostituiamo il limite superiore con l'infinito tenendo conto che $\mu/\tau \gg 1$ e che l'integrale converge rapidamente. I termini che così si trascurano risultano esponenzialmente piccoli. Otteniamo così:

$$\boxed{I \simeq \int_0^\mu d\varepsilon\, f(\varepsilon) + \tau \int_0^\infty dz\, \frac{f(\mu+\tau z) - f(\mu-\tau z)}{e^{z}+1}}$$

Sviluppiamo ora il numeratore dell'espressione integrand nel secondo integrale in serie di potenze di z ed integriamo membro a membro:

$$I = \int_0^\mu d\varepsilon f(\varepsilon) + 2\tau^2 f'(\mu) \int_0^\infty \frac{dz\, z}{e^z+1} + \frac{1}{3}\tau^4 f'''(\mu) \int_0^\infty \frac{dz\, z^3}{e^z+1} + \dots$$

Gli integrali che entrano in questa espressione si calcolano nel seguente modo:

$$I_n = \int_0^\infty \frac{dz\, z^{n-1}}{e^z+1} = \int_0^\infty dz\, z^{n-1} e^{-z} \frac{1}{1+e^{-z}} =$$

$$= \int_0^\infty dz\, z^{n-1} e^{-z} \sum_{k=0}^\infty (-1)^k (e^{-z})^k =$$

$$= \sum_{k=0}^\infty (-1)^k \int_0^\infty dz\, z^{n-1} e^{-(k+1)z} = \sum_{k=0}^\infty \frac{(-1)^k}{(k+1)^n} \int_0^\infty ds\, s^{n-1} e^{-s} =$$

$$= \Gamma(n) \sum_{k=1}^\infty \frac{(-1)^{k+1}}{k^n}$$

La serie a segni alterni che abbiamo ottenuto può essere facilmente collegata alla <u>funzione ζ di Riemann</u> definita come

$$\boxed{\zeta(n) = \sum_{k=1}^\infty \frac{1}{k^n}}$$

Si ha infatti:

$$\zeta(n) = \sum_{k=1}^\infty \frac{1}{k^n} = 1 + \frac{1}{2^n} + \frac{1}{3^n} + \frac{1}{4^n} + \dots$$

$$\sum_{k=1}^\infty \frac{(-1)^{k+1}}{k^n} = 1 - \frac{1}{2^n} + \frac{1}{3^n} - \frac{1}{4^n} + \dots$$

Sottraendo le due serie membro a membro:

$$\zeta(m) - \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^{k+1}}{k^m} = 2\left(\frac{1}{2^m} + \frac{1}{4^m} + \frac{1}{6^m} + \dots\right) =$$

$$= \frac{2}{2^m}\left(1 + \frac{1}{2^m} + \frac{1}{3^m} + \dots\right) = 2^{1-m}\,\zeta(m)$$

da cui si deriva:

$$\sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^{k+1}}{k^m} = (1 - 2^{1-m})\,\zeta(m)$$

Gli integrali cercati valgono dunque:

$$\boxed{I_m = \int_0^{\infty} \frac{dz\, z^{m-1}}{e^z + 1} = (1 - 2^{1-m})\,\Gamma(m)\,\zeta(m)}$$

Riportiamo qui alcuni valori particolari della funzione ζ di Riemann:

$$\boxed{\zeta(2) = \frac{\pi^2}{6}, \qquad \zeta(4) = \frac{\pi^4}{90}, \qquad \zeta(6) = \frac{\pi^6}{945}}$$

da cui otteniamo anche

$$I_2 = \frac{1}{2}\,\Gamma(2)\,\zeta(2) = \frac{\pi^2}{12}$$

$$I_4 = \frac{7}{8}\,\Gamma(4)\,\zeta(4) = \frac{7\pi^4}{120}$$

. . . . . .

Sostituendo questi integrali nello sviluppo in serie di I otteniamo finalmente:

$$\boxed{I = \int_0^{\mu} d\varepsilon f(\varepsilon) + \frac{\pi^2}{6}\tau^2 f'(\mu) + \frac{7\pi^4}{360}\tau^4 f'''(\mu) + \dots}$$

- Utilizzando questa formula possiamo calcolare lo sviluppo, in serie di potenze della temperatura, del numero di particelle N. In questo caso la funzione $f(\varepsilon)$ è la densità degli stati:

$$f(\varepsilon) = g(\varepsilon) = C\varepsilon^{1/2}$$

con $\boxed{C = g_s (2\pi V)/h^3 \cdot (2m)^{3/2}}$. Si trova:

$$N = \frac{2}{3} C\mu^{3/2} + \frac{\pi^2}{12} C\tau^2 \mu^{-1/2} + \dots =$$

$$= \frac{2}{3} C\mu^{3/2}\left[1 + \frac{\pi^2}{8}\left(\frac{\tau^2}{\mu^2}\right) + \dots\right]$$

Poichè N non dipende dalla temperatura, questa equazione definisce implicitamente la dipendenza dalla temperatura del potenziale chimico μ. A temperatura $T=0$ si ha:

$$N = \frac{2}{3} C\mu(0)^{3/2} = \frac{2}{3} C\varepsilon_F^{3/2}$$

che fornisce la relazione, derivata già in precedenza tra l'energia di Fermi ed il numero di particelle N.

A meno di termini di ordine superiore possiamo pei scrivere:

$$N = \frac{2}{3} C \mu^{3/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{\tau}{\varepsilon_F} \right)^2 + \cdots \right]$$

che può essere facilmente invertita:

$$\mu = \left(\frac{3N}{2C} \right)^{2/3} \left[1 - \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{\tau}{\varepsilon_F} \right)^2 + \cdots \right]^{2/3} \simeq$$

$$= \varepsilon_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{\tau}{\varepsilon_F} \right)^2 + \cdots \right]$$

ossia

$$\boxed{\mu(T) = \varepsilon_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 + \cdots \right]} \qquad (\star)$$

- Osserviamo che il parametro di sviluppo è T/T_F. Pertanto, come anticipato, basse temperat nel caso di un gas di Fermi significa $T \ll T_F$. Si consideri, tuttavia, che ad esempio gli <u>elettroni in un metallo</u> si comportano approssimativamente come un gas di Fermi con una temperatura di degenerazione

$$\boxed{T_F \simeq 10^5 \ {}^\circ K}$$

A temperature ordinarie, dunque, gli elettroni costituiscono un sistema altamente degenere. (Vedi anche la <u>teoria delle nane bianche</u>, H11.2)

- Ricaviamo ora la dipendenza dell'<u>energia</u> dalla temperatura, nel limite di gas degenere.
In questo caso la funzione $f(\varepsilon)$ è:

$$f(\varepsilon) = g(\varepsilon)\,\varepsilon = c\,\varepsilon^{3/2}$$

Troviamo allora:

$$E = \frac{2}{5} c\mu^{5/2} + \frac{\pi^2}{4} c\tau^2 \mu^{1/2} + \dots =$$

$$= \frac{2}{5} c\mu^{5/2}\left[1 + \frac{5\pi^2}{8}\left(\frac{\tau^2}{\mu^2}\right) + \dots\right]$$

Sostituendo per μ il suo sviluppo asintotico (★):

$$E = \frac{2}{5} c\,\varepsilon_F^{5/2}\left[1 - \frac{\pi^2}{12}\left(\frac{T}{T_F}\right)^2\right]^{\frac{5}{2}}\left[1 + \frac{5\pi^2}{8}\left(\frac{T}{T_F}\right)^2 + \dots\right] =$$

$$= \frac{2}{5} c\,\varepsilon_F^{5/2}\left[1 + \pi^2\left(-\frac{5}{24} + \frac{5}{8}\right)\left(\frac{T}{T_F}\right)^2 + \dots\right]$$

$$= \frac{2}{5} c\,\varepsilon_F^{5/2}\left[1 + \frac{5}{12}\pi^2\left(\frac{T}{T_F}\right)^2 + \dots\right]$$

Infine, ricordando che $N = \frac{2}{3} c\,\varepsilon_F^{3/2}$, otteniamo il risultato cercato:

$$\boxed{E = \frac{3}{5} N\varepsilon_F\left[1 + \frac{5\pi^2}{12}\left(\frac{T}{T_F}\right)^2 + \dots\right]} \qquad (★★)$$

- Il <u>calore specifico</u> a volume costante si ricava immediatamente dallo sviluppo dell'energia:

$$\boxed{C_V \simeq \frac{\pi^2}{2} N k \frac{T}{T_F}}$$

e dipende dunque, come anticipato, in modo lineare dalla temperatura. (•)

- Questa dipendenza è ben verificata sperimentalmente dal contributo elettronico al calore specifico nei metalli, dove un andamento lineare nella temperatura si osserva anche a temperatura ambiente, giacché $T_F \simeq 10^5$ °K. Questo risultato, che si discosta sensibilmente dalla previsione classica

$$\boxed{C_V = \frac{3}{2} N k}$$

può essere spiegato solo dalla meccanica quantistica

- Infine determiniamo una <u>relazione tra pressione, volume ed energia del gas</u>, che risulta valida a qualsiasi temperatura, sia per un gas di Fermi che per un gas di Bose. Questa relazione è una diretta conseguenza della dipendenza dall'energia della densità degli stati, $g(\varepsilon) = C\varepsilon^{1/2}$.

Consideriamo il potenziale termodinamico

$$\Omega = \mp \tau \int_0^\infty d\varepsilon\, g(\varepsilon) \log\left(1 \pm e^{\frac{\mu-\varepsilon}{\tau}}\right) = \qquad (\text{Fermi e Bose})$$

$$= \mp C\tau \int_0^\infty d\varepsilon\, \varepsilon^{1/2} \log\left(1 \pm e^{\frac{\mu-\varepsilon}{\tau}}\right)$$

Integrando per parti si ottiene:

(•) N.B. Il calore specifico si annulla nel limite $T \to 0$, in accordo con il 3° principio della termodinamica

$$\Omega = \mp c\tau \int_0^\infty d\varepsilon \frac{d}{d\varepsilon}\left(\frac{2}{3}\varepsilon^{3/2}\right) \log\left(1 \pm e^{\frac{\mu-\varepsilon}{\tau}}\right) =$$

$$= \pm \frac{2}{3} c\tau \int_0^\infty d\varepsilon\, \varepsilon^{3/2} \frac{\pm e^{\frac{\mu-\varepsilon}{\tau}}}{1 \pm e^{\frac{\mu-\varepsilon}{\tau}}} \left(-\frac{1}{\tau}\right) =$$

$$= -\frac{2}{3} \int_0^\infty d\varepsilon\, c\varepsilon^{3/2} \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{\tau}} \pm 1}$$

Questa espressione coincide, a meno del fattore $-2/3$, con l'energia totale del gas. Tenendo anche presente che $\Omega = -pV$, otteniamo quindi

$$\boxed{pV = \frac{2}{3} E}$$

<u>Fermi</u> e <u>Bose</u> (■)

Notiamo che, essendo esatta, questa relazione risulta verificata anche nel caso limite di un gas di Boltzmann.

- Sostituendo ■ nell'equazione (■) lo sviluppo asintotico alle basse temperature dell'energia del gas, eq. (★★), otteniamo l'<u>equazione di stato per un gas di Fermi degenere</u>:

$$\boxed{pV = \frac{2}{5} N \varepsilon_F \left[1 + \frac{5\pi^2}{12}\left(\frac{T}{T_F}\right)^2 + \dots\right]}$$

GAS DI BOSE DEGENERE – LA CONDENSAZIONE DI BOSE-EINSTEIN (LL 62, H 12.3, K 21)

- Alle basse temperature, le proprietà del gas di Bose non hanno niente in comune con quelle del gas di Fermi. Questo è evidente a priori, poiché per un gas di Bose lo stato di minima energia, in cui esso si trova per $T=0$, deve essere lo stato corrispondente ad $\varepsilon=0$ (tutte le particelle si trovano nello stato quantistico con $\varepsilon=0$), mentre per un gas di Fermi l'energia allo zero assoluto è diversa da zero.

- Per studiare le proprietà di un gas di Bose degenere occorre ricavare, in primo luogo, la <u>dipendenza del potenziale chimico μ, o della fugacità z, dalla temperatura</u>. La richiesta che i numeri medi di occupazione risultino sempre non negativi

$$\bar{n}_k = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_k-\mu}{\tau}}-1} \geq 0$$

implica $\exp((\varepsilon_k-\mu)/\tau) \geq 1$, ossia, fissando a zero l'energia dello stato fondamentale, $\exp(-\mu/\tau) \geq 1$. Dunque, <u>per un gas di Bose</u>

$$\boxed{\mu \leq 0}.$$

o, equivalentemente

$$\boxed{0 \leq z \leq 1}$$

- La dipendenza del potenziale chimico dalla temperatura si ottiene dall'equazione

$$N = \int_0^\infty d\varepsilon\, g(\varepsilon) M(\varepsilon) = g_s \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty \frac{d\varepsilon\, \varepsilon^{1/2}}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{\tau}} - 1} =$$

$$\overset{x=\varepsilon/\tau}{=} g_s \frac{2\pi V}{h^3} (2m\tau)^{3/2} \int_0^\infty \frac{dx\, x^{1/2}}{e^{-\mu/\tau} e^x - 1}$$

ossia

$$\frac{N}{V} = g_s \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{2\pi m \tau}{h^2}\right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{dx\, x^{1/2}}{\frac{e^x}{z} - 1} \qquad (0)$$

Se per una data densità N/V del gas diminuisce la sua temperatura, la fugacità z aumenterà. Tuttavia z può assumere al massimo il valore $z=1$, corrispondente a $\mu=0$. Questo sembra significare che, paradossalmente, la temperatura non può scendere al disotto del valore T_0 espresso dalla relazione:

$$\frac{N}{V} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} g_s \left(\frac{2\pi m \tau_0}{h^2}\right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{dx\, x^{1/2}}{e^x - 1}$$

L'integrale che compare in questa espressione si calcola in modo analogo a quanto discusso nel caso della statistica di Fermi; ossia

$$\boxed{J_n = \int_0^\infty \frac{dx\, x^{n-1}}{e^x - 1}} = \int_0^\infty dx\, x^{n-1} e^{-x} \sum_{k=0}^\infty e^{-kx} =$$

$$= \sum_{k=0}^{\infty} \int_0^{\infty} dx\, x^{m-1} e^{-(k+1)x} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{(k+1)^m} \int_0^{\infty} ds\, s^{m-1} e^{-s} =$$

$$= \Gamma(m) \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^m} = \boxed{\Gamma(m)\,\zeta(m)}$$

Dunque

$$J_{3/2} = \int_0^{\infty} \frac{dx\, x^{1/2}}{e^x - 1} = \Gamma\left(\tfrac{3}{2}\right)\zeta\left(\tfrac{3}{2}\right) = \frac{\sqrt{\pi}}{2}\,\zeta\left(\tfrac{3}{2}\right)$$

e la temperatura T_0 soddisfa:

$$\boxed{\frac{N}{V} = g_s \left(\frac{2\pi m T_0}{h^2}\right)^{3/2} \zeta(3/2)} \quad (00) \quad \boxed{\zeta(3/2) \simeq 2.612}$$

ossia

$$\boxed{T_0 = \frac{h^2}{2\pi m} \left(\frac{1}{g_s\,\zeta(3/2)} \frac{N}{V}\right)^{2/3}}$$

Per temperature $T < T_0$, l'equazione (0) non ammette soluzioni con $z \leq 1$.

- Questa apparente contraddizione è dovuta al fatto che, nelle date condizioni, <u>il passaggio dalla somma sugli stati quantistici all'integrale sulla energia è illegittimo</u>. Infatti, in questo passaggio, il primo termine della somma, corrispondente ad $\varepsilon_k = 0$ si moltiplica per $\sqrt{\varepsilon} = 0$, scomparendo cioè dalla somma. Ma al diminuire della temperatura dalla temperatura le particelle

devono accumularsi proprio in questo stato corrispondente all'energia minima, finchè non vi si troveranno tutte quante per $T=0$.
Matematicamente questo fatto si manifesta come segue: passando al limite $z \to 1$ (ossia $\mu \to 0$) nella somma

$$N = \sum_k \bar{n}_k = \sum_k \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_k - \mu}{\tau}} - 1}$$

tutti i termini della serie, tranne il primo, tendono ad un limite finito, mentre il primo termine

$$\boxed{\bar{n}_0 = \frac{1}{e^{-\mu/\tau} - 1} = \frac{z}{1-z}}$$

tende all'infinito. Facendo tendere z non ad uno ma ad un certo valore prossimo ad uno, si può dare ad $\bar{n}_0$ il valore richiesto. Ad esempio, allo zero assoluto tutte le particelle si troveranno nello stato fondamentale:

$$\boxed{\lim_{\tau \to 0} \bar{n}_0 = N}$$

Questo implica:

$$\frac{z}{1-z} = N \to z = N(1-z) \to z(N+1) = N \to$$

$$\to z = \frac{N}{N+1}$$

da cui

$$\boxed{z \xrightarrow{\tau \to 0} 1 - \frac{1}{N+1}}$$

o equivalentemente

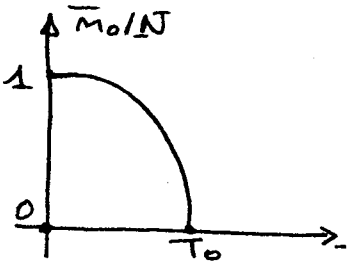
$$\boxed{\mu \xrightarrow{\tau \to 0} \tau \ln\left(1 - \frac{1}{N+1}\right) \simeq -\tau/N}$$

- Quindi, in realtà, per $T < T_0$ le cose stanno nel seguente modo. Le particelle con energia $\varepsilon > 0$ sono distribuite secondo la formula (0) con $z = 1$

$$\boxed{N_{\varepsilon>0} = g_s V \left(\frac{2\pi m \tau}{h^2}\right)^{3/2} \zeta(3/2) = N \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2}}$$

le restanti

$$\boxed{\bar{m}_0 = N\left[1 - \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2}\right]}$$



particelle si trovano nello stato fondamentale. Questo significa che, nel limite termodinamico ($N \to \infty$, $V \to \infty$, $N/V = cost$), al di sotto della temperatura T_0, una frazione finita di particelle si trova nello stato fondamentale, mentre le altre particelle si distribuiscono "finemente" sui livelli eccitati (ossia nessun singolo livello eccitato è occupato da una frazione finita di tutte le particelle). Viceversa, per $T > T_0$, tutte le particelle si distribuiscono finemente su tutti i livelli.

- Il fenomeno che si osserva al di sotto della temperatura T_0 è noto come condensazione di Bose-Einstein

e la temperatura critica T_0 è anche detta temperatura di condensazione. È ovvio che si tratta di una condensazione nello spazio degli impulsi. Tuttavia, le sue manifestazioni termodinamiche sono quelle di una transizione di fase del primo ordine. Esaminando solamente l'equazione di stato, non si nota nessuna differenza tra la condensazione di Bose-Einstein e una normale condensazione gas-liquido. Se le particelle del gas di Bose ideale sono poste in un campo gravitazionale, allora nella regione di condensazione le due fasi risulteranno spazialmente separate, proprio come in una condensazione gas-liquido. Il condensato che ha volume specifico nullo (densità infinita) sta in basso.

- L'energia del gas di Bose è determinata, ovviamente solo dalle particelle aventi $\varepsilon > 0$. Pertanto

$$\boxed{E = g_s \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty \frac{d\varepsilon\, \varepsilon^{3/2}}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{\tau}} - 1}}$$

Per $T < T_0$ si deve porre in questa espressione $z = e^{\mu/\tau} = 1$, e si trova:

$$E = g_s \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty \frac{d\varepsilon\, \varepsilon^{3/2}}{e^{\varepsilon/\tau} - 1} =$$

$$= g_s \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \tau^{5/2} J_{5/2} =$$

$$= g_s \frac{2}{\sqrt{\pi}} V \left(\frac{2\pi m \tau}{h^2}\right)^{3/2} \tau\, \Gamma\left(\tfrac{5}{2}\right) \zeta\left(\tfrac{5}{2}\right) =$$

$$= \frac{3}{2} g_s V \left(\frac{2\pi m \tau}{h^2}\right)^{3/2} \tau\, \zeta\left(\tfrac{5}{2}\right)$$

o, in termini del numero N di particelle, dato

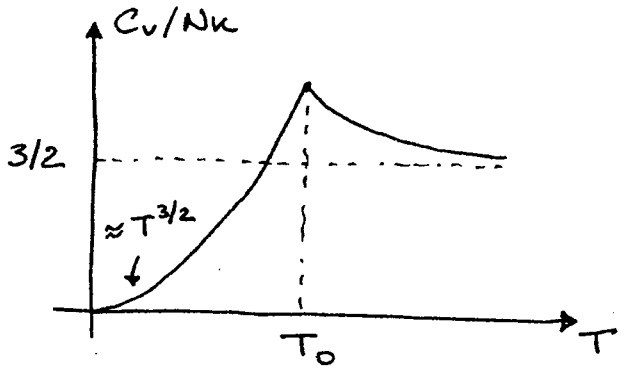
dalla (00):

$$\boxed{E = \frac{3}{2}\frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)} N \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2} T} \qquad (\bullet) \quad \boxed{\zeta(5/2) = 1.342\ldots}$$

- Di qui il <u>calore specifico</u> a volume costante:

$$\boxed{C_V = \frac{15}{4}\frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)} Nk\left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2} = \frac{5}{2}\frac{E}{T}}$$

Dunque il calore specifico per un gas di Bose degenere dipende dalla potenza 3/2 della temperatura, e si annulla allo zero assoluto, in accordo con la terza legge della termodinamica.
È possibile mostrare che il calore specifico è continuo nel punto $T = T_0$, ma la sua derivata rispetto alla temperatura subisce in questo punto uno sbalzo.
L'andamento del calore specifico, in funzione della temperatura, è rappresentato in figura:



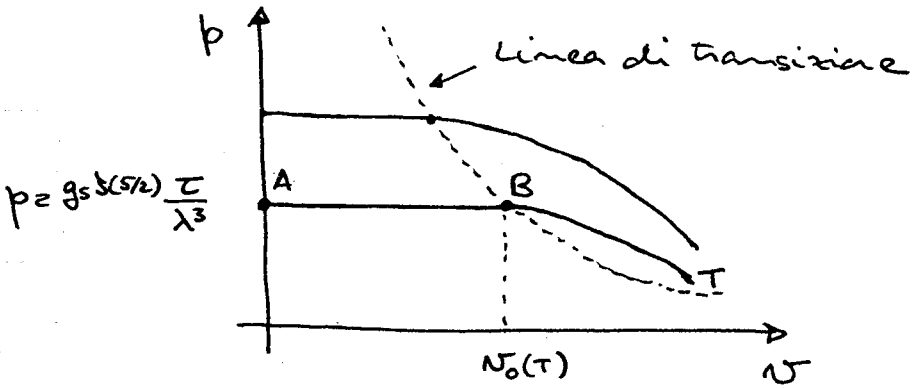
- La <u>pressione</u> del gas, alle basse temperature, può essere calcolata dalla relazione generale

$$pV = \frac{2}{3}E$$

Si ottiene allora:

$$\boxed{p = \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)} \frac{N}{V} \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2} T = g_s \zeta(5/2) \left(\frac{2\pi m T}{h^2}\right)^{3/2} T} \quad (000)$$

Dunque, per $T<T_0$, la pressione è proporzionale a $T^{5/2}$ e non dipende dal volume. Ciò è conseguenza naturale del fatto che le particelle allo stato con $\varepsilon=0$, non avendo impulso, non danno nessun contributo alla pressione. Le isoterme sono rappresentate in figura:



Nella parte orizzontale delle isoterme, ossia, per una data temperatura, al disotto del volume critico v_0, il sistema è una miscela delle due fasi, una composta di particelle nello stato fondamentale (condensato) e l'altra di particelle negli stati eccitati (gas). Le due fasi corrispondono ai punti segnati con A e B in figura. Quando le due fasi coesistono, la fase gassosa ha volume specifico v_0, che può essere determinato per ogni data temperatura dall'equazione (00):

$$\boxed{v_0(T) = \frac{\lambda^3}{g_s \zeta(3/2)} = \frac{1}{g_s \zeta(3/2)} \left(\frac{h^2}{2\pi m T}\right)^{3/2}}$$

La fase condensata ha invece volume specifico zero.

- La pressione $p(T)$, definita dall'eq. (000), rappresenta la <u>tensione di vapore</u>. Differenziando questa

equazione si ottiene:

$$\boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{5}{2} k g_s \zeta(5/2) \left(\frac{2\pi m T}{h^2}\right)^{3/2} = \frac{1}{T v_0(T)} \left[\frac{5}{2} \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)} kT\right]}$$

Questa equazione è l'equazione di Clapeyron

$$\boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{q}{T\Delta v}}$$

dove $\Delta v = v_0$ rappresenta la differenza di volumi specifici delle due fasi, e

$$\boxed{q = \frac{5}{2} \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)} kT}$$

è il calore latente di transizione. La transizione di Bose-Einstein è dunque una transizione di fase del primo ordine: le derivate prime dei potenziali termodinamici sono discontinue

$$\left(\frac{\partial(g_2 - g_1)}{\partial p}\right)_T = \Delta v \neq 0$$

$$\left(\frac{\partial(g_2 - g_1)}{\partial T}\right)_p = -\Delta s \neq 0$$

la transizione è governata dall'equazione di Clapeyron con un calore latente $q = T\Delta s$, e le isoterme hanno un tratto orizzontale.

- L'entropia del gas di Bose degenere può essere calcolata semplicemente osservando che, poiché il potenziale chimico è nullo si ha:

$$\Omega = F - \mu N = F = E - TS$$

D'altra parte $\Omega = -pV = -\frac{2}{3}E$, da cui si ottiene

$$TS = E - \Omega = E + \frac{2}{3}E = \frac{5}{3}E$$

ossia, utilizzando la (•):

$$\boxed{S = \frac{5}{2}\frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)} NK \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2}}$$

per $T < T_0$. Pertanto $S = 0$ a temperatura nulla, in accordo con la terza legge della termodinamica. Questo significa che <u>la fase condensata</u>, che è quella che si ha per $T = 0$ <u>non ha entropia</u>. Il gas in questa fase occupa un solo stato quantistico. Viceversa, nella fase gassosa che si ha per $T = T_0$, l'entropia per particella è

$$\boxed{s = \frac{S(T_0)}{N} = \frac{5}{2}\frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)} K}$$

Ritroviamo che, effettivamente, il calore latente di transizione è

$$\boxed{q = T\Delta s = Ts}$$

in accordo con l'interpretazione della transizione di fase come transizione del primo ordine.

- La sola sostanza conosciuta che, a pressione atmosferica non solidifica fino alle più basse temperature osservate e, presumibilmente, fino allo zero assoluto è l'elio. In particolare lo <u>He^4</u> è un sistema di

bosoni, e alla temperatura di 2.18°K manifesta una transizione di fase, detta transizione λ. È naturale supporre che questa transizione, sebbene del secondo ordine, sia la condensazione di Bose-Einstein modificata dalle interazioni molecolari. La transizione, infatti non avviene nell'He^3, i cui atomi obbediscono alla statistica di Fermi. Inoltre, trattando l'He^4 come un gas perfetto, si trova per la temperatura di condensazione il valore $T_0 = 3.14°K$, che è dello stesso ordine di grandezza della temperatura critica osservata nella transizione λ.

- La condensazione di Bose-Einstein è stata osservata sperimentalmente per la prima volta nel 1995 da due gruppi di Boulder in Colorado e del MIT. A tale scopo sono stati utilizzati atomi di rubidio e di sodio, raffreddati fino a temperature dell'ordine del microkelvin e confinati con potenti campi magnetici (il confinamento è necessario per isolare termicamente il gas dall'ambiente esterno; a queste temperature gli atomi verrebbero assorbiti da qualunque superficie solida). Le osservazioni sperimentali, in particolare del rapporto n_0/N come funzione della temperatura risultano in buon accordo con le previsioni teoriche.

SPETTRO DEL CORPO NERO E FORMULA DI PLANCK (LL63, H12, K22)

- Consideriamo le proprietà della radiazione elettromagnetica in equilibrio termico in un volume V alla temperatura T. Questo sistema è noto come <u>cavità di corpo nero</u>

- Sperimentalmente, il sistema può essere realizzato praticando una cavità in un materiale qualunque, svuotandola completamente, e quindi riscaldando il materiale alla temperatura data. Gli atomi delle pareti della cavità emettono ed assorbono continuamente radiazione elettromagnetica. All'equilibrio, nella cavità, non vi sarà niente altro che una certa quantità di radiazione.

- Si può considerare il corpo nero come un <u>gas composto di fotoni</u>. La linearità delle equazioni dell'elettrodinamica riflette il fatto che i fotoni non interagiscono tra loro (principio di sovrapposizione del campo elettromagnetico). Se anche l'interazione tra il gas e la materia è sufficientemente debole (cosa che risulta verificata per tutto lo spettro tranne che per le frequenze vicine alle righe di assorbimento della materia) allora il gas di fotoni può essere considerato un <u>gas perfetto</u>. È da tener presente, d'altra parte, che la presenza di una pur piccola quantità di materia è in generale indispensabile perché l'equilibrio termico possa stabilirsi nella radiazione.

- I fotoni sono <u>particelle di massa nulla e spin 1</u>. Il gas di fotoni è quindi regolato dalla <u>statistica di Bose</u>. L'assenza di massa implica che nel vuoto i fotoni si muovano sempre alla velocità della luce e che il loro spin ha due sole orientazioni indipendenti parallelo ed antiparallelo all'impulso.

- L'esistenza di 2 stati di spin, in luogo dei 3 stati possibili per una particella di spin 1 con massa ($g_s = 2S+1$), può essere spiegata con il seguente argomento relativistico. Una particella che si muove alla velocità della luce deve apparire la stessa in qualsiasi sistema di riferimento in moto uniforme. In queste condizioni, le sole orientazioni del vettore di spin che formano un'angolo invariante rispetto alla direzione di propagazione, sono le orientazioni parallela ed antiparallela alla direzione di propagazione.

- L'<u>impulso e l'energia di un fotone</u> sono legati al vettore d'onda $\vec{k}$ e alla frequenza ω della radiazione dalle relazioni

$$\boxed{\begin{aligned} \vec{p} &= \hbar\vec{k} \\ \varepsilon &= \hbar\omega = \hbar c k \end{aligned}}$$

Si verifica immediatamente che $\varepsilon = cp$, come predetto dalla teoria della relatività per

- Il meccanismo che garantisce l'equilibrio, nella cavità di corpo nero, consiste nell'assorbimento e nell'emissione di fotoni da parte della materia. Questo dà al gas di fotoni una particolarità specifica essenziale: in esso il numero N di particelle è una grandezza variabile e non una costante assegnata come nel gas ordinario. In altri termini, <u>il numero totale di fotoni non è una quantità conservata</u>, e deve essere determinato dalla condizione di equilibrio termico. Richiedendo che l'energia libera del gas sia minima, per T e V dati, otteniamo come una delle condizioni necessarie

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right) = 0$$

Ma poiché $(\partial F/\partial N)_{T,V} = \mu$, troviamo che il potenziale chimico del gas di fotoni è uguale a zero:

$$\boxed{\mu = 0}$$

- La distribuzione dei fotoni nei diversi stati quantistici con determinati valori dell'impulso $\hbar\vec{k}$ ed energie $\varepsilon = \hbar\omega = \hbar c k$, e con determinate polarizzazioni, è data quindi dalla distribuzione di Bose-Einstein con $\mu = 0$:

$$\boxed{\bar{n}_{\vec{k},s} = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{\tau}} - 1}} \qquad (\omega = ck)$$

Questa è la cosiddetta distribuzione di Planck.

- Assumendo il volume sufficientemente grande, possiamo sostituire, nel solito modo, la somma discreta sugli stati quantistici con un integrale sullo spazio delle fasi e, in definitiva, sulle frequenze ω:

$$\sum_{\vec{k},s} \to \overset{2}{g_s} \int \frac{d^3p\, d^3q}{(2\pi\hbar)^3} = 2\,\frac{V\,4\pi}{(2\pi\hbar)^3} \int dp\, p^2 \overset{p=\hbar k}{=}$$

$$= \frac{8\pi V}{8\pi^3\hbar^3}\,\hbar^3 \int dk\, k^2 \overset{\omega = ck}{=} \frac{V}{\pi^2 c^3} \int d\omega\, \omega^2 \qquad (0)$$

- Il numero di fotoni del gas si ottiene allora moltiplicando la precedente espressione per la distribuzione di Planck:

$$\boxed{N = \sum_{\vec{k},s} \bar{n}_{\vec{k}} = \frac{V}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty \frac{d\omega\, \omega^2}{e^{\frac{\hbar\omega}{\tau}} - 1}} \qquad (00)$$

• L'energia totale del gas è

$$\boxed{E = \sum_{\vec{k},s} \bar{n}_{\vec{k},s}\, \varepsilon_{\vec{k}} = \sum_{\vec{k},s} \bar{n}_{\vec{k},s}\, \hbar\omega_k = V \int_0^\infty d\omega\, u(\omega,T)} \qquad (000)$$

dove

$$\boxed{u(\omega,T) = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\hbar\omega/\tau} - 1}}$$

Questa formula, che dà la distribuzione spettrale della densità di energia del corpo nero, è detta formula di Planck.

• Per piccole frequenze, o alte temperature, $\hbar\omega \ll kT$, la formula di Planck dà

$$\boxed{u(\omega,T) \simeq \frac{\omega^2 \tau}{\pi^2 c^3}}$$

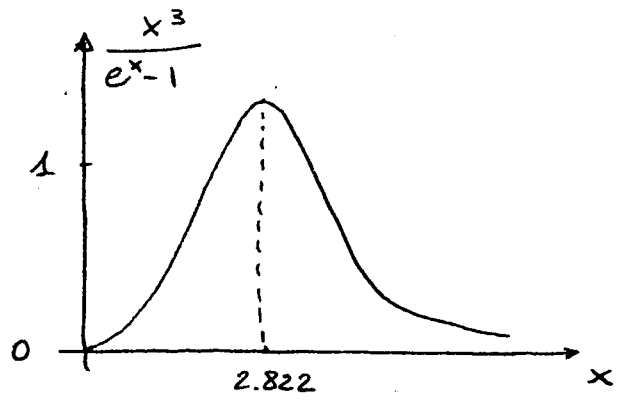
detta formula di Rayleigh-Jeans. Questa formula non contiene la costante quantistica $\hbar$ e può essere ottenuta moltiplicando il numero di oscillazioni proprie (o) per τ; in questo senso essa corrisponde alla statistica classica, in cui ad ogni grado di libertà oscillatorio deve corrispondere l'energia τ (teorema di equipartizione dell'energia).

• Nel limite opposto di alte frequenze o basse temperature, $\hbar\omega \gg kT$, la formula di Planck dà

$$\boxed{u(\omega,T) \simeq \frac{\hbar}{\pi^2 c^3}\, \omega^3 e^{-\hbar\omega/\tau}}$$

detta formula di Wien

- Il grafico della funzione $x^3/(e^x-1)$, corrispondente alla formula di Planck, è



Pertanto, per una data temperatura, la distribuzione spettrale della densità di energia del corpo nero ha un massimo per la frequenza ω_M data da

$$\boxed{\frac{\hbar\omega_M}{\tau} = 2.822}$$

Al crescere della temperatura, quindi, il punto di massimo della distribuzione si sposta verso le frequenze più alte proporzionalmente alla temperatura T. Questa è la cosiddetta <u>legge dello spostamento</u>.

- L'<u>energia</u> totale del gas di fotoni può essere calcolata esplicitamente integrando l'eq. (000):

$$E = \frac{\hbar V}{\pi^2 c^3}\int_0^\infty \frac{d\omega\,\omega^3}{e^{\hbar\omega/\tau}-1} = \frac{V\tau^4}{\pi^2\hbar^3c^3}\int_0^\infty \frac{dx\,x^3}{e^x-1} =$$

$$= \frac{V\tau^4}{\pi^2\hbar^3c^3}\,\Gamma(4)\,\zeta(4) = \frac{V\tau^4}{\pi^2\hbar^3c^3}\,6\cdot\frac{\pi^4}{90} =$$

$$= \frac{V\pi^2\tau^4}{15\hbar^3c^3}$$

ossia

$$\boxed{\frac{E}{V} = 4\sigma T^4} \quad , \quad \boxed{\sigma = \frac{\pi^2 k^4}{60 \hbar^3 c^3}}$$

dove la costante σ è detta <u>costante di Stefan-Boltzmann</u>. Quindi l'energia totale del corpo nero è proporzionale alla quarta potenza della temperatura (<u>legge di Stefan-Boltzmann</u>).

- Per il <u>calore specifico</u> si ottiene:

$$\boxed{C_V = 16 \sigma V T^3}$$

Il calore specifico non è limitato per $T \to \infty$ perché non c'è limite al numero di fotoni che possono crearsi dentro la cavità. Troviamo infatti che anche il numero totale di fotoni presenti nella cavità cresce con la terza potenza della temperatura. Dall'eq. (00) si ha:

$$N = \frac{V T^3}{\pi^2 \hbar^3 c^3} \int_0^\infty \frac{dx\, x^2}{e^x - 1} = \frac{V T^3}{\pi^2 \hbar^3 c^3} \Gamma(3)\, \zeta(3) =$$

$$= \frac{V T^3}{\pi^2 \hbar^3 c^3} \cdot 2\, \zeta(3) \,.$$

ossia:

$$\boxed{N = \frac{2\zeta(3)}{\pi^2} V \left(\frac{T}{\hbar c}\right)^3} \qquad \boxed{\zeta(3) = 1.202\ldots}$$

- La dipendenza del calore specifico dalla temperatura è diversa anche da quella ottenuta per un gas di Bose di particelle massive nel limite di basse

temperature. In quel caso avevamo ottenuto $C_V \simeq T^{3/2}$. La differenza è dovuta al differente andamento della densità degli stati dell'energia, che a sua volta segue dalla differente relazione tra energia ed impulso: $\varepsilon = p^2/2m$ per particelle massive non relativistiche, ed $\varepsilon = cp$ per i fotoni di massa nulla.

- Osserviamo infine che per il gas di fotoni, pur obbedendo questi alla statistica di Bose, non si osserva il fenomeno della condensazione di Bose-Einstein. La ragione di ciò è che il numero totale di particelle del gas non è conservato. Alle basse temperature i fotoni non condensano nello stato di minima energia, ma piuttosto il loro numero decresce, in maniera proporzionale alla terza potenza della temperatura.

- Un importante fenomeno in cui è stata riscontrata la distribuzione spettrale predetta dalla formula di Planck, è la radiazione cosmica di fondo. Nei primi istanti di vita dell'universo una significativa quantità di radiazione elettromagnetica era in interazione con la materia. L'espansione dell'universo ha portato al raffreddamento della radiazione e della materia in esso contenute e, quando è stata raggiunta una temperatura di circa 3000°K, la radiazione ha cessato di interagire significativamente con la materia, perché gli elettroni liberi si sono combinati con i nuclei per costituire gli atomi. Da quell'istante in poi l'universo è diventato trasparente alla radiazione, e la temperatura di quest'ultima ha cominciato a decrescere linearmente con le dimensioni dell'universo che la contiene. La radiazione residua oggi presente è stata studiata in grande dettaglio dal satellite COBE (Cosmic Background Explorer) della NASA. Lo spettro risulta

essere un perfetto accordo con lo spettro di corpo nero corrispondente ad una temperatura attuale di circa 2.735 °K. La radiazione cosmica di fondo conferma lo scenario del Big Bang e fornisce importanti informazioni sull'espansione dell'universo, così come sulle condizioni esistenti al tempo di disaccoppiamento tra radiazione e materia.

CALORI SPECIFICI DEI SOLIDI: TEORIA DI DEBYE

(H 12.2, LL 64, 65, 66)

- I solidi sono un altro oggetto cui si possono applicare con successo i metodi statistici per il calcolo delle grandezze termodinamiche
- La caratteristica dei solidi è che i loro atomi compiono solo delle piccole oscillazioni in prossimità di certe posizioni di equilibrio, che sono i nodi del reticolo cristallino
- Perché un corpo sia solido, la sua temperatura deve essere piccola in ogni caso rispetto all'energia di interazione tra gli atomi, che vincola questi alle loro posizioni di equilibrio. Alle temperature più alte, dove gli effetti di forze anarmoniche diventano rilevanti, i solidi fondono o si decompongono. Conseguentemente, le oscillazioni degli atomi del solido attorno alla loro posizione di equilibrio sono sempre piccole.
- Considerando i solidi, qui, trascureremo completamente i gradi di libertà "interni" (elettronici) degli atomi. Pertanto, se questi gradi di libertà sono essenziali (come può essere, ad esempio, nei metalli) tutte le formule che seguono si riferiranno solo a quella parte delle grandezze termodinamiche del solido che è legata alle oscillazioni degli atomi, detta parte reticolare. Per ottenere i valori totali di queste grandezze si deve aggiungere alla parte reticolare la parte elettronica.
- Indichiamo con N il numero totale di atomi del solido. Del numero totale $3N$ di gradi di libertà, 3 corrispondono al moto di traslazione e 3 al moto di rotazione del corpo. Pertanto il numero di gradi di libertà vibrazionali è $3N-6$; ma essendo $3N$ una quantità molto grande, si può trascurare il

numero 6 e ritenere il numero di gradi di libertà vibrazionali pari semplicemente a $3N$.

- Dal punto di vista meccanico, un sistema con $3N$ gradi di libertà vibrazionali si può considerare come un insieme di $3N$ oscillatori indipendenti, ciascuno dei quali corrisponde ad un'oscillazione normale (teorema delle piccole oscillazioni) (LL, Meccanica, 23). Le corrispondenti frequenze

$$\boxed{\omega_1, \omega_2, \ldots, \omega_{3N}}$$

sono dette frequenze caratteristiche del sistema, ed il loro valore dipende dalla natura del reticolo.

- Secondo la meccanica quantistica, i livelli di energia di ciascun oscillatore di frequenza ω_α sono della forma

$$\boxed{E_\alpha = n_\alpha \hbar \omega_\alpha} \qquad \boxed{n_\alpha = 0, 1, 2, \ldots}$$

dove conveniamo di misurare l'energia a partire dal livello più basso. Lo stato quantistico del cristallo risulta allora completamente determinato assegnando i valori dei numeri di eccitazione n_α ($\alpha = 1, \ldots, 3N$).

- La funzione di partizione del solido è pertanto:

$$Z = \sum_{\text{stati}} e^{-\beta E_s} = \sum_{\{n_\alpha\}} e^{-\beta \sum_{\alpha=1}^{3N} n_\alpha \hbar \omega_\alpha} =$$

$$= \sum_{\{n_\alpha\}} \prod_{\alpha=1}^{3N} e^{-\beta n_\alpha \hbar \omega_\alpha} = \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \ldots \sum_{n_{3N}=0}^{\infty} \prod_{\alpha=1}^{3N} e^{-\beta n_\alpha \hbar \omega_\alpha} =$$

$$= \prod_{\alpha=1}^{3N} \left(\sum_{n_\alpha=0}^{\infty} e^{-\beta n_\alpha \hbar \omega_\alpha} \right)$$

ossia

$$\boxed{Z = \prod_{\alpha=1}^{3N} \left(1 - e^{-\beta\hbar\omega_\alpha}\right)^{-1}}$$

- Dal punto di vista della meccanica statistica, dunque, un solido è equivalente completamente ad un gas di particelle non interagenti, detti <u>fononi</u>, i cui livelli di energia sono discreti e possono assumere i valori

$$\boxed{\varepsilon_\alpha = \hbar\omega_\alpha}$$

I numeri di eccitazione n_α rappresentano allora il numero di fononi che occupano ciascun livello di energia ε_α e sono pertanto anche detti <u>numeri di occupazione</u>. Poiché non c'è alcun limite sui possibili valori dei numeri di occupazione, i fononi soddisfano la <u>statistica di Bose-Einstein</u>. Inoltre, poiché il numero totale di fononi non si conserva, il gas ha potenziale chimico $\underline{\mu = 0}$.

- Calcoliamo il numero medio di occupazione $\bar{n}_\alpha$, del livello di energia ε_α, in funzione della temperatura:

$$\bar{n}_\alpha = \frac{1}{Z} \sum_{\{n_\alpha\}} n_\alpha e^{-\beta \sum_i n_i \hbar\omega_i} =$$

$$= -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial(\beta\hbar\omega_\alpha)} \sum_{\{n_\alpha\}} e^{-\beta \sum_i n_i \hbar\omega_i} =$$

$$= -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial(\beta\hbar\omega_\alpha)} = -\frac{\partial}{\partial(\beta\hbar\omega_\alpha)} \ln Z =$$

$$= \frac{\partial}{\partial(\beta\hbar\omega_\alpha)} \sum_{i=1}^{3N} \ln\left(1 - e^{-\beta\hbar\omega_i}\right) = \frac{e^{-\beta\hbar\omega_\alpha}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega_\alpha}}$$

ossia:

$$\boxed{\bar{n}_\alpha = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_\alpha} - 1}}$$

Questo risultato è in accordo con la considerazione che i fononi seguono la distribuzione di Bose-Einstein con $\mu = 0$

- Calcoliamo l'<u>energia media</u> del solido

$$E = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_{\alpha=1}^{3N} \ln\left(1 - e^{-\beta\hbar\omega_\alpha}\right) =$$

$$= \sum_\alpha \frac{e^{-\beta\hbar\omega_\alpha}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega_\alpha}} \hbar\omega_\alpha$$

ossia

$$\boxed{E = \sum_{\alpha=1}^{3N} \frac{\hbar\omega_\alpha}{e^{\beta\hbar\omega_\alpha} - 1} = \sum_{\alpha=1}^{3N} \bar{n}_\alpha \hbar\omega_\alpha} \qquad (*)$$

- I risultati sin qui ottenuti sono del tutto generali, e non dipendono dalla natura specifica del reticolo cristallino. Risultati più dettagliati possono essere solo ottenuti assumendo un modello per il solido, che definisca, in particolare, i ~~possibili~~ valori delle frequenze caratteristiche ω_α. Un modello efficace, che risulta ben verificato tanto alle alte quanto alle basse temperature, è il <u>modello di Debye</u> (1912)

- Per un solido alle basse temperature, le oscillazioni rilevanti sono le oscillazioni di bassa frequenza. Queste non sono altro che le <u>onde sonore</u> ordinarie. Per un'onda sonora, la frequenza ω_α è legata al

modulo
il vettore d'onda $\vec{k}$ da una relazione lineare:

$$\boxed{\omega_\alpha = v|\vec{k}|}$$

dove v è la velocità del suono. Debye assunse che questa relazione, valida in realtà solo per le basse frequenze, fosse soddisfatta su tutto lo spettro, e che lo spettro, partendo da $\omega = 0$, si interrompa per una certa frequenza finita $\omega = \omega_D$. La frequenza ω_D è determinata quindi dalla condizione di uguaglianza del numero totale di oscillazioni al valore esatto $3N$.

- Calcoliamo il numero totale di oscillazioni con vettore d'onda compreso nell'intervallo tra $\vec{k}$ e $\vec{k}+d\vec{k}$. Un'onda che si propaga nella direzione x, con vettore d'onda k_x, è descritta dalla funzione $e^{ik_x x}$. Se consideriamo per il solido condizioni al contorno periodiche, allora il vettore d'onda k_x può assumere valori della forma

$$k_x = \frac{2\pi}{L} n \qquad , \qquad n = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$$

dove L è la lunghezza spaziale del solido. Il numero di oscillazioni proprie con vettore d'onda k_x compreso tra k_x e $k_x + dk_x$ è allora:

$$dn = \frac{dk_x}{(2\pi/L)} = \frac{L}{(2\pi)} dk_x$$

Considerando le tre direzioni spaziali del vettore d'onda, ed il fatto che per ciascun'onda di vettore $\vec{k}$ esistono 3 gradi di polarizzazione indipendenti (corrispondenti a 3 possibili orientazioni del versore di polarizzazione $\vec{\varepsilon}$), otteniamo per il <u>numero totale di oscillazioni con vettore d'onda $\vec{k}$ compreso</u>

in modulo tra k e $k+dk$ il valore

$$\boxed{\frac{3V}{(2\pi)^3} d^3k = \frac{3Vk^2dk}{2\pi^2}} \quad (*)$$

- Corrispondentemente, considerando la relazione $\omega = vk$ troviamo che il numero di oscillazioni proprie, con frequenza compresa tra ω ed $\omega + d\omega$ è

$$\boxed{\frac{3V\omega^2 d\omega}{2\pi^2 v^3}}$$

- Calcoliamo allora il valore della frequenza massima ω_D, detta frequenza di Debye, imponendo che il numero totale di oscillazioni proprie compreso tra $\omega = 0$ ed $\omega = \omega_D$ sia pari al valore esatto $3N$:

$$N_{osc} = \frac{3V}{2\pi^2 v^3} \int_0^{\omega_D} \omega^2 d\omega = \frac{V\omega_D^3}{2\pi^2 v^3} = 3N$$

da cui

$$\boxed{\omega_D = \left(\frac{6\pi^2 N}{V}\right)^{1/3} v}$$

- L'energia media del solido, nel modello di Debye si ottiene sostituendo nell'espressione esatta (*) la somma su tutte le frequenze caratteristiche con un integrale sull'intervallo compreso tra 0 ed ω_D

$$E = \sum_\alpha \frac{\hbar\omega_\alpha}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \longrightarrow \frac{3V}{2\pi^2 v^3} \int_0^{\omega_D} d\omega\, \omega^2 \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} =$$

(*) N.B. Avevamo ottenuto lo stesso risultato nel caso dello

$$= \frac{3V}{2\pi^2 v^3} \frac{1}{\beta^4 \hbar^3} \int_0^{\beta\hbar\omega_D} dz \frac{z^3}{e^z - 1} =$$

$$= \frac{3V\tau}{2\pi^2 v^3} \frac{1}{(\beta\hbar\omega_D)^3} \frac{6\pi^2 v^3 N}{V} \int_0^{\beta\hbar\omega_D} \frac{dz\, z^3}{e^z - 1} =$$

$$= 9N\tau \frac{1}{(\beta\hbar\omega_D)^3} \int_0^{\beta\hbar\omega_D} \frac{dz\, z^3}{e^z - 1}$$

Se definiamo la <u>funzione di Debye</u> $D(x)$ come

$$\boxed{D(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{dz\, z^3}{e^z - 1}}$$

ed introduciamo la <u>temperatura di Debye</u> T_D come

$$\boxed{kT_D = \tau_D = \hbar\omega_D = \hbar \left(\frac{6\pi N}{V}\right)^{1/3} v}$$

otteniamo per l'energia l'espressione:

$$\boxed{E = 3N\tau\, D\left(\frac{\tau_D}{\tau}\right)}$$

- È utile considerare l'espressione dell'energia del solido nei <u>casi limiti di alte e basse temperature</u>, rispetto alla temperatura di Debye. Nel limite di basse temperature, <u>$\tau \ll \tau_D$</u> la funzione di Debye può essere approssimata come

$$D\left(\frac{\tau_D}{\tau}\right) = \frac{3\tau^3}{\tau_D^3} \int_0^{\tau_D/\tau} \frac{dz\, z^3}{e^z - 1} \overset{\tau \ll \tau_D}{\simeq} 3\left(\frac{\tau}{\tau_D}\right)^3 \int_0^\infty \frac{dz\, z^3}{e^z - 1} =$$

$$= 3\left(\frac{\tau}{\tau_D}\right)^3 \Gamma(4)\zeta(4) = 3\left(\frac{\tau}{\tau_D}\right)^3 \cdot 6\,\frac{\pi^4}{90} = \frac{\pi^4}{5}\left(\frac{\tau}{\tau_D}\right)^3$$

Dunque:

$$\boxed{E \simeq \frac{3\pi^4}{5} N \left(\frac{\tau}{\tau_D}\right)^3 \tau} \qquad \underline{\underline{\tau \ll \tau_D}}$$

Nel limite opposto di alte temperature si ha invece

$$D\left(\frac{\tau_D}{\tau}\right) = 3\left(\frac{\tau}{\tau_D}\right)^3 \int_0^{\tau_D/\tau} \frac{dz\, z^3}{e^z - 1} \overset{\tau \gg \tau_D}{\simeq} 3\left(\frac{\tau}{\tau_D}\right)^3 \int_0^{\tau_D/\tau} \frac{dz\, z^3}{z(1+\dots)} \simeq 1$$

da cui:

$$\boxed{E \simeq 3N\tau} \qquad \underline{\underline{\tau \gg \tau_D}}$$

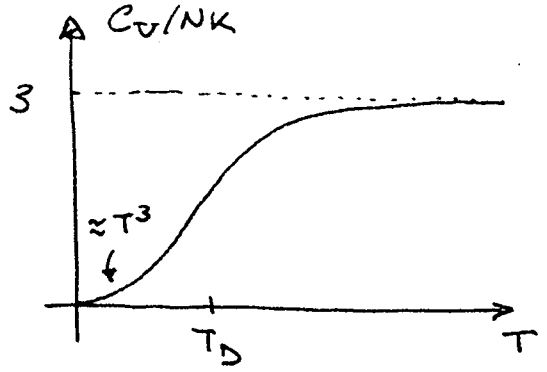
- Il <u>calore specifico</u> è dato da:

$$\boxed{C_V = 3NK\, D\left(\frac{\tau_D}{\tau}\right) - 3NK\,\frac{\tau_D}{\tau}\, D'\left(\frac{\tau_D}{\tau}\right)}$$

e nei due limiti di alte e basse temperature si trova:

$$\boxed{\begin{aligned} C_V &\simeq \frac{12\pi^4}{5} NK \left(\frac{\tau}{\tau_D}\right)^3, \qquad \tau \ll \tau_D \\ C_V &\simeq 3NK, \qquad \tau \gg \tau_D \end{aligned}}$$

- L'andamento del calore specifico, in funzione della temperatura, è mostrato in figura:



Alle basse temperature il calore specifico si annulla come T^3, verificando in tal modo la terza legge della termodinamica. Quando la temperatura è molto maggiore della temperatura di Debye, il reticolo si comporta classicamente ed il calore specifico è in accordo con il valore predetto dal teorema di equipartizione dell'energia, $C_V \simeq 3NK$. Questo risultato è noto come <u>legge di Dulong-Petit</u>. Per gran parte dei solidi la temperatura di Debye è dell'ordine di 200°K, e la legge di Dulong-Petit risulta valida anche a temperatura ambiente.