

TORTUGA  
Publisher

# Meccanica Statistica

*Maggio 2002*

Appunti dal corso di Enore Guadagnini

**Alberto Maggi**

[219,915]

55 via Lopez, 57010 Guasticce (LI)

0586 984 980



# Sommario

<b>I</b>	<b>Termodinamica</b> .....	7
<b>I.1</b>	<b>Temperatura e primo principio</b> .....	7
I.1.1	Introduzione .....	7
I.1.2	Equilibrio termodinamico e temperatura .....	7
I.1.3	Trasformazioni termodinamiche e lavoro .....	8
I.1.4	Energia interna .....	10
<b>I.2</b>	<b>Entropia e secondo principio</b> .....	13
I.2.1	Il ciclo di Carnot e il secondo principio .....	13
I.2.2	L'entropia .....	16
<b>I.3</b>	<b>Potenziali termodinamici</b> .....	19
I.3.1	Sistema isolato: entropia .....	19
I.3.2	Sistema a pressione costante: entalpia .....	21
I.3.3	Sistema monoterme meccanicamente isolato: energia libera .....	21
I.3.4	Sistema monoterme a pressione costante: il potenziale di Gibbs .....	22
I.3.5	Granpotenziale .....	23
I.3.6	Sviluppo del viriale .....	25
I.3.7	Teorema delle piccole correzioni .....	26
<b>I.4</b>	<b>Entropia e stabilità della materia</b> .....	26
I.4.1	L'equazione fondamentale della termodinamica .....	26
I.4.2	Entropia di mescolamento .....	27
I.4.3	Il paradosso di Gibbs .....	28
I.4.4	Il terzo principio della termodinamica .....	29
I.4.5	Fluttuazioni termiche .....	30
I.4.6	Diseguaglianze termodinamiche .....	32
<b>I.5</b>	<b>Fasi termodinamiche</b> .....	34
I.5.1	Analisi qualitativa delle transizioni di fase .....	34
I.5.2	Equazione di Clapeyron .....	35
I.5.3	Gas soprassaturo .....	36

I.5.4	Equazione di stato di van der Waals .....	36
I.5.5	Gas di van der Waals .....	37
I.5.6	Miscela binaria .....	39
<b>II</b>	<b>Fisica cinetica</b> .....	<b>43</b>
<b>II.1</b>	<b>L'equazione del trasporto di Boltzmann</b> .....	<b>43</b>
II.1.1	Funzioni di distribuzione .....	43
II.1.2	Equazione del trasporto .....	44
II.1.3	Il teorema $H$ di Boltzmann .....	47
II.1.4	Distribuzione all'equilibrio .....	48
II.1.5	Distribuzione di Maxwell-Boltzmann .....	48
II.1.6	Gas perfetto monoatomico .....	49
<b>II.2</b>	<b>Fenomeni di trasporto</b> .....	<b>52</b>
II.2.1	Leggi di conservazione .....	52
II.2.2	Limite idrodinamico .....	55
II.2.3	Fluido perfetto .....	56
II.2.4	Fluido viscoso .....	60
<b>III</b>	<b>Meccanica statistica classica</b> .....	<b>65</b>
<b>III.1</b>	<b>Introduzione</b> .....	<b>65</b>
<b>III.2</b>	<b>Statistica e spazio delle fasi</b> .....	<b>67</b>
III.2.1	Spazio delle fasi .....	67
III.2.2	Il teorema di Liouville .....	68
III.2.3	Peso statistico .....	70
III.2.4	Funzione di distribuzione e spazio delle fasi .....	71
III.2.5	Peso statistico ed entropia .....	73
III.2.6	Fisica statistica classica .....	76
<b>III.3</b>	<b>Insiemi statistici</b> .....	<b>78</b>
III.3.1	L'insieme microcanonico .....	78
III.3.2	Equipartizione dell'energia .....	80
III.3.3	L'insieme canonico .....	82
III.3.4	Insieme grancanonico .....	86
<b>III.4</b>	<b>Sviluppo in clusters</b> .....	<b>89</b>
III.4.1	Il metodo dello sviluppo in clusters .....	90

III.4.2	Sviluppo in clusters e coefficienti del viriale . . . . .	92
<b>III.5</b>	<b>Transizioni di fase</b> . . . . .	<b>93</b>
III.5.1	Transizioni di fase nel formalismo grancanonico . . . . .	93
III.5.2	I teoremi di Lee e Yang . . . . .	96
<b>IV</b>	<b>Meccanica statistica quantistica</b> . . . . .	<b>99</b>
<b>IV.1</b>	<b>Statistiche quantistiche</b> . . . . .	<b>99</b>
IV.1.1	Insiemi statistici . . . . .	99
IV.1.2	La rappresentazione di Fock . . . . .	100
IV.1.3	Insieme grancanonico per sistemi debolmente interagenti . . . . .	103
IV.1.4	Gas di Bose e gas di Fermi . . . . .	106
IV.1.5	Gas di Fermi . . . . .	110
IV.1.6	Gas di Bose . . . . .	114
<b>IV.2</b>	<b>Fotoni e corpo nero</b> . . . . .	<b>116</b>
IV.2.1	Quantizzazione del campo elettromagnetico . . . . .	116
IV.2.2	Gas di fotoni . . . . .	118
<b>IV.3</b>	<b>Calore specifico dei solidi</b> . . . . .	<b>119</b>
IV.3.1	Teoria di Einstein . . . . .	120
IV.3.2	Teoria di Debye . . . . .	121
	<b>Bibliografia</b> . . . . .	<b>123</b>



# Termodinamica

Il problema fondamentale della meccanica statistica è quello di spiegare le proprietà termodinamiche della materia in termini delle proprietà dinamiche e cinematiche dei suoi costituenti elementari. Cominciamo allora il nostro itinerario richiamando brevemente gli aspetti principali della termodinamica.

## I.1 Temperatura e primo principio

### I.1.1 Introduzione

Un **sistema termodinamico** è un sistema macroscopico formato da qualche numero di Avogadro ( $\mathcal{N} \approx 6.022 \times 10^{23}$ ) di particelle (atomi, molecole, ioni, fotoni, ecc.). In contrasto con l'elevato numero dei loro costituenti elementari, i sistemi termodinamici sono descritti da un numero molto piccolo di variabili, i **parametri termodinamici**. In natura si osserva che i sistemi macroscopici possono esistere in stati di equilibrio (**equilibrio termodinamico**) caratterizzati da valori dei parametri termodinamici costanti nel tempo.

#### Principi della termodinamica

La termodinamica si fonda su quattro principi di natura fenomenologica che discuteremo nel corso di questo capitolo e che cercheremo di interpretare e spiegare nei successivi coi metodi della meccanica statistica.

Prima di procedere oltre elenchiamo i principi detti

- Principio zero** *Due sistemi fisici, che siano in equilibrio termodinamico con un terzo sistema, sono in equilibrio termodinamico tra loro.*
- Primo principio** *L'energia interna di un sistema è una funzione del suo stato termodinamico; per essa vale una legge di conservazione.*
- Secondo principio** *Non è possibile realizzare una trasformazione il cui unico risultato sia una trasformazione in lavoro di calore tratto da una sorgente a temperatura costante.*
- Terzo principio** *Nel limite in cui la temperatura raggiunge lo zero assoluto, l'entropia di un qualunque sistema tende a un valore finito e costante che può (quasi sempre) essere posto eguale a zero.*

### I.1.2 Equilibrio termodinamico e temperatura

#### Alcune definizioni

Come abbiamo detto, un sistema si trova all'equilibrio termodinamico, quando le sue variabili macroscopiche sono costanti nel tempo. Consideriamo due sistemi separati da una parete rigida e fissa che impedisce il trasporto di materia tra i due sistemi. Dal punto di vista termico, la parete può essere isolante o conduttrice. Se la parete è **isolante**, un qualunque cambiamento delle variabili macroscopiche di un sistema non influenza quelle dell'altro; viceversa, se le pareti sono conduttrici, una modifica da una parte, può indurre una modifica dall'altra.

Diciamo che una parete conduttrice consente lo scambio di calore, al contrario di una isolante. Due sistemi sono in **contatto termico** se la parete che li separa è conduttrice. Un sistema si dice **isolato** se è racchiuso da pareti isolanti. Un sistema si dice **chiuso** se è racchiuso da pareti conduttrici e **aperto** se può scambiare sia calore che materia con l'esterno.

**Equilibrio termodinamico** Diciamo che due sistemi  $A$  e  $B$  che si trovino all'equilibrio, sono in **equilibrio termodinamico tra loro**, se permangono nello stato in cui si trovano una volta posti in contatto termico.

A questo punto siamo in grado di formulare e comprendere il

**Principio zero** *Due sistemi fisici, che siano in equilibrio termodinamico con un terzo sistema, sono in equilibrio termodinamico tra loro.*

Come si vede, il principio zero sancisce il fatto che la relazione “essere in equilibrio termodinamico” è una relazione di equivalenza. Questo ci consentirà di definire la temperatura di un oggetto come la sua classe di equivalenza rispetto alla relazione detta. Prima di vedere questo definiamo la temperatura come *quella quantità che si legge sul termometro*.

**Termometro** Chiamiamo **termometro** un sistema termodinamico i cui possibili stati termodinamici sono in corrispondenza biunivoca coi valori che una opportuna variabile macroscopica  $\xi$  può assumere sulla retta reale. Diciamo allora che quando il sistema  $A$  è in equilibrio termodinamico col termometro e la variabile  $\xi$  del termometro assume il valore  $\xi_0$ ,  $A$  ha **temperatura**  $\xi_0$ .

Il principio zero implica allora il seguente

**Teorema I.1** *Due sistemi fisici sono in equilibrio termodinamico tra loro se e solo se hanno la stessa temperatura.*

**Dimostrazione** Se  $A$  e  $B$  hanno la stessa temperatura  $\xi_0$ , essi si trovano entrambi in equilibrio termodinamico con il termometro nello stato individuato da  $\xi = \xi_0$ , perciò, per il principio zero, si trovano in equilibrio termodinamico tra loro.

Consideriamo ora il caso in cui  $A$  e  $B$  siano in equilibrio termodinamico tra loro. Supponiamo che  $A$  segni la temperatura  $\xi_0$ . Questo significa che  $A$  si trova in equilibrio termodinamico con il termometro nello stato caratterizzato da  $\xi = \xi_0$ . Perciò, ancora per il principio zero, il termometro nello stato  $\xi = \xi_0$ , si deve trovare in equilibrio termodinamico con  $B$ , ossia  $B$  (c.v.d.) deve avere temperatura  $\xi_0$ .

Come anticipato, la temperatura individua le classi di equivalenza della relazione “essere in equilibrio termodinamico”, il fatto che essa sia un numero reale (piuttosto che un vettore, cioè un certo numero di parametri) è un fatto sperimentale legato all'esistenza di un sistema termodinamico i cui stati siano in corrispondenza biunivoca con la retta reale. Torneremo in seguito su questo punto.

### I.1.3 Trasformazioni termodinamiche e lavoro

**Equazione di stato** Generalmente un sistema termodinamico ammette un numero molto piccolo di parametri termodinamici, cioè di variabili che ne fissano lo stato di equilibrio. Se si pensa ad un gas in un sistema chiuso (talché sia fissata la quantità di gas, per esempio il numero di molecole  $N$ ), sperimentalmente si trova che sono sufficienti alla sua descrizione (naturalmente in uno stato di equilibrio) la **pressione**,  $p$ , il **volume**,  $V$ , e la temperatura,  $T$ . La relazione che lega le variabili termodinamiche agli stati di equilibrio, si dice **equazione di stato**. Nel caso del gas, si tratta di un'equazione del tipo

$$f(p, V, T) = 0,$$

la quale ci dice che, in realtà, fissati due parametri termodinamici il terzo resta fissato (se  $f$  è iniettiva).

**Trasformazioni** Lo stato di un sistema può essere modificato cambiando le condizioni esterne. Il cambiamento di stato in un sistema si dice **trasformazione**.

Se tutti gli stati intermedi attraverso i quali passa il sistema durante una trasformazione sono di **quasi-equilibrio**, ossia differiscono da uno stato di equilibrio per tanto poco quanto si vuole, allora la trasformazione si dice **quasi-statica**.

Se una trasformazione è quasi-statica ed è tale che invertendo l'ordine di modificazione delle condizioni esterne essa viene ripercorsa in senso opposto, allora si dice **reversibile**. Una

trasformazione è reversibile se se ne può invertire l'ordine con una modifica piccola quanto si vuole delle condizioni esterne.

**Reversibilità  
e lentezza**

Spesso si dice che una trasformazione infinitamente lenta è reversibile, la qual cosa è sbagliata. Infatti, ogni trasformazione deve essere infinitamente lenta, per poter essere ritenuta quasi-statica, ma non per questo ogni trasformazione è reversibile. Si consideri, appunto, un gas contenuto in un recipiente la cui parete superiore sia costituita da un pistone scorrevole in senso verticale con attrito. Consideriamo come trasformazione la compressione del gas dal volume  $V_1$  al volume  $V_2$ . Fissato l'asse  $y$  verticale, rivolto verso l'alto, per effettuare la trasformazione, dobbiamo applicare al pistone una forza pari a

$$F_1^y = mg - pS - F_a$$

dove  $m$  è la massa del pistone,  $S$  la sua superficie e  $F_a$  la forza d'attrito. Nella trasformazione inversa la forza necessaria è pari a

$$F_2^y = mg - pS + F_a$$

di modo che per invertire la trasformazione occorre un cambiamento finito nella forza eguale a  $2F_a$ .

**Lavoro in una  
trasformazione**

Nell'esempio di sopra, fluido in una camera sormontata da pistone, trascuriamo per un attimo l'attrito e andiamo a considerare il lavoro fatto dal sistema in una trasformazione termodinamica tra gli stati  $A$  e  $B$ , caratterizzati dai volumi  $V_1$  e  $V_2$ . Poiché la trasformazione passa per stati di equilibrio, istante per istante, è ben definita la pressione, perciò la forza che agisce sul fluido è solo quella di contatto con il pistone. Per il terzo principio, essa è eguale e contraria a quella che il fluido esercita sul pistone, perciò, se  $\mathbf{j}$  è il versore lungo l'asse  $y$  (verticale, verso l'alto), la forza sul gas vale

$$\mathbf{F} = -pS\mathbf{j}$$

Ancora perché la trasformazione è quasi-statica, il fluido riempie, istante per istante, l'intero volume disponibile, di modo che per uno spostamento  $dy\mathbf{j}$  del pistone, si ha un analogo spostamento delle particelle in contatto con il pistone stesso, perciò il **lavoro compiuto sul gas** vale

$$dW^\downarrow = \mathbf{F}dy\mathbf{j} = -pS dy = -p dV,$$

nella trasformazione finita, si ha

$$W^\downarrow = - \int_{V_1}^{V_2} p dV.$$

Se siamo invece interessati al lavoro svolto dal gas sull'esterno, abbiamo che il gas agisce soltanto sul pistone con una forza  $-\mathbf{F}$ , di modo che

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = -W^\downarrow.$$

Talvolta è utile includere il pistone nell'intero sistema termodinamico che si considera. Allora il lavoro sul sistema,  $W^\downarrow$ , è dovuto all'interazione per contatto del pistone con l'ambiente esterno e al peso (interazione pistone-Terra). Se  $\mathbf{T}$  descrive la forza per contatto che l'ambiente esterno esercita sul pistone, abbiamo, per l'equilibrio meccanico del pistone,

$$\mathbf{T} - mg\mathbf{j} + pS\mathbf{j} = 0$$

da cui

$$\begin{aligned} \mathbf{T} - mg\mathbf{j} &= -pS\mathbf{j} \\ dW^\downarrow &= (\mathbf{T} - mg\mathbf{j}) dy\mathbf{j} = -p dV \\ W^\downarrow &= - \int_{V_1}^{V_2} p dV \end{aligned}$$

In questo caso, il lavoro compiuto dal sistema sull'ambiente esterno è

$$dW = -\mathbf{T}dy\mathbf{j} = (-mg + pS) dy$$

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV - mg\Delta y$$

che non coincide con  $-W^\downarrow$  perché la Terra non si muove di  $dy\mathbf{j}$ !

Infine, consideriamo il caso in cui la trasformazione non sia quasi-statica. Adesso le cose si complicano, perché la pressione non è più definita negli stati intermedi. Tuttavia, se supponiamo che il gas occupi sempre tutto il volume a sua disposizione (si pensi a una compressione), allora abbiamo che gli spostamenti cui sono sottoposte le particelle di gas in contatto con il pistone è eguale a quello del pistone e poiché le forze sono eguali e opposte, abbiamo che il lavoro che il gas compie sul pistone è eguale e opposto a quello che il pistone compie sul gas. Poiché tra i due stati iniziali e finali, la variazione di energia cinetica del pistone è nulla, per il teorema delle forze vive, il lavoro compiuto dalla risultante delle forze esterne al pistone sul pistone stesso è nullo. Dunque, se  $W$  è il lavoro che compie il pistone sul gas,  $W = -W^\downarrow$ , e se  $W_{\mathbf{F}}$  è il lavoro che tutte le forze esterne al sistema pistone+gas compiono sul pistone, allora

$$W_{\mathbf{F}} + W = 0$$

perciò

$$-dW = dW^\downarrow = dW_{\mathbf{F}} = \mathbf{F} \cdot d\mathbf{y}\mathbf{j},$$

definita  $p_{\text{est}} = -\mathbf{F} \cdot \mathbf{j}/S$ , abbiamo

$$-W = W^\downarrow = - \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{est}} dV.$$

Noi intenderemo sempre di escludere il pistone dal sistema termodinamico, a meno che non convenga altrimenti e allora sarà esplicitamente detto, sicché  $W = -W^\downarrow$  e, per trasformazioni quasi-statiche, vale

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = -W^\downarrow.$$

Ricordiamo ancora che con  $W$  intendiamo il lavoro fatto dal sistema termodinamico sull'esterno, mentre con  $W^\downarrow$  intendiamo il lavoro fatto dall'esterno sul sistema termodinamico. Trasformazioni in cui  $W = 0$  si dicono **isocore**, trasformazioni a temperatura costante si dicono **isoterme**, trasformazioni a pressione costante si dicono **isobare**.

#### Gas perfetti

Nel limite di basse densità tutti i gas reali presentano un andamento simile che si definisce essere di **gas perfetto** (il quale, in effetti, si presenta quando le interazioni intermolecolari siano trascurabili). Il gas perfetto ammette come equazione di stato l'equazione di Mandeleev-Clapeyron,

$$pV = nRT$$

dove  $n$  indica il numero di moli del gas (una mole corrisponde a  $\mathcal{N}$  molecole) e  $R$  è la costante dei gas perfetti e vale  $8.31 \times 10^7 \text{ erg K}^{-1}$ . Si introduce anche la costante di Boltzmann  $k$  talché

$$\begin{aligned} R &= \mathcal{N}k \\ k &= 1.38 \times 10^{-16} \text{ erg K}^{-1} \end{aligned}$$

per cui

$$pV = NkT.$$

Nella trasformazione isoterma  $V_1 \rightarrow V_2$  di un gas perfetto a temperatura  $T$ , il lavoro compiuto dal gas sull'esterno vale

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = NkT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = NkT \log \frac{V_2}{V_1} = NkT \log \frac{p_1}{p_2}.$$

#### I.1.4 Energia interna

##### Definizione dell'energia interna

La simmetria per traslazione temporale implica la conservazione dell'energia. Dato un sistema isolato, per il teorema di König, la sua energia totale è data dalla somma dell'energia di moto

del baricentro (come se questo fosse un punto materiale con massa pari alla massa totale del sistema) e dell'**energia interna**, pari all'energia nel sistema di riferimento del baricentro stesso. Denoteremo con  $U$  l'energia interna del sistema. Nelle situazioni sperimentali della termodinamica essa è l'unica energia che conta, perché il sistema è generalmente considerato con baricentro fermo.

Definita l'energia interna siamo in grado di enunciare e comprendere il

**Primo principio della termodinamica**

*L'energia interna di un sistema è una funzione del suo stato termodinamico; per essa vale una legge di conservazione.*

Durante una trasformazione infinitesima, l'energia interna può variare per effetto del lavoro compiuto dal sistema verso l'esterno (che implica una diminuzione dell'energia interna, pari al lavoro svolto) o per effetto di uno scambio energetico che non appare come lavoro ordinato e che si definisce **calore**. Se  $\delta Q$  è il lavoro non ordinato fornito dall'esterno al sistema, la conservazione dell'energia implica

$$dU = \delta Q - dW.$$

Questa formula dà luogo ad equivoci quando  $W \neq W^\downarrow$ , la sua giusta formulazione in tal caso è, naturalmente,

$$dU = \delta Q + dW^\downarrow.$$

Poiché  $U$  è una funzione di stato, si deduce che  $dU$  è un differenziale esatto nello spazio degli stati del sistema.

Per un sistema i cui parametri siano  $(p, V, T)$  legati da una equazione di stato, abbiamo, scelte come variabili indipendenti

(i)  $(T, V)$ , allora

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

da cui, posto  $dW = pdV$ ,

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV.$$

(ii)  $(T, p)$ , allora

$$\begin{aligned} \delta Q &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T dp + p \left[ \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp \right] = \\ &= \left[ \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \right] dT + \left[ \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T + p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \right] dp. \end{aligned}$$

(iii)  $(V, p)$ , allora

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V dp + \left[ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p + p \right] dV.$$

**Capacità termica**

Per un dato sistema termodinamico il rapporto  $\delta Q/dT$ , calcolato a pressione oppure a volume costante, si definisce **capacità termica** a volume o pressione costante, rispettivamente  $C_V$  o  $C_p$ . Prendendo  $(T, V)$  come variabili indipendenti,

$$C_V(T, V) = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

mentre, considerando come variabili indipendenti  $(T, p)$  otteniamo

$$C_p(T, p) = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p.$$

**Gas perfetto** L'energia interna di un gas perfetto è determinata da due risultati sperimentali molto importanti. Il primo, confermato dal celebre esperimento di Joule (e dimostrabile in forza del secondo principio), afferma che riguardando l'energia interna come funzione delle variabili indipendenti  $(T, V)$ , si ottiene che essa dipende unicamente da  $T$ , cioè

$$U(T, V) = U(T).$$

L'esperimento di Joule mostra come nell'espansione libera adiabatica la temperatura resti costante, poiché in tale trasformazione il lavoro è nullo e, per l'adiabaticità,  $Q = 0$ , si ha  $U(T, V_1) = U(T, V_2)$  per ogni  $V_{1,2}$ .

Il secondo risultato ci dice che per un gas perfetto (cioè per un gas reale a bassa densità) i calori molari,  $C_V$  e  $C_p$ , sono costanti nella temperatura. Perciò, per una mole di gas si ha

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{dU}{dT}$$

da cui

$$U(T) = C_V T + U_0$$

e

$$\delta Q = C_V dT + p dV.$$

Infine, poiché

$$dV = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp$$

con

$$\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{p}, \quad \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -\frac{RT}{p^2} = -\frac{V}{p},$$

si conclude

$$\begin{aligned} \delta Q &= (C_V + R) dT - V dp \\ C_p &= C_V + R. \end{aligned}$$

L'ultima equazione si dice **relazione di Mayer**.

Avremo modo di dimostrare che nel modello classico di gas perfetto (monoatomico)  $C_V = 3R/2$  da cui  $C_p = 5R/2$ .

### Solidi e liquidi incompressibili

Il lavoro su un sistema può portare all'aumento di energia interna per deformazione oppure all'aumento di energia cinetica. Posto nullo quest'ultimo, come sempre è in termodinamica, abbiamo che per i solidi e i liquidi, che sono, approssimativamente, incompressibili, vale

$$dU = \delta Q = nC dT$$

dove  $C$  è la capacità termica del solido (o liquido).

### Trasformazioni adiabatiche

Una trasformazione reversibile per la quale  $Q = 0$ , cioè non vi sia scambio di calore con l'esterno, si dice **adiabatica reversibile**. In una adiabatica  $dU = -dW$ , perciò, per una espansione, l'energia interna del sistema diminuisce. Poiché in un gas perfetto l'energia interna è una funzione monotona crescente della temperatura, si conclude che durante un'espansione adiabatica la temperatura diminuisce.

Per determinare l'equazione di una adiabatica in un gas perfetto, usiamo l'equazione

$$\delta Q = \left( \frac{\partial U}{\partial p} \right)_V dp + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_p + p \right] dV$$

essendo

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial U}{\partial p} \right)_V &= \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_V = nC_V \frac{V}{nR} = \frac{C_V V}{R} \\ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_p &= \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p = nC_V \frac{p}{nR} = \frac{C_V p}{R} \end{aligned}$$

da cui

$$\delta Q = \frac{C_V V}{R} dp + \frac{C_V p}{R} dV + p dV$$

sicché

$$\frac{C_V}{R} \frac{dp}{p} + \left( \frac{C_V + R}{R} \right) \frac{dV}{V} = 0 \implies \frac{dp}{p} = -\frac{C_p}{C_V} \frac{dV}{V}.$$

Introdotta l'indice adiabatico

$$\gamma \equiv \frac{C_p}{C_V}$$

concludiamo

$$\log \frac{p}{p_0} = -\gamma \log \frac{V}{V_0} \implies pV^\gamma = p_0^\gamma V_0^\gamma$$

da cui le adiabatiche sono caratterizzate dalla costanza di  $pV^\gamma$ . Per un gas perfetto monoatomico,  $\gamma = 5/3$ .

## I.2 Entropia e secondo principio

**Irreversibilità e leggi della fisica**

Uno degli aspetti più quotidiani eppure più difficili da capire della termodinamica è l'esistenza di processi irreversibili, cioè di trasformazioni non invarianti sotto inversione temporale. L'aspetto paradossale dell'irreversibilità della termodinamica risiede nel fatto che le leggi microscopiche – che dovrebbero regolare quelle macroscopiche, quindi, la termodinamica – ammettono l'inversione temporale come invarianza. Vedremo come la meccanica statistica (classica o quantistica) riesce a rendere conto di questa strana questione.

In questa sezione studieremo l'entropia che è la quantità termodinamica che *misura* l'irreversibilità di una trasformazione.

### I.2.1 Il ciclo di Carnot e il secondo principio

**Cicli termodinamici**

Si consideri un sistema i cui stati di equilibrio siano rappresentabili nel piano  $(V, p)$  come, per esempio, un gas perfetto. Una **trasformazione reversibile ciclica** è allora rappresentata da una curva chiusa orientata nel piano  $(V, p)$ .

**Sorgente di calore**

Prima di procedere a introdurre il ciclo di Carnot, conviene definire propriamente il concetto di **sorgente di calore** (o **bagno termico**, o **reservoir**).

Per ogni fissato sistema termodinamico, una sorgente di calore per quel sistema è costituita da un corpo a temperatura uniforme che può scambiare calore, ma non lavoro, con i sistemi con cui è in contatto, senza per questo subire cambiamenti di temperatura. Stando così le cose, una sorgente di calore è un sistema con capacità termica infinitamente più grande di quella dei sistemi con cui viene messa a contatto. Idealmente la capacità termica di una sorgente di calore è infinita. Esempi di sorgenti di calore sono l'atmosfera o il mare.

**Cicli di Carnot**

Una trasformazione ciclica composta da isoterme e da due prende il nome di **ciclo di Carnot**. La realizzazione sperimentale (idealizzata) del ciclo di Carnot richiede la presenza di due sorgenti di calore a due temperature diverse  $T_2 > T_1$  e avviene come segue

- (i) inizialmente il corpo viene posto in contatto termico con una sorgente termica alla temperatura  $T_2$  di modo che, all'equilibrio, esso si trovi nello stato  $A$  caratterizzato dalla temperatura  $T_A = T_2$  e individuato dal punto  $(V_A, p_A)$ ; a questo punto, col sistema sempre in contatto col bagno termico, si procede a una espansione reversibile fino a che il sistema non ha raggiunto lo stato  $B \equiv (V_B, p_B)$ . Poiché la trasformazione avviene in presenza della sorgente ed è quasi-statica (gli stati intermedi sono di equilibrio tra sistema e sorgente) essa è una isoterma e  $T_B = T_1$ ;
- (ii) a questo punto si isola il sistema e si procede a una compressione adiabatica reversibile fino a raggiungere il punto  $C \equiv (V_C, p_C)$  caratterizzato dalla temperatura  $T_C = T_2$ ;
- (iii) si pone il sistema a contatto con una sorgente termica alla temperatura  $T_2 = T_C$  e si procede a una compressione isoterma reversibile fino a che si raggiunge  $D \equiv (V_D, p_D)$ ;

- (iv) si isola di nuovo il sistema e si riporta nello stato iniziale  $A$  attraverso un'espansione adiabatica reversibile.

Denotiamo con  $Q_1$  e  $Q_2$  il calore scambiato dalle sorgenti termiche  $T_1$  e  $T_2$  (rispettivamente) con il sistema. Poiché l'energia interna è una funzione di stato, la variazione di  $U$  durante l'intero ciclo è nulla, perciò il lavoro svolto dal sistema  $W$  è pari al calore totale  $Q$  incamerato durante la trasformazione. Visto che nell'espansione il calore viene assorbito e nella compressione ceduto, abbiamo

$$Q = Q_2 - Q_1 = W.$$

La *macchina di Carnot* assorbe calore dalla sorgente calda fornendo lavoro (cioè energia) all'esterno (il tutto, in accordo al secondo principio), a prezzo di cedere poi calore alla sorgente più fredda.

Svolgendo il ciclo in senso inverso, si estrae calore dalla sorgente più fredda e si cede calore alla sorgente più calda a spese di un lavoro esterno positivo: in questo modo costruiamo una macchina frigorifera.

Il rendimento della macchina di Carnot (ciclo nel senso descritto inizialmente) è il rapporto tra l'energia che si acquista sotto forma di lavoro, cioè  $W$ , e l'energia che si deve spendere, cioè  $Q_2$ . Poiché  $Q_1 \neq 0$ , il rendimento

$$\eta = \frac{W}{Q_2} = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2}$$

è in generale inferiore a 1 (come abbiamo anticipato il secondo principio vieta proprio che  $Q_1 = 0$ , cioè che  $\eta = 1$ ). Per essere precisi, enunciamo nuovamente il secondo principio. Lo facciamo in due forme distinte che dimostreremo poi essere equivalenti:

**Secondo principio: forma di Kelvin**

*Non è possibile realizzare una trasformazione il cui unico risultato sia una trasformazione in lavoro di calore tratto da una sorgente termica.*

**Secondo principio: forma di Clausius**

*Non è possibile realizzare una trasformazione il cui unico risultato sia un passaggio di calore da un corpo freddo a un corpo caldo.*

La forma di Kelvin dice che non esiste una macchina termica perfetta, cioè che abbia rendimento  $\eta = 1$ . La forma di Clausius ci è forse più familiare, perché nota il fatto che in natura sono i corpi caldi a cedere spontaneamente calore ai corpi freddi, mentre il viceversa non avviene mai. La forma di Clausius ci dice che nella macchina frigorifera  $W$  non può essere nullo (si deve attaccare la spina!).

Queste due leggi, che come detto, sono equivalenti, si traducono nell'esistenza di processi irreversibili e (come forse sotteso dalla loro stessa formulazione) hanno carattere statistico (quel *mai* è una probabilità immensamente piccola).

**Teorema I.2** *Le due formulazioni del secondo principio sono equivalenti.*

**Dimostrazione**

Vediamo per primo che se è falsa la prima formulazione, allora è falsa la seconda. Se il postulato di Kelvin fosse falso, sarebbe possibile effettuare una trasformazione (un ciclo) il cui unico risultato sia di cambiare in lavoro una certa quantità di calore prelevata da una sorgente a temperatura  $T_1$ . Questo lavoro può essere usato per alimentare una macchina frigorifera di Carnot. In definitiva, si ha un sistema in grado di trasferire calore da una sorgente fredda a una calda senza che vi siano altri risultati (quali la richiesta di lavoro dall'esterno).

Vediamo che se la seconda formulazione è falsa, allora pure la prima è falsa. Consideriamo una macchina di Carnot che lavori tra  $T_2$  e  $T_1$ . Essa preleva  $Q_2$  da  $T_2$ , cede  $Q_1$  a  $T_1$  e fornisce il lavoro  $W = Q_2 - Q_1$ . Adesso accoppiamo la nostra macchina al frigorifero che nega la legge di Clausius, in grado di riportare il calore  $Q_2$  da  $T_1$  a  $T_2$ . In questo modo, la sorgente a  $T_2$  non cede né assorbe calore e tutto il lavoro è a spese della sorgente a  $T_1$ .

(c.v.d.)

**Motori termici e teorema di Carnot**

Come abbiamo visto una macchina termica che lavora tra due temperature  $T_2 > T_1$ , tramite un ciclo, **assorbe** il calore  $Q_2$  dalla sorgente a  $T_2$ , **cede** il calore  $Q_1$  alla sorgente a temperatura  $T_1$  e fornisce un lavoro verso l'esterno pari a  $W = Q_2 - Q_1$ . Quello che si ha che  $Q_2 > 0$  e  $Q_1 > 0$ .

Se fosse  $Q_1 \leq 0$ , effettuato un ciclo potremmo porre in contatto le due sorgenti, in modo da reintegrare il calore  $|Q_1|$  dalla sorgente a  $T_2$  alla sorgente a  $T_1$ . In questo modo, violeremmo l'enunciato di Kelvin, producendo lavoro a partire dalla sola sorgente a  $T_2$ .

D'altra parte,

$$W = Q_2 - Q_1 \geq 0$$

da cui  $Q_2 \geq Q_1 > 0$ . Ne viene che  $\eta < 1$ , dove l'eguaglianza **non** si può avere in alcun modo fisicamente realizzabile.

Siamo in grado adesso di dimostrare

**Teorema I.3**  
(di Carnot)

*Si considerino due macchine termiche che lavorino tra le medesime temperature,  $T_2 > T_1$ , una basata su un ciclo reversibile, l'altra su un ciclo irreversibile. Il rendimento della seconda non può superare quello della prima. Se le due macchine sono reversibili esse hanno rendimento eguale. Dunque, il rendimento di ogni macchina reversibile coincide con quello della macchina di Carnot che vale*

$$\eta_C = 1 - \frac{Q_1}{Q_2}.$$

**Dimostrazione**

Invertiamo il ciclo Carnot e otteniamo una macchina frigorifera  $M_C$  di Carnot. Accoppiamo la nostra macchina termica  $M$  a ciclo reversibile al frigorifero  $M_C$ . A  $M_C$  forniamo il lavoro  $W_C > 0$  (Clausius) estraendo  $Q_1^C$  da  $T_1$  e fornendo  $Q_2^C$  a  $T_2$ . Con  $M$ , estraiamo  $Q_2$  da  $T_2$ , cediamo  $Q_1$  a  $T_1$  e otteniamo  $W$ . Regoliamo la macchina di Carnot in modo che  $Q_2 - Q_2^C = 0$ . In questo modo, la macchina complessiva è monoterma: preleva  $Q_1^C - Q_1$  dalla sorgente a temperatura  $T_1$  e cede verso l'esterno il lavoro  $W_{\text{tot}}$ . Dal primo principio,

$$Q_1^C - Q_1 = W_{\text{tot}}$$

Dal secondo principio, deve essere  $W_{\text{tot}} = W - W_C \leq 0$ , sicché

$$Q_1^C \leq Q_1.$$

Invertendo la macchina di Carnot, essa fornisce alla sorgente a  $T_1$  il calore  $Q_1^C$  di modo che

$$\eta_C = 1 - \frac{Q_1^C}{Q_2} \geq 1 - \frac{Q_1}{Q_2} = \eta.$$

Se poi la macchina  $M$  è reversibile,  $W_C \leq W$ , altrimenti, accoppiando la macchina di Carnot a  $M$  invertita, violeremmo il secondo principio, sicché  $Q_1^C = Q_1$  e

(c.v.d.)

$$\eta_C = \eta.$$

**Temperatura assoluta**

Per tutti i motori reversibili che lavorano tra le temperature  $T_1$  e  $T_2$  il rendimento è fissato a

$$\eta = 1 - \frac{Q_1}{Q_2},$$

perciò possiamo usare questa formula per definire la temperatura termodinamica assoluta. Infatti, il rapporto  $Q_1/Q_2$  dipende solo dalla temperatura delle sorgenti perciò esiste una funzione universale  $f$  tale che

$$\frac{Q_1}{Q_2} = f(T_1, T_2)$$

con  $T_1 < T_2$ . Fissata una terza temperatura  $T_0 < T_1 < T_2$  vale

$$f(T_1, T_2) = \frac{f(T_0, T_2)}{f(T_0, T_1)}$$

Dimostriamolo. Prendiamo due macchine di Carnot  $M_i$  che lavorino tra  $T_0$  e  $T_i$  assorbendo il calore  $Q_i$  dalla sorgente a  $T_i$  e cedendo  $Q_0$  alla sorgente a  $T_0$ . Abbiamo

$$f(T_0, T_1) = \frac{Q_1}{Q_0}, \quad f(T_0, T_2) = \frac{Q_2}{Q_0}$$

da cui

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{f(T_0, T_2)}{f(T_0, T_1)}$$

Consideriamo il processo che consiste in un ciclo del motore  $M_2$  e di un ciclo – effettuato in senso inverso – dal motore  $M_1$ . Complessivamente la sorgente a  $T_0$  resta inalterata, perciò l'azione congiunta di  $M_1$  e  $M_2$  può essere interpretata come quella di un motore reversibile che lavora tra le temperature  $T_1$  e  $T_2$ . Ne ricaviamo allora

$$\frac{Q_2}{Q_1} = f(T_1, T_2),$$

infine,

$$f(T_1, T_2) = \frac{f(T_0, T_2)}{f(T_0, T_1)}.$$

A questo punto introduciamo la funzione

$$\Theta(T) = \alpha f(T_0, T)$$

dove  $\alpha$  è una costante. Ne ricaviamo, posto  $\Theta(T_i) \equiv \Theta_i$ ,

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{\Theta_2}{\Theta_1}$$

Poiché il primo rapporto è universale, questa equazione consente di ricavare in modo univoco il rapporto  $\Theta_2/\Theta_1$ .

Fissato  $\alpha$  in modo tale che la differenza tra punto di ebollizione e di fusione dell'acqua sia 100, diciamo che  $\Theta$  è la **temperatura termodinamica assoluta**.

**Temperatura assoluta e gas perfetti**

Vogliamo dimostrare che  $\Theta$  coincide con  $T$  valore della temperatura di un gas perfetto che compare nell'equazione di stato  $pV = nRT$ . A questo scopo, supponiamo di usare un gas perfetto come fluido nella macchina di Carnot. Dall'equazione delle adiabatiche per un gas perfetto,

$$\begin{aligned} T_1 V_C^{\gamma-1} &= T_2 V_B^{\gamma-1} \\ T_1 V_D^{\gamma-1} &= T_2 V_A^{\gamma-1} \end{aligned}$$

sicché

$$\frac{V_C}{V_D} = \frac{V_B}{V_A}.$$

D'altra parte,

$$\begin{aligned} Q_2 &= nRT_2 \log \frac{V_B}{V_A} \\ Q_1 &= nRT_1 \log \frac{V_C}{V_D} \end{aligned}$$

perciò

$$\frac{\Theta_2}{\Theta_1} = \frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}.$$

D'ora in poi denoteremo con  $T$  la temperatura assoluta, di modo che il rendimento della macchina di Carnot viene a essere

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2}.$$

## 1.2.2 L'entropia

Il secondo principio della termodinamica consente di introdurre una nuova fondamentale funzione di stato, l'**entropia**.

In primo luogo dimostriamo il

**Teorema I.4**  
(di Clausius)

*Si consideri la trasformazione ciclica di un sistema termodinamico che scambi calore con  $n$*

sorgenti termiche alle temperature assolute  $T_i$ ,  $i \in J_n$ . Se  $Q_i$  è il calore (con segno) assorbito dal sistema dalla sorgente alla temperatura  $T_i$ , allora vale la seguente diseuguaglianza

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0.$$

Vale l'eguaglianza se e solo se la trasformazione ciclica è reversibile.

**Dimostrazione** Oltre alla macchina  $M$  che compie il ciclo detto, introduciamo  $n$  macchine reversibili  $M_i^r$  che lavorino tra  $T_0$  e  $T_i$ . Se  $Q_i^r$  il calore ricevuto da  $M_i^r$  dalla sorgente a  $T_i$ , regoliamo  $M_i^r$  in modo che

$$Q_i + Q_i^r = 0.$$

Consideriamo ora la macchina complessiva formata da  $M$  e dalle  $M_i^r$ ,  $i \in J_n$ . Essa è monoterma, dal momento che le sorgenti a  $T_i$ , in totale, non erogano né assorbono calore. D'altra parte, se  $Q_0^r$  è il calore assorbito da  $M_i^r$  dalla sorgente a  $T_0$ , abbiamo

$$Q_{0i}^r = -\frac{T_0}{T_i} Q_i^r = \frac{T_0}{T_i} Q_i.$$

Ancora considerando la macchina monoterma complessiva, abbiamo, dai due principi della termodinamica, che il calore ceduto da  $T_0$  vale

$$0 \geq W = \sum_{i=1}^n Q_{0i}^r = T_0 \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i},$$

(dove vale la diseuguaglianza se il ciclo è irreversibile). Visto che  $T_0$  è positiva, concludiamo

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0.$$

Nel caso in cui la trasformazione considerata sia reversibile, possiamo definire una nuova macchina composta in cui tutti i sistemi compiono cicli rovesciati, in questo modo, sempre dal secondo principio, otteniamo la diseuguaglianza opposta e dobbiamo concludere che vale l'eguaglianza.

(c.v.d.)

**Diseuguaglianza di Clausius** Nel caso in cui il sistema interagisca con una distribuzione continua di sorgenti, il teorema di Clausius reca

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

dove  $T$  **non** è la temperatura del sistema, ma quella delle sorgenti, ed esse coincidono solo se la trasformazione è reversibile. In tal caso, vale l'eguaglianza.

**Entropia** Ogni trasformazione ciclica reversibile  $C$  si rappresenta tramite un cammino continuo chiuso e orientato nello spazio delle variabili termodinamiche indipendenti del sistema. Il teorema di Clausius mostra che dato un qualunque cammino chiuso continuo e orientato, la circuitazione della forma  $\delta Q/T$  è nulla. Ne viene che la forma  $\delta Q/T$  è un differenziale esatto, cioè esiste una funzione  $S$  nello spazio delle variabili termodinamiche tale che

$$dS = \frac{\delta Q}{T}.$$

Chiamiamo **entropia** la funzione  $S$  così trovata.

Se  $A$  è uno stato di equilibrio connesso da una trasformazione reversibile  $\gamma$  allo stato di equilibrio  $O$ , abbiamo che l'entropia nello stato  $A$  vale

$$S(A) - S(O) = \int_{\gamma} \frac{\delta Q}{T}.$$

Al variare dello stato  $A$ , l'equazione di sopra definisce l'entropia a meno del valore (arbitrario) di  $S(O)$ .

**Additività dell'entropia**

Consideriamo un sistema composto da due sottosistemi le cui interazioni siano trascurabili, di modo che l'energia interna totale sia data dalla somma delle rispettive energie interne.

Se il lavoro svolto dal sistema è dato dalla somma dei lavori svolti singolarmente dai due sottosistemi, dal primo principio, si conclude che pure le quantità di calore scambiate con l'esterno si sommano a dare il calore scambiato dall'intero sistema. In queste condizioni,

$$dS_{\text{tot}} = \frac{\delta Q_{\text{tot}}}{T} = \frac{\delta Q_1}{T} + \frac{\delta Q_2}{T} = dS_1 + dS_2,$$

di modo che l'entropia è una quantità additiva.

Quando sono soddisfatte le condizioni per l'additività dell'entropia, possiamo definire l'entropia di un sistema che non si trovi globalmente all'equilibrio, ponendola eguale alla somma delle entropie dei singoli sottosistemi i quali si trovano all'equilibrio.

**Non diminuzione dell'entropia**

Si consideri una trasformazione ciclica del sistema  $C$  suddivisa in due trasformazioni successive  $C_I$  e  $C_{II}$ . La trasformazione  $C_I$  sia irreversibile e congiunga gli stati  $A$  e  $B$ . La  $C_{II}$ , tra  $B$  ed  $A$ , sia reversibile. Dalla disuguaglianza di Clausius, ricaviamo

$$0 \geq \oint_C \frac{\delta Q}{T} = \int_{C_I} \frac{\delta Q}{T} + \int_{C_{II}} \frac{\delta Q}{T} = \int_{C_I} \frac{\delta Q}{T} + S(A) - S(B)$$

da cui

$$S(B) - S(A) \geq \int_{A, C_I}^B \frac{\delta Q}{T}.$$

Se il sistema è isolato,  $\delta Q = 0$  e troviamo  $S(B) \geq S(A)$ .

**Teorema I.5** *Per una qualunque trasformazione termodinamica che avvenga in un sistema isolato, l'entropia non può mai diminuire.*

Naturalmente, per una trasformazione reversibile di un sistema isolato, l'entropia è costante. Come si vede, in un sistema isolato, i valori dell'entropia individuano un verso privilegiato del tempo. L'esistenza dei processi irreversibili a livello macroscopico contrasta con il fatto che l'inversione temporale è un'invarianza per le interazioni microscopiche. In meccanica statistica si riesce a spiegare questo apparente paradosso.

**Equazioni di consistenza**

Consideriamo ora le conseguenze del teorema di Clausius, i.e. del secondo principio, su sistemi che siano descrivibili in termini di due tra le variabili  $(p, V, T)$ , quali i gas perfetti. Se prendiamo  $V$  e  $T$  come variabili indipendenti, abbiamo, come dimostrato,

$$\delta Q = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV$$

da cui

$$dS = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \frac{dT}{T} + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \frac{dV}{T}.$$

Visto che  $dS$  è un differenziale esatto, le derivate in croce devono essere eguali, perciò

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial T} \left\{ \frac{1}{T} \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \right\} &= 0 \\ -\frac{1}{T^2} \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] + \frac{1}{T} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V &= 0 \end{aligned}$$

da cui ricaviamo

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p$$

che è un'equazione di consistenza per le variabili termodinamiche.

Se prendiamo  $p$  e  $T$  come variabili termodinamiche, troviamo come equazione di consistenza

$$\left( \frac{\partial U}{\partial p} \right)_T = -p \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p.$$

Infine, se prendiamo  $V$  e  $p$ ,

$$T = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_V \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_p + p \right] - \left( \frac{\partial U}{\partial p} \right)_V \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p.$$

**Gas perfetti** Adesso siamo in grado di calcolare l'entropia di un gas perfetto. Scegliamo  $T$  e  $V$  come variabili indipendenti, allora l'equazione di consistenza reca

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p,$$

ma

$$p = \frac{nRT}{V} \implies \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V},$$

allora

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0.$$

Si conclude

$$U(T, V) = nC_V T + U_0$$

e, visto che

$$dS = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \frac{dT}{T} + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] \frac{dV}{T}$$

si ha

$$dS = \frac{nC_V}{T} dT + \frac{nR}{V} dV$$

da cui

$$S(T, V) = nC_V \log \frac{T}{T_0} + nR \log \frac{V}{V_0}.$$

**Variazione di entropia di una sorgente termica**

Per concludere, discutiamo le variazioni di entropia in una sorgente termica. Poiché il volume della sorgente non cambia,  $dW = 0$  e  $dU = \delta Q$ . Dunque, per una trasformazione reversibile,

$$\Delta S = \int_A^B \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{\text{rev}} = \int_A^B \frac{dU}{T}$$

dove, avendo  $dU$ , non importa più specificare che la trasformazione sia reversibile. D'altra parte, per un sistema che non vede variare il proprio volume di capacità termica  $C$ ,

$$\Delta S = \int_A^B \frac{C dT}{T} = C \log \frac{T_B}{T_A},$$

Ma per una sorgente,  $C \rightarrow \infty$  e  $\Delta T \ll 1$ , sicché

$$\Delta S = C \frac{\Delta T}{T} = \frac{\Delta U}{T} = \frac{Q}{T}$$

dove  $Q$  è il calore che la sorgente riceve dall'esterno.

### I.3 Potenziali termodinamici

Oltre all'energia interna e all'entropia, si possono introdurre nuove funzioni di stato che sono molto utili nello studio dei sistemi termodinamici, perché esprimono principi variazionali per l'individuazione dello stato di equilibrio stabile (rispetto a trasformazioni che avvengono per la variazione di certi vincoli) in presenza di determinate condizioni esterne. Saremo in grado di individuare un principio variazionale per i sistemi isolati (termicamente e meccanicamente,  $Q = 0$ ,  $W = 0$ ), per i sistemi monotermi (a contatto con una sola sorgente termica) meccanicamente isolati, per i sistemi monotermi a pressione costante.

#### I.3.1 Sistema isolato: entropia

**Differenziale dell'entropia**

Per quei sistemi termodinamici in cui tutto il lavoro è esprimibile come  $dW = p dV$ , il primo principio reca

$$dU = \delta Q - p dV,$$

mentre l'entropia vale

$$dS = \frac{(\delta Q)_{\text{rev}}}{T} = \frac{1}{T}dU - \frac{p}{T}dV.$$

Nell'ultima equazione, la cui validità non dipende dalla scelta delle variabili indipendenti, compaiono solo funzioni di stato e differenziali esatti, perciò non importa specificare che essa deve avvenire lungo una trasformazione reversibile, come avviene nel passaggio intermedio. Essa mostra pure come le variabili naturali da cui dipende l'entropia sono l'energia interna  $U$  e il volume  $V$ . Se la funzione  $S = S(U, V)$  è nota, la temperatura e la pressione del sistema possono essere determinate dalle relazioni

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_V, \quad p = T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_U.$$

**Condizioni di equilibrio di un sistema isolato**

Consideriamo un sistema isolato sia termicamente che meccanicamente. L'isolamento termico comporta la legge di non diminuzione dell'entropia, laddove l'isolamento meccanico impone la costanza dell'energia interna. Definiamo **spontanea**, la trasformazione che avviene alla rimozione di un vincolo del sistema. Nelle condizioni descritte, lo stato d'equilibrio **stabile** raggiunto da una qualunque trasformazione spontanea è quello che rende massima l'entropia compatibilmente coi vincoli rimasti e con la costanza dell'energia interna.

**Un esempio**

Come esempio di quanto detto, consideriamo un sistema isolato costituito da due gas A e B separati da un setto mobile conduttore. Se  $V$  e  $U$  sono il volume e l'energia totali, abbiamo che il sistema è vincolato da

$$\begin{aligned} V &= V_A + V_B \\ U &= U_A + U_B \end{aligned}$$

Lo stato d'equilibrio stabile, raggiunto una volta che si lascia libero il setto mobile è quello che rende massima l'entropia

$$S = S_A(U_A, V_A) + S_B(U_B, V_B) = S_A(U_A, V_A) + S_B(U - U_A, V - V_A)$$

Condizione necessaria affinché uno stato sia di massimo è che, in esso,

$$\begin{aligned} 0 &= \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_V = \left( \frac{\partial S_A}{\partial U_A} \right)_{V_A} - \left( \frac{\partial S_B}{\partial U_B} \right)_{V_B} = \frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B}, \\ 0 &= \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_U = \left( \frac{\partial S_A}{\partial V_A} \right)_{U_A} - \left( \frac{\partial S_B}{\partial V_B} \right)_{U_B} = \frac{p_A}{T_A} - \frac{p_B}{T_B}, \end{aligned}$$

cioè  $T_A = T_B$  (equilibrio termico) e  $p_A = p_B$  (equilibrio meccanico).

**Uniformità di pressione e temperatura in un fluido**

Ogni sistema termodinamico può essere sempre considerato come un sistema composto da varie componenti arbitrariamente individuate. L'argomento di sopra, mostra allora che un fluido, in assenza di campi esterni, all'equilibrio termodinamico, presenta temperatura e pressione uniformi.

**Differenziale dell'energia**

Il differenziale dell'entropia può essere riscritto in modo da fornire il differenziale dell'energia:

$$dU = TdS - pdV$$

che mostra come l'energia interna ammetta come variabili naturali l'entropia e il volume. Nota  $U = U(S, V)$  ricaviamo

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V, \quad p = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S.$$

**Espansione libera di un gas**

Una data quantità di gas si trovi in un recipiente di volume  $V_1$ . Se si aumenta il volume a disposizione del gas aprendo un rubinetto o rimuovendo un setto, il gas si espande irreversibilmente e va ad occupare l'intero volume a sua disposizione,  $V_1 + V_2$  (**espansione libera**). Se il sistema è isolato, si ha che l'energia interna resta costante, mentre se  $V_2 = \Delta V$  è la variazione infinitesima di volume, si ha

$$\Delta S = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_U \Delta V = \frac{p}{T} \Delta V.$$

Poiché tutte le quantità nel membro di destra sono positive, si conclude che l'entropia aumenta (la qual cosa mostra pure come il processo sia irreversibile).

La variazione di temperatura del sistema vale

$$\Delta T = \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_U \Delta V$$

Ora, una volta fissata  $U$  tale che  $U = U(T, V)$ , si può esprimere, per il teorema di Dini,  $T = T(V)$  corrispondente alla  $U$  detta se  $(\partial U / \partial T) \neq 0$ . In questo caso,

$$\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_U = - \frac{(\partial U / \partial V)_T}{(\partial U / \partial T)_V}$$

perciò, usando l'equazioni di consistenza,

$$\Delta T = \frac{\Delta V}{C_V} \left[ p - T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \right].$$

### 1.3.2 Sistema a pressione costante: entalpia

**Definizione** L'**entalpia**  $H$  di un sistema termodinamico è la funzione di stato ottenuta ponendo

$$H \equiv U + pV$$

da cui

$$dH = dU + V dp + p dV = T dS + V dp$$

per cui l'entalpia è funzione naturale di  $S$  e  $p$ . Come si vede la variazione di entalpia a pressione costante eguaglia la quantità di calore assorbita dal sistema. Valgono poi le relazioni

$$T = \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_p, \quad V = \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_S.$$

Prima di passare ad altro presentiamo qualche esempio dell'uso che si fa dell'entalpia.

**Processo  
Joule-Thomson**

Consideriamo due compartimenti (contenenti un gas) mantenuti a pressione costante,  $p_1 > p_2$ , e separati da una parete porosa. In queste condizioni, si instaura un processo stazionario (processo di **Joule-Thomson**) nel quale il gas fluisce dalla regione a  $p_1$  nella regione a  $p_2$ . Se il sistema è termicamente isolato, la perdita di energia del gas nel passare da un compartimento all'altro deve eguagliare il lavoro fatto,

$$U_1 - U_2 = p_2 V_2 - p_1 V_1$$

da cui, l'entalpia si conserva

$$U_1 + p_1 V_1 = U_2 + p_2 V_2.$$

**Reazioni  
chimiche**

Poiché le reazioni chimiche avvengono solitamente alla pressione atmosferica, perciò a pressione costante, nel loro studio è frequente l'uso dell'entalpia. Come detto essa misura la quantità di calore assorbita durante la reazione, sicché questa si dice **esotermica** se  $\Delta H < 0$  ed **endotermica** se  $\Delta H > 0$ .

Se la temperatura iniziale e finale del sistema resta costante e se la reazione coinvolge componenti la cui energia interna dipende solo dalla temperatura (gas o solidi), abbiamo che  $\Delta H$  e  $\Delta U$  differiscono solo se cambia il volume e, quindi, solo se cambia la quantità di gas:

$$\Delta H = \Delta U + (n_f - n_i) RT.$$

### 1.3.3 Sistema monoterme meccanicamente isolato: energia libera

**Definizione** Un'altra funzione di stato interessante è l'**energia libera**, o energia libera di Helmholtz, definita da

$$F \equiv U - TS.$$

Il differenziale dell'energia libera vale

$$dF = -S dT - T dS + T dS - p dV = -S dT - p dV,$$

perciò, nota  $F = F(T, V)$  vale

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

Consideriamo un sistema che scambi calore con una sola sorgente a temperatura  $T$ , allora, abbiamo

$$\begin{aligned} \Delta S &\geq \frac{Q}{T} = \frac{\Delta U + W}{T} \\ W &\leq T\Delta S - \Delta U = -\Delta F, \end{aligned}$$

da cui la diminuzione di  $F$  è pari al massimo lavoro estraibile dal sistema. Proprio per questo motivo  $F$  prende il nome di **energia libera**. Si nota pure che il massimo lavoro si estrae tramite una trasformazione reversibile.

Se il sistema è un motore termico che compie un ciclo, abbiamo

$$W \leq 0$$

sicché ritroviamo il secondo principio.

Se la trasformazione è irrversibile, allora  $W < -\Delta F$ . D'altra parte, se  $Q$  è il calore assorbito dal sistema,

$$\Delta S_{\text{sorg}} = -\frac{Q}{T}$$

e

$$W = Q - \Delta U = -T\Delta S_{\text{sorg}} - \Delta U = (T\Delta S - \Delta U) - T\Delta S_{\text{tot}}$$

sicché, visto che  $W_{\text{max}} = (T\Delta S - \Delta U)$  si conclude

$$W = W_{\text{max}} - T\Delta S_{\text{tot}}.$$

#### Proprietà dell'energia libera

Abbiamo visto come l'entropia si comporti da potenziale termodinamico nel caso di sistemi isolati in forza della legge di non diminuzione. Anche l'energia libera esprime un principio variazionale che consente di descrivere sistemi meccanicamente isolati a temperatura costante:

#### Teorema I.6

*Durante una trasformazione di un sistema meccanicamente isolato a contatto con una sorgente a temperatura costante, l'energia libera non può mai aumentare.*

#### Dimostrazione

Il sistema meccanicamente isolato,  $W = 0$ , è in contatto con una sorgente a temperatura  $T$  di modo che

$$\Delta S \geq \frac{Q}{T}.$$

Dal primo principio,

$$Q = \Delta U + W = \Delta U,$$

di modo che

$$(c.v.d.) \quad \Delta S \geq \frac{\Delta U}{T} \iff \Delta F = \Delta U - T\Delta S \leq 0.$$

Il principio variazionale dimostrato, comporta che lo stato di equilibrio stabile raggiunto da una trasformazione spontanea per un sistema meccanicamente isolato e a contatto con una sorgente a temperatura costante minimizza l'energia libera.

#### Energia libera e gas perfetti

Per un gas perfetto l'energia libera vale

$$F(T, V) = nC_V T - nC_V T \log \frac{T}{T_0} + nRT \log \frac{V}{V_0}.$$

### 1.3.4 Sistema monoterme a pressione costante: il potenziale di Gibbs

**Definizione** Il potenziale termodinamico di Gibbs  $\Phi$  è definito come

$$\Phi = F + pV = U - TS + pV.$$

Il differenziale di  $\Phi$  vale

$$d\Phi = -S dT + V dp$$

di modo che  $\Phi$  è funzione, in modo naturale, di  $T$  e  $p$ . Nota che sia  $\Phi = \Phi(T, p)$ , possiamo determinare l'entropia e il volume tramite

$$S = - \left( \frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_p, \quad V = \left( \frac{\partial \Phi}{\partial p} \right)_T.$$

Esprimiamo subito il principio variazionale per il quale si introduce  $\Phi$ :

**Teorema I.7** *Durante una trasformazione di un sistema a pressione fissata e a contatto con una sorgente a temperatura costante, l'energia libera non può mai aumentare.*

**Dimostrazione** Dal primo principio, abbiamo

$$Q = \Delta U + p\Delta V$$

da cui

$$\begin{aligned} \Delta S &\geq \frac{\Delta U + p\Delta V}{T} \\ 0 &\geq \Delta U + p\Delta V - T\Delta S = \Delta\Phi. \end{aligned}$$

(c.v.d.)

**Equilibrio stabile** Un sistema che sia in contatto con una sorgente termica alla temperatura  $T$  e che si trovi alla pressione  $p$ , per trasformazioni spontanee, raggiungerà il suo equilibrio termodinamico stabile nello stato in cui è minimo il potenziale di Gibbs.

**Reazioni chimiche** Quella descritta è esattamente la situazione nella quale ci si viene a trovare durante una reazione chimica: la pressione e la temperatura sono quelle atmosferiche, di modo che una reazione è termodinamicamente permessa solo se comporta una diminuzione del potenziale di Gibbs.

### 1.3.5 Granpotenziale

**Costituenti elementari** Per evidenziare le proprietà additive di certe quantità termodinamiche e formalizzare le possibili conseguenze di questa proprietà, risulta conveniente introdurre il concetto di costituente elementare di un sistema. Si noti che non si tratta di una nozione oziosa, visto che la materia è costituita da atomi e molecole. D'altra parte, anche le molecole sono ulteriormente divisibili, di modo che la decomposizione in costituenti elementari sembra arbitraria. Tuttavia, come vedremo, nei processi microscopici che ci interessano l'energia tipicamente scambiata è dell'ordine di  $kT$ , **energia termica**. L'energia termica è quella che fissa la scala dei costituenti elementari.

**Leggi di scala** Per i sistemi termodinamici ordinari, l'additività di cert grandezze si può esprimere in termini di **leggi di scala** la cui validità non dipende dalla definizione di costituente elementare. Supponiamo che un sistema termodinamico A, costituito da un fluido omogeneo contenuto in un recipiente di volume  $V_A$ , sia diviso in parti uguali. Al termine dell'operazione di divisione, si abbiano due sistemi B e C, identici tra loro. In accordo coi dati sperimentali, una delle ipotesi fondamentali della termodinamica è che i sistemi così ottenuti si trovino in equilibrio termodinamico. Lo stato in cui si trovano B e C deve essere tale che mettendo in contatto i due corpi e poi togliendo il setto separatore si riottenga un sistema equivalente ad A. Consideriamo il comportamento delle varie grandezze termodinamiche durante l'operazione di divisione. Abbiamo  $T_B = T_C = T_A$  e  $p_B = p_C = p_A$ , mentre  $V_B = V_C = V_A/2$  e  $U_B = U_C = U_A/2$ . Le variabili termodinamiche che sotto divisione trasformano come la temperatura e la pressione sono dette **intensive**, laddove le variabili termodinamiche che trasformano come volume ed energia interna sono dette **estensive**. In particolare, una variabile estensiva è  $N$ , il numero di costituenti elementari.

Il processo di divisione non può continuare troppo a lungo e le considerazioni fatte restano valide finché, nella divisione, i sottosistemi ottenuti sono ancora macroscopici, sicché gli effetti di bordo restano trascurabili.

**Dipendenza da  $N$**

Come abbiamo detto sopra, per grandi valori del numero di costituenti elementari (e per grossi volumi), il sistema può essere ritenuto termodinamico, e l'energia interna si comporta come una quantità estensiva. Questo significa che raddoppiando il sistema, perciò raddoppiando le quantità estensive,  $U$  raddoppia, di modo che  $U$  viene a essere una funzione omogenea di primo grado rispetto alle variabili estensive. Questo significa che esiste  $\mathcal{U}$  tale che

$$U(S, V, N) = N\mathcal{U}(S/N, V/N)$$

e, analogamente, per tutte le altre quantità additive,

$$H(S, p, N) = N\mathcal{H}(S/N, p)$$

$$F(T, V, N) = N\mathcal{F}(T, V/N)$$

$$\Phi(T, p, N) = N\phi(T, p)$$

**Limite termodinamico**

Per i sistemi reali le relazioni scritte sono vere soltanto approssimativamente, visto che in un sistema finito sono presenti, per esempio, effetti di bordo non nulli che tendono a far *contare meno* le particelle che si trovano verso la superficie del sistema. D'altra parte, i sistemi termodinamici possiedono valori di  $N$  e di  $V$  così grandi da rendere trascurabili gli effetti di bordo che fanno deviare il sistema dalla dipendenza da  $N$  scritta sopra.

Un modo per evidenziare a livello matematico la trascurabilità degli effetti di bordo nei sistemi finiti è quello di considerare una situazione limite suggerita dalle seguenti osservazioni sperimentali:

- (i) per  $N$  troppo piccoli il sistema non è più termodinamico;
- (ii) nei sistemi termodinamici  $N \gg 1$ , visto che  $N$  è qualche  $\mathcal{N}$ ;
- (iii) per valori di  $N$  sufficientemente grandi (dell'ordine di  $\mathcal{N}$ ), le proprietà dei sistemi dipendono unicamente da valori di variabili locali come le densità  $N/V$ ,  $S/N$ ,  $U/N$ , ... e, in generale, dalle variabili intensive.

In un modello matematico della termodinamica, risulta conveniente considerare allora il **limite termodinamico** ottenuto prendendo  $N \rightarrow \infty$ ,  $V \rightarrow \infty$ , in modo che restino costanti tutte le variabili intensive, comprese le varie densità.

Quando il limite termodinamico esiste le leggi di scala di sopra sono esatte (infatti, spariscono tutti gli effetti di bordo). In pratica, *considerare il limite termodinamico, significa considerare il solo termine dominante negli sviluppi in serie di  $N$ .*

Visto che il limite termodinamico riproduce matematicamente ciò che si osserva in realtà, è chiaro che tutto l'apparato della meccanica statistica, che propone semplicemente un modello della realtà, dovrà basarsi su di esso.

**Potenziale chimico**

Se il parametro  $N$  viene interpretato come una nuova variabile indipendente, si devono riesprimere i differenziali dei potenziali chimici per tener conto delle possibili variazioni di  $N$ . Ad esempio, se consideriamo l'energia interna, abbiamo che  $dU$  ha da essere una 1-forma esatta per la quale va specificata la componente  $\mu$  che moltiplica  $dN$ . Allora definiamo  $\mu$  **potenziale chimico** del sistema, così da ottenere

$$dU = T dS - p dV + \mu dN$$

dove, per definizione,

$$\mu = \left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S, V}.$$

Detto questo, per gli altri potenziali termodinamici, che contengono tutti un termine additivo in  $U$ , abbiamo

$$dH = T dS + V dp + \mu dN$$

$$dF = -S dT - p dV + \mu dN$$

$$d\Phi = -S dT + V dp + \mu dN$$

da cui

$$\mu = \left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V} = \left( \frac{\partial H}{\partial N} \right)_{S,p} = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = \left( \frac{\partial \Phi}{\partial N} \right)_{T,p}.$$

Considerando la legge di scala che regola il potenziale di Gibbs, abbiamo

$$\mu(T, p) = \left[ \frac{\partial (N\phi(T, p))}{\partial N} \right]_{T,p} = \phi(T, p)$$

di modo che

$$\Phi(T, p) = N\mu(T, p).$$

**Granpotenziale**

In alcuni casi risulta conveniente utilizzare  $\mu$  anziché  $N$  come variabile termodinamica indipendente. Questo cambio di variabili è associato alla definizione di un nuovo potenziale termodinamico  $\Omega(T, V, \mu)$ , chiamato **granpotenziale**, ottenuto dall'energia libera  $F(T, V, N)$  per mezzo di una trasformata di Legendre nella variabile  $N$ .

Abbiamo

$$\frac{\partial F(T, V, N)}{\partial N} = \mu,$$

se adesso consideriamo  $\mu$  come variabile indipendente, dobbiamo usare l'equazione scritta per determinare  $N$  in funzione di  $(T, V, \mu)$ . Poniamo dunque di aver invertito l'equazione per  $\mu$  in modo che

$$N = \hat{N}(T, V, \mu)$$

allora definiamo  $\Omega$  come trasformata di Legendre di  $F$ :

$$\Omega(T, V, \mu) = F(T, V, \hat{N}(T, V, \mu)) - \hat{N}(T, V, \mu) \mu = F(T, V, N) - \mu N$$

Allora il differenziale di  $\Omega$  è dato da

$$d\Omega = -S dT - p dV - N d\mu.$$

Sicché assegnato il granpotenziale  $\Omega = \Omega(T, V, \mu)$  si ha

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

**Equazione di stato**

Ora,  $\Phi = F + pV = \mu N$ , sicché

$$\Omega(T, V, \mu) = -pV$$

di modo che, noto il granpotenziale, si ha subito l'equazione di stato del sistema espressa in funzione delle variabili termodinamiche  $T, V, \mu, p$ . Il potenziale chimico resta inteso come funzione di  $T, V, N$  tale che

$$N = - \left( \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T,V}.$$

Nell'analisi dei sistemi termodinamici si considera dunque molto spesso la coppia di equazioni

$$\begin{aligned} pV &= -\Omega(T, V, \mu) \\ N &= - \left( \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T,V} \end{aligned}$$

**1.3.6 Sviluppo del viriale**

**Sviluppo del viriale**

Consideriamo un gas reale contenuto in un recipiente di volume  $V$ . Nel limite di bassa densità il gas reale si comporta come un gas perfetto; nello stesso limite risulta significativo

esprimere l'equazione di stato come sviluppo in potenze della densità  $N/V$ . Abbiamo

$$p = \frac{NkT}{V} \left[ 1 + \left( \frac{N}{V} \right) B(T) + \left( \frac{N}{V} \right)^2 C(T) + \dots \right]$$

Le quantità  $B(T)$  e  $C(T)$  sono chiamate **secondo e terzo coefficiente del viriale** e sono funzioni della temperatura.

**Andamento di  $B(T)$**

A basse temperature, è dominante l'attrazione molecolare, sicché, rispetto al gas ideale, la pressione deve risultare inferiore, da cui  $B(T) < 0$ . Per temperature più grandi, l'energia termica  $kT$  è molto maggiore dell'energia di attrazione, e ciò che distingue il gas reale da quello ideale è la dimensione finita delle molecole. Questo riduce il volume effettivo a disposizione del gas e comporta un aumento della pressione, sicché  $B(T) > 0$ .

### 1.3.7 Teorema delle piccole correzioni

**Enunciato e dimostrazione del teorema**

I potenziali termodinamici introdotti possono dipendere, oltre che dalle variabili finora considerate possono dipendere anche da ulteriori parametri. Poniamo per esempio che l'energia interna  $U$ , oltre a dipendere da  $S, V, N$ , dipenda pure da  $\lambda$ . Allora il differenziale di  $U$  diviene

$$dU = T dS - p dV + \mu dN + \Lambda d\lambda$$

Passando anche agli altri potenziali termodinamici, abbiamo

$$\Lambda = \left( \frac{\partial U}{\partial \lambda} \right)_{S,V,N} = \left( \frac{\partial H}{\partial \lambda} \right)_{S,p,N} = \left( \frac{\partial F}{\partial \lambda} \right)_{T,V,N} = \left( \frac{\partial \Phi}{\partial \lambda} \right)_{T,p,N} = \left( \frac{\partial \Omega}{\partial \lambda} \right)_{T,V,\mu}$$

Adesso si vogliono calcolare solo le piccole correzioni dovute a  $\lambda$ , cioè si sia interessati soltanto ai termini del primo ordine in  $\lambda$ . *Qualora le relazioni termodinamiche siano verificate all'ordine zero in  $\lambda$  (cioè per i potenziali calcolati in  $\lambda = 0$ ), allora, come mostra l'eguaglianza di sopra, la correzione al primo ordine è data esattamente dalla funzione  $\Lambda$  espressa nelle corrette variabili indipendenti*, infatti, se  $Y(a, b, c, \lambda)$  è il generico potenziale

$$Y(a, b, c, \lambda) = Y_0(a, b, c) + \lambda \left( \frac{\partial Y}{\partial \lambda} \right)_{a,b,c} = Y_0(a, b, c) + \lambda \Lambda(a, b, c, \lambda = 0).$$

## 1.4 Entropia e stabilità della materia

In questa sezione continuiamo lo studio delle proprietà dell'entropia e introduciamo il terzo principio della termodinamica. Inoltre discutiamo la stabilità termodinamica della materia.

### 1.4.1 L'equazione fondamentale della termodinamica

**Differenziale dell'entropia**

Consideriamo un sistema puro descritto dalle variabili  $p, V, T$  e  $N$ . Dal differenziale dell'energia interna ricaviamo

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

la qual cosa mostra come le variabili naturali per l'entropia siano  $U, V$  ed  $N$  e

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N}, \quad \frac{p}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,N}, \quad \frac{\mu}{T} = - \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U,V}.$$

**Estensività**

Visto che l'entropia è una grandezza estensiva, se i valori dell'energia interna  $U$ , del volume  $V$  e del numero di costituenti elementari  $N$  sono moltiplicati per un fattore  $\lambda$ , il corrispondente valore di  $S$  deve variare di  $\lambda$ , ossia

$$S(\lambda U, \lambda V, \lambda N) = \lambda S(U, V, N).$$

Derivando in  $\lambda$  ambo i membri,

$$U \left( \frac{\partial S}{\partial (\lambda U)} \right)_{\lambda V, \lambda N} + V \left( \frac{\partial S}{\partial (\lambda V)} \right)_{\lambda U, \lambda N} + N \left( \frac{\partial S}{\partial (\lambda N)} \right)_{\lambda U, \lambda V} = S(U, V, N)$$

cioè

$$\frac{U}{T} + \frac{pV}{T} - \frac{\mu N}{T} = S$$

che è l'**equazione fondamentale della termodinamica**. Tale relazione riassume in modo compatto le relazioni che esistono tra i potenziali termodinamici essendo equivalente a

$$\mu N = U - TS + pV = \Phi.$$

#### 1.4.2 Entropia di mescolamento

**Potenziale di Gibbs di un gas perfetto**

L'espressione per il potenziale di Gibbs di un gas perfetto si ottiene subito da quella per l'energia libera

$$\Phi = F + pV = Nf(T) + NkT \log p + \Phi^0$$

dove  $f(T) = \alpha T + \beta T \log T$  e  $\Phi^0$  è una costante additiva.

**Unione disgiunta di gas perfetti**

Consideriamo un sistema isolato di volume  $V$  composto dall'unione di vari sottosistemi (macroscopici), ciascuno formato da una certa quantità di gas perfetto, racchiuso in un compartimento di volume fissato per mezzo di pareti rigide con temperatura  $T$  e  $p$  (uniformi all'equilibrio termodinamico, come abbiamo dimostrato). Indicizziamo i vari comportamenti tramite  $i \in J_m$ . Il volume della scatola  $i$ -esima sia  $V_i$  di modo che

$$\sum_{i=1}^m V_i = V.$$

Adesso supponiamo che i gas perfetti contenuti nei vari compartimenti siano tutti diversi. Se  $N_i$  è il numero di costituenti elementari del gas perfetto  $i$ -esimo, abbiamo

$$N_i = \frac{p}{kT} V_i,$$

e, sommando su  $i$ , otteniamo

$$pV = NkT$$

essendo

$$\sum_{i=1}^m N_i = N.$$

Per il gas perfetto  $i$ -esimo, si ha

$$\Phi_i = N_i f_i(T) + N_i kT \log p + \Phi_i^0$$

di modo che il potenziale di Gibbs dell'intero sistema vale

$$\Phi = \sum_{i=1}^m \Phi_i = \sum_{i=1}^m [N_i f_i(T) + \Phi_i^0] + NkT \log p$$

**Miscela omogenea di gas perfetti**

A questo punto rimuoviamo i setti che separano i vari gas e lasciamo che essi si mescolino di modo che ogni gas perfetto vada ad occupare l'intero volume  $V$  a disposizione. Il gas contenuto nel recipiente è ancora un gas perfetto, perciò vale l'equazione di stato

$$p = Nk \frac{T}{V} = \sum_{i=1}^m N_i k \frac{T}{V}.$$

Siccome le molecole hanno interazioni trascurabili tra loro (definizione di gas perfetto) la **pressione parziale** esercitata dal gas  $i$ -esimo sulle pareti della scatola vale

$$p_i = N_i k \frac{T}{V} = \frac{N_i}{N} p.$$

Il potenziale di Gibbs del gas  $i$ -esimo,  $\Phi'_i$ , è dato da

$$\Phi'_i = N_i f_i(T) + N_i kT \log p_i + \Phi_i^0 = N_i f_i(T) + N_i kT \log p + N_i kT \log \frac{N_i}{N} + \Phi_i^0$$

di modo che il potenziale di Gibbs totale viene a essere

$$\begin{aligned}\Phi' &= \sum_{i=1}^m \Phi'_i = \sum_{i=1}^m \left[ N_i f_i(T) + N_i kT \log \frac{N_i}{N} + \Phi_i^0 \right] + NkT \log p = \\ &= \Phi + NkT \sum_{i=1}^m x_i \log x_i\end{aligned}$$

dove si è posto  $x_i \equiv N_i/N$ , **concentrazione** del gas  $i$ -esimo.

Ora, noi abbiamo assunto che vi sia mescolamento alla rimozione dei setti, come è esperienza comune. D'altra parte, se assumiamo che il sistema sia a contatto con una sorgente a temperatura  $T$ , poiché la pressione resta sempre eguale nella trasformazione spontanea, si ha che il mescolamento è termodinamicamente permesso se  $\Phi' \leq \Phi$ , visto che il potenziale di Gibbs è soggetto a una legge di non accrescimento. D'altra parte,

$$\Delta\Phi_{\text{mix}} = \Phi' - \Phi = NkT \sum_{i=1}^m x_i \log x_i < 0$$

come si voleva. La disequazione trovata mostra pure come il processo di mescolamento sia irreversibile.

**Entropia di mescolamento**

L'entropia può essere ottenuta tramite la relazione

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

da cui

$$\Delta S_{\text{mix}} = - \left( \frac{\partial \Delta\Phi_{\text{mix}}}{\partial T} \right)_{p,N} = -Nk \sum_{i=1}^m x_i \log x_i$$

Come si vede l'entropia aumenta e questo giustifica il fatto che si ha mescolamento omogeneo anche nel caso in cui il sistema sia termicamente isolato.  $\Delta S_{\text{mix}}$  si dice **entropia di mescolamento**.

### 1.4.3 Il paradosso di Gibbs

**Mescolamento di gas eguali**

Consideriamo adesso il mescolamento di due gas perfetti formati, rispettivamente, da  $N_1$  e  $N_2$  costituenti elementari. L'entropia di mixing per questo processo vale

$$\Delta S_{\text{mix}} = -N_1 k \log \frac{N_1}{N_1 + N_2} - N_2 k \log \frac{N_2}{N_1 + N_2}.$$

Se i due gas sono diversi tra loro, il risultato così ottenuto è in accordo con i dati sperimentali, mentre, nel caso in cui i due gas siano dello stesso tipo, l'equazione di sopra non è applicabile, perché sperimentalmente si trova  $\Delta S_{\text{mix}} = 0$ . D'altra parte, l'argomento usato per derivare  $\Delta S_{\text{mix}}$  resta valido anche se i due gas sono eguali, perciò, in questo caso, ci troviamo di fronte a una discrepanza della teoria dall'esperienza. La non validità dell'equazione per l'entropia di mescolamento nel caso di gas eguali prende il nome di **paradosso di Gibbs**.

**Particelle identiche**

La spiegazione del paradosso di Gibbs sta nel principio di indistinguibilità delle particelle di un determinato tipo. In altre parole, tutti gli elettroni, tutti i protoni, tutti gli atomi di ferro o le molecole d'acqua sono identiche tra loro e non possono essere distinte da alcun esperimento fisicamente realizzabile. L'esistenza di particelle identiche ha una importanza capitale nello studio della stabilità della materia. Si noti come il principio di identità non ha nulla a che fare con la meccanica quantistica, ma, poiché è verificato in natura, deve essere un fatto comune a tutte le teorie fisiche.

La formulazione corretta del principio di identità è la seguente. Consideriamo un sistema di  $N$  particelle dello stesso tipo e perciò identiche. Ogni particella si trova in un dato stato descritto da un certo numero di parametri che raccogliamo nel vettore  $\mathbf{a}$  (siano essi posizione e impulso classici, o un i numeri quantici associati a un set completo di osservabili compatibili), sicché lo stato del sistema totale è individuato dalla  $N$ -upla  $\{\mathbf{a}_1, \dots, \mathbf{a}_n\}$ . Ora, il principio di identità ci dice che per ogni permutazione  $\sigma$  di  $J_n$ , lo stato  $\{\mathbf{a}_1, \dots, \mathbf{a}_n\}$  coincide con lo stato  $\{\mathbf{a}_{\sigma(1)}, \dots, \mathbf{a}_{\sigma(n)}\}$ . Dunque, non ha senso dire quale delle  $n$  particelle si trovi nello stato

$a_7$ . Scambiando le particelle, cioè, per definizione, applicando la permutazione  $\sigma$  allo stato iniziale, si compie un percorso chiuso nello spazio degli stati, cioè ci si viene a ritrovare al punto di partenza.

**Soluzione del  
paradosso  
di Gibbs**

Il principio di identità consente di spiegare il paradosso di Gibbs. Nel caso di due gas diversi, l'aumento di entropia  $\Delta S_{\text{mix}}$  è dovuto al fatto che, togliendo la parete divisoria, le molecole del primo e del secondo gas, che inizialmente occupavano i volumi  $V_1$  e  $V_2$ , si ritrovano ad occupare l'intero volume  $V = V_1 + V_2$ . D'altra parte, se i due gas sono eguali, cioè costituiti da particelle identiche, lo stato iniziale (scatola divisa dal setto) e lo stato finale (setto rimosso) coincidono, di modo che l'entropia, come tutte le altre funzioni di stato, rimangono inalterate. I due gas si trovano ad eguali temperatura e pressione nello stato iniziale che è caratterizzato solo da  $(N_1, V_1)$  e da  $(N_2, V_2)$ . Questo significa che le densità dei due gas nei due compartimenti sono eguali. Poiché nello stato finale, la temperatura e la pressione non sono variate, le densità nei due compartimenti sono inalterate, di modo che lo stato finale viene a coincidere con quello iniziale.

#### I.4.4 Il terzo principio della termodinamica

La consistenza della teoria si determina studiando il comportamento dell'entropia nel limite di  $T \rightarrow 0$ . A questo scopo, ai principi discussi finora se ne aggiunge un altro, il **teorema di Nernst** (si tratta di un teorema perché si dimostra nell'ambito della meccanica statistica quantistica).

**Terzo principio**

*Nel limite  $T \rightarrow 0$ , l'entropia di un qualunque sistema termodinamico tende a un valore finito e costante che può (quasi) sempre essere posto eguale a zero.*

Il valore dell'entropia a  $T \rightarrow 0$  è costante nel senso che non dipende da tutti quei parametri che, in aggiunta alla temperatura, descrivono il sistema. Questo principio stabilisce il carattere peculiare dello zero assoluto e specifica il comportamento qualitativo dei sistemi termodinamici a temperature  $T \rightarrow 0$ .

**Conseguenze del  
terzo principio**

Una delle conseguenze teoricamente più rilevanti del terzo principio è il fatto che  $C_p$  e  $C_V$  devono annullarsi per  $T \rightarrow 0$ . Infatti, si consideri una trasformazione reversibile che avvenga a volume e a numero di costituenti elementari costanti. Si supponga che la trasformazione connetta due stati  $A$  e  $B$  con temperature, rispettivamente,  $T_A$  e  $T_B$ , allora

$$S(B) - S(A) = \int_{T_A}^{T_B} C_V(T) \frac{dT}{T}$$

Consideriamo adesso il limite in cui  $B$  tende ad avere temperatura nulla. Per il terzo principio il secondo membro deve rimanere finito, visto che  $S(B)$  tende al valore costante indicato dal teorema di Nernst, mentre il primo membro sviluppa una singolarità logaritmica se  $C_V(T)$  non si annulla in  $T \rightarrow 0$ . Allora

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_V(T) = 0.$$

Lo stesso argomento, applicato a una trasformazione a pressione costante, mostra che anche  $C_p(T) \rightarrow 0$ .

**Consistenza  
del secondo  
principio**

Il terzo principio rende consistente il secondo principio, come anticipato. Se in natura esistesse una sorgente termica a temperatura nulla, il secondo principio sarebbe violato, infatti, una qualsiasi macchina termica reversibile fatta lavorare in presenza di tale sorgente avrebbe rendimento unitario. Ora, il terzo principio nega proprio l'esistenza di una tale sorgente dal momento che la capacità termica tende a zero per la temperatura che tende allo zero assoluto.

**Altre  
conseguenze del  
terzo principio**

Definiamo il **coefficiente di dilatazione termica**  $\alpha$  come

$$\alpha \equiv \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,N}$$

d'altra parte,

$$d\Phi = -S dT + V dp + \mu dN$$

di modo che

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,N} = -\frac{\partial^2 \Phi(T, p, N)}{\partial p \partial T} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N}.$$

Ora, il terzo principio afferma che per  $T \rightarrow 0$  il valore dell'entropia tende a una quantità indipendente dai parametri termodinamici diversi dalla temperatura, perciò

$$\lim_{T \rightarrow 0} \alpha = 0.$$

In modo del tutto analogo, considerando il differenziale dell'energia libera,

$$dF = -S dT - p dV + \mu dN$$

sicch 

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

sicch 

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N} = 0.$$

**Energia e temperatura**

Come vedremo nel seguito di questa sezione,  $C_V > 0$ , sicch   $U$    una funzione monotona crescente della temperatura, di modo che lo stato a  $T = 0$  corrisponde allo stato di minima energia per il sistema.

Torneremo pi  avanti sugli aspetti quantistici dello stato a  $T = 0$ .

#### 1.4.5 Fluttuazioni termiche

**Fluttuazioni e stabilit  termodinamiche**

Si consideri un sistema puro descrivibile in termini di pressione, temperatura e volume. Il sistema sia omogeneo e contenuto in una scatola con pareti fisse e isolanti. Come abbiamo gi  detto, il sistema pu  sempre essere immaginato come composto da altri sottosistemi arbitrariamente individuati. Supponiamo che ogni sottosistema sia macroscopico e in uno stato di equilibrio termodinamico. Come sappiamo, la condizione di equilibrio globale si ottiene massimizzando l'entropia ed   caratterizzata dal fatto che la pressione e la temperatura sono eguali per tutti i sottosistemi (equilibrio termico e meccanico globale).

In generale, la condizione di equilibrio termodinamico del sistema globale isolato corrisponde a un massimo locale per l'entropia. Questa pu  essere calcolata come somma delle entropie dei singoli sistemi, le quali, a causa dell'agitazione termica, non sono esattamente costanti, ma subiscono delle piccole fluttuazioni. Tali fluttuazioni possono provocare mutamenti nell'entropia totale. Ora, la richiesta di massimo locale per l'entropia di uno stato di equilibrio comporta che le fluttuazioni termiche dell'entropia siano negative. La valutazione delle fluttuazioni termiche avviene calcolando  $\delta S$  al secondo ordine.

**Fluttuazioni in un sottosistema**

Consideriamo un sottosistema del sistema totale. Denotiamo le fluttuazioni dell'energia, del volume e del numero di componenti elementari del sottosistema rispetto ai valori di equilibrio, con  $\Delta U$ ,  $\Delta V$  e  $\Delta N$ . La variazione dell'entropia del sottosistema, al secondo ordine, vale

$$\begin{aligned} \delta S &= \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right) \Delta U + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right) \Delta V + \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right) \Delta N + \\ &+ \frac{1}{2} \left[ \Delta \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right) \Delta U + \Delta \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right) \Delta V + \Delta \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right) \Delta N \right] \end{aligned}$$

dove abbiamo inteso

$$\Delta \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right) = \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \Delta U + \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial U} \Delta V + \frac{\partial^2 S}{\partial N \partial U} \Delta N.$$

Tutte le derivate parziali sono intese come calcolate nel punto di equilibrio per il sistema composto. Poich  il punto di equilibrio   un massimo locale, i termini lineari si annullano di modo che

$$\delta S = \frac{1}{2} \left[ \Delta \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right) \Delta U + \Delta \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right) \Delta V + \Delta \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right) \Delta N \right] =$$

$$= \frac{1}{2} \left[ \Delta \left( \frac{1}{T} \right) \Delta U + \Delta \left( \frac{p}{T} \right) \Delta V - \Delta \left( \frac{\mu}{T} \right) \Delta N \right]$$

D'altra parte,

$$\begin{aligned} \Delta \left( \frac{1}{T} \right) \Delta U + \Delta \left( \frac{p}{T} \right) \Delta V - \Delta \left( \frac{\mu}{T} \right) \Delta N &= \\ -\frac{1}{T^2} \Delta T \Delta U + \frac{1}{T} \Delta p \Delta V - \frac{p}{T^2} \Delta T \Delta V - \frac{1}{T} \Delta \mu \Delta N + \frac{\mu}{T^2} \Delta T \Delta N &= \\ -\frac{1}{T} \Delta T \left( \frac{\Delta U}{T} + \frac{p \Delta V}{T} - \frac{\mu \Delta N}{T} \right) + \frac{1}{T} \Delta p \Delta V - \frac{1}{T} \Delta \mu \Delta N &= \frac{1}{T} [-\Delta T \Delta S + \Delta p \Delta V - \Delta \mu \Delta N] \end{aligned}$$

infine,

$$\delta S = -\frac{1}{2T} [\Delta T \Delta S - \Delta p \Delta V + \Delta \mu \Delta N].$$

**Fluttuazione  
in funzione  
di  $T, V, N$**

Se scegliamo  $T, V, N$  come variabili indipendenti, abbiamo

$$\Delta S = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,N} \Delta T + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T,N} \Delta V + \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{T,V} \Delta N$$

dal differenziale dell'energia libera, usando il teorema di Schwarz, troviamo

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{N,T} &= -\frac{\partial^2 F(T, V, N)}{\partial V \partial T} = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V,N} \\ \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{T,V} &= -\frac{\partial^2 F(T, V, N)}{\partial N \partial T} = -\left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{V,N} \end{aligned}$$

sicché

$$\Delta S = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,N} \Delta T + \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V,N} \Delta V - \left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{V,N} \Delta N.$$

La fluttuazione della pressione, invece,

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

ancora dal differenziale dell'energia libera,

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

di modo che

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

Infine, la fluttuazione del potenziale chimico è data da

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

Sostituiamo le espressioni trovate nella relazione per  $\delta S$ . Abbiamo

$$\delta S = -\frac{1}{2T} \left\{ \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,N} (\Delta T)^2 - \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T,N} (\Delta V)^2 + 2 \left( \frac{\partial \mu}{\partial V} \right)_{T,N} \Delta N \Delta V + \left( \frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{T,V} (\Delta N)^2 \right\}.$$

**Diagonaliz-  
zazione di  $\delta S$**

Adesso possiamo diagonalizzare l'espressione trovata ricordando che

$$\mu = \phi(T, p) = \frac{1}{N} \Phi(T, p, N)$$

e che

$$\left( \frac{\partial \phi}{\partial p} \right)_T = \frac{V}{N}.$$

Siccome  $p$  è una variabile estensiva,  $p = p(T, V/N)$  e

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

Per quanto concerne le derivate parziali del potenziale chimico, abbiamo

$$\mu(T, V, N) = \phi(T, p(T, V/N))$$

in modo che

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial \phi}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,N} = \frac{V}{N} \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,N},$$

allora

$$\delta S = -\frac{1}{2T} \left\{ \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,N} (\Delta T)^2 - \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,N} \left[ \Delta V - \left(\frac{V}{N}\right) \Delta N \right]^2 \right\}.$$

**Fluttuazione totale**

La fluttuazione per il sistema totale risulta

$$\delta S = -\frac{1}{2T} \sum_i \left\{ \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,N} (\Delta T)^2 - \left(\frac{\partial p}{\partial V_i}\right)_{T,N} \left[ \Delta V_i - \left(\frac{V_i}{N_i}\right) \Delta N_i \right]^2 \right\}$$

#### 1.4.6 Diseguaglianze termodinamiche

**Conseguenze della stabilità termodinamiche**

La stabilità termodinamica del sistema si realizza per  $\delta S < 0$ . Ne viene che devono risultare verificate le seguenti disequaglianze

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,N} > 0,$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,N} < 0.$$

Le due disequaglianze termodinamiche implicano che

- (i) a parità di volume e numero di costituenti elementari, l'entropia deve essere una funzione monotona crescente della temperatura;
- (ii) a temperatura costante e a numero di costituenti elementari fissato, la pressione deve diminuire all'aumentare del volume.

**Diseguaglianze termodinamiche**

Le due interessanti disequaglianze dimostrate, comportano la validità delle cosiddette **diseguaglianze termodinamiche** che ci accingiamo a ricavare. In una trasformazione reversibile  $\delta Q = C_V dT = T dS$ , sicché

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,N} > 0$$

(e l'energia interna è una funzione monotona crescente della temperatura). Definita la **compressibilità isoterma**  $\kappa_T$  come

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,N}$$

da cui

$$\kappa_T > 0.$$

Le disequaglianze  $C_V > 0$  e  $\kappa_T > 0$  sono, appunto, le disequaglianze termodinamiche.

**Teorema I.8** *Dalle disequaglianze termodinamiche discende*

$$C_p \geq C_V > 0.$$

**Dimostrazione**

La capacità termica a temperatura costante è data da

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

mentre, dal differenziale dell'energia libera,

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

Consideriamo come variabili indipendenti  $T, p, N$ , perciò

$$F(T, V, N) = F(T, V(T, p, N), N)$$

da cui,

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p,N} &= - \left( \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_{V,N} + \left( \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} \right)_N \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,N} = \\ &= \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,N} + \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V,N} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,N}. \end{aligned}$$

Ne viene che

$$C_p = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,N} + T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V,N} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,N} = C_V + T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V,N} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,N}$$

e, in base alle varie definizioni,

$$\kappa_T (C_p - C_V) = - \frac{T}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,N} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V,N} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,N}.$$

Consideriamo il teorema di Dini applicato all'eguaglianza, a  $N$  fissato,

$$V = V(T, p, N)$$

esso reca

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

da cui

$$C_p - C_V = \frac{1}{\kappa_T} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,N}^2$$

e, in base alle disequivalenze termodinamiche,

$$(c.v.d.) \quad C_p \geq C_V > 0.$$

Le seguenti relazioni

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,N} &= \frac{1}{T} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} = \frac{C_V}{T} > 0 \\ \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p,N} &= \frac{1}{T} \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p,N} = \frac{C_p}{T} > 0 \end{aligned}$$

mostrano come l'entropia sia una funzione crescente della temperatura sia a pressione che a volume costante.

**Funzioni  
convesse  
e concave**

Una funzione  $f(x)$  definita su un aperto convesso della retta reale si dice convessa, se dati due punti  $x_1$  e  $x_2$  nel dominio, con  $x_1 < x_2$ , per ogni  $\lambda \in [0, 1]$  vale

$$f(\lambda x_1 + (1 - \lambda) x_2) < \lambda f(x_1) + (1 - \lambda) f(x_2).$$

Quando  $f$  è derivabile due volte, la condizione di convessità è equivalente alla richiesta che  $f''(x) \geq 0$ . Una funzione si dice concava se il suo opposto definisce una funzione convessa.

Convessità di  
energia libera  
e potenziale  
di Gibbs

Per quanto concerne l'energia libera,

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_{V,N} &= -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,N} = -\frac{C_V}{T} < 0, \\ \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_{T,N} &= -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N} = \frac{1}{\kappa_T T} > 0,\end{aligned}$$

pertanto  $F$  è una funzione concava della temperatura e convessa del volume. Analogamente, le relazioni

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial T^2}\right)_{p,N} &= -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p,N} = -\frac{C_p}{T} < 0, \\ \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial p^2}\right)_{T,N} &= \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,N} = -V\kappa_T < 0,\end{aligned}$$

mostrano come il potenziale di Gibbs sia una funzione concava della temperatura e della pressione.

## 1.5 Fasi termodinamiche

In questa sezione descriveremo le transizioni tra le fasi termodinamiche nelle quali può venire a trovarsi un sistema macroscopico. Descriveremo le transizioni da un punto di vista generale, ci occuperemo della loro spiegazione qualitativa in termini dell'equazione di van der Waals e infine presenteremo un semplice ed interessante esempio usando l'entropia di mescolamento.

### 1.5.1 Analisi qualitativa delle transizioni di fase

Fasi e transizioni

A seconda delle condizioni dei parametri termodinamici i sistemi macroscopici possono trovarsi in diverse fasi che corrispondono a diversi stati di aggregazione. I passaggi tra una fase e l'altra si dicono transizioni di fase. Durante le transizioni si assiste alla coesistenza di una o più fasi.

Transizioni in un  
sistema  $(V, p, T)$

Consideriamo un sistema individuabile in termini di temperatura, volume e pressione. Nel piano  $V, p$ , tipicamente, le isoterme presentano dei tratti orizzontali che corrispondono alle transizioni di fase, sicché, durante una trasformazione di fase, la variazione del volume avviene a pressione costante, e viene violata la diseuguaglianza termodinamica

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,N} < 0,$$

che, del resto, era stata derivata supponendo tutto il sistema in un'unica fase.

Analisi  
qualitativa  
nei piani  
 $(T, p)$  e  $(V, p)$

Sempre dall'analisi dei diagrammi  $T, p$  e  $V, p$  si notano le seguenti particolarità:

- per valori bassi di  $V, p, T$  lo stato liquido non compare e si ha solo passaggio da stato solido a stato gassoso; aumentando la temperatura si ottengono isoterme che esplorano tutte e tre le fasi;
- esistono una pressione  $p_0$  e una temperatura  $T_0$  alle quali convivono tutti e tre gli stati di aggregazione; nel piano  $(T, p)$  il punto  $(T_0, p_0)$  si dice **punto triplo**;  $T_0$  è la temperatura minima alla quale compare la transizione allo stato liquido;
- aumentando ancora la temperatura, da un certo punto in poi si rinviene che non è più possibile passare allo stato liquido, sicché le fasi possibili tornano a essere solo quella gassosa e quella solida; la temperatura massima alla quale compare ancora la transizione allo stato liquido si chiama **temperatura critica** e si denota con  $T_C$ ;
- l'isoterma alla temperatura  $T_C$  è caratterizzata, nel piano  $(V, p)$ , da un passaggio liscio dallo stato gassoso allo stato liquido, di modo che lo stato liquido è localizzato in un solo punto  $(V_C, p_C)$ ;

Nel piano  $(T, p)$  le fasi occupano regioni distinte separate da curve dette **curve di coesistenza**. Nei punti che giacciono sulle curve di coesistenza convivono le fasi separate dalle curve stesse. L'analisi sperimentale riassunta sopra mostra che per pressioni e temperature basse compare

una sola curva di coesistenza tra stato solido e stato gassoso. Al punto triplo tale curva si dirama, da un lato, proseguendo a separare fase solida da fase gassosa, dall'altro divenendo la curva di coesistenza liquido-gas. Quest'ultima si interrompe nel punto critico, mentre la prima prosegue all'infinito.

### 1.5.2 Equazione di Clapeyron

L'equazione di Clapeyron determina la derivata prima della pressione rispetto alla temperatura lungo la curva di coesistenza.

Eguaglianza  
del potenziale  
chimico nei  
punti di  
coesistenza

Consideriamo la curva di coesistenza liquido-gas. Preso un punto  $(p, T)$  su tale curva denotiamo con  $N_1$  e  $\mu_1(p, T)$  il numero di particelle e il potenziale chimico del liquido, mentre denotiamo con  $N_2$  e  $\mu_2(p, T)$  le due quantità riferite al gas (il gas in equilibrio con il liquido alla transizione di fase si dice vapore saturo del liquido). Allora

**Teorema I.9** *Nei punti di coesistenza delle fasi di una sostanza formata da un solo tipo di molecole si ha*

$$\mu_1(p, T) = \mu_2(p, T).$$

**Dimostrazione** Il potenziale di Gibbs totale del sistema liquido-vapor saturo vale

$$\Phi = N_1\mu_1(p, T) + N_2\mu_2(p, T)$$

A temperatura e pressione fissate, lo stato stabile del sistema minimizza  $\Phi$  perciò è individuato dal principio variazionale  $\delta\Phi = 0$  tenuto conto che  $N_1 + N_2 = N$ . Perciò

$$\begin{aligned}\delta\Phi &= \delta N_1\mu_1(p, T) + \delta N_2\mu_2(p, T) = \\ &= \delta N_1[\mu_1(p, T) - \mu_2(p, T)] = 0\end{aligned}$$

(c.v.d.) sicché si ha la tesi.

Differenziale  
del potenziale  
chimico

Indichiamo con  $s' \equiv S/N$  e con  $v' \equiv V/N$ , allora abbiamo

$$\begin{aligned}d\Phi &= V dp - S dT + \mu dN \\ \mu(T, p) &= \Phi(T, p, N) / N \\ d\mu &= \frac{1}{N} \left( \frac{\partial\Phi}{\partial p} \right)_{T, N} dp + \frac{1}{N} \left( \frac{\partial\Phi}{\partial T} \right)_{p, N} dT = v' dp - s' dT\end{aligned}$$

essendo  $dN = 0$ .

Equazione di  
Clapeyron

Lungo la curva di coesistenza si ha  $\mu_1(p, T) = \mu_2(p, T)$ , perciò ogni grandezza fisica dipende da una sola variabile che possiamo identificare con la temperatura. Dunque,  $p = p(T)$  e si ha

$$\mu_1(p(T), T) = \mu_2(p(T), T),$$

derivando in  $T$ ,

$$\frac{\partial\mu_1}{\partial p} \frac{dp}{dT} + \frac{\partial\mu_1}{\partial T} = \frac{\partial\mu_2}{\partial p} \frac{dp}{dT} + \frac{\partial\mu_2}{\partial T}$$

cioè, usando il differenziale del potenziale chimico

$$\frac{dp}{dT} (v_2' - v_1') = s_2' - s_1'.$$

Se  $m$  è la massa dei costituenti elementari che andiamo a considerare, posto  $v \equiv V/m$  e  $s \equiv S/m$ , troviamo

$$\frac{dp}{dT} (v_2 - v_1) = s_2 - s_1.$$

La quantità  $s_2 - s_1$  rappresenta la variazione di entropia nel passaggio dallo stato liquido allo stato gassoso di una unità di massa di sostanza alla temperatura costante  $T$  pari alla temperatura di evaporazione. Posto

$$\lambda \equiv T (s_2 - s_1)$$

abbiamo che  $\lambda$ , **calore latente di evaporazione**, è la quantità di energia che si deve fornire a

una unità di massa (a  $p, T$  e perciò  $V$  fissati) di liquido perché evapori. In definitiva, abbiamo l'**equazione di Clapeyron**,

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T(v_2 - v_1)},$$

che vale per tutti e tre i passaggi di fase.

Poiché  $\lambda$  è positivo, l'inclinazione della curva di coesistenza dipende dal segno di  $v_2 - v_1$ . Nel passaggio liquido-gas, la densità diminuisce,  $v$  diminuisce e la pendenza è positiva. Viceversa, nel passaggio liquido-solido il comportamento varia da sostanza a sostanza. L'acqua, diversamente dalla quasi totalità degli altri sistemi termodinamici, ha una densità maggiore allo stato liquido, perciò  $\rho_2 > \rho_1$ , sicché  $v_1 > v_2$  e la pendenza è negativa (all'aumento della pressione la temperatura di fusione aumenta ed ecco perché i pattini da ghiaccio sono costruiti con una lama).

### 1.5.3 Gas soprassaturo

#### Descrizione del fenomeno

Come abbiamo già ampiamente discusso, un sistema puro ( $V, p, T$ ) che si trovi inizialmente in uno stato gassoso a una temperatura maggiore di quella del punto triplo, una volta compresso isotericamente, vede aumentare la sua pressione fino al valore di saturazione quando ha inizio la condensazione e si formano le prime gocce di liquido. Al diminuire ulteriore del volume, la quantità di liquido aumenta, ma la pressione rimane costante, finché tutto il vapor saturo sparisce e la pressione riprende ad aumentare.

Tuttavia, se il sistema non contiene impurità (che agiscono da centri di condensazione), raggiunto il punto di saturazione, diminuendo molto lentamente il volume, si può osservare che la pressione continua ad aumentare senza che compaia lo stato liquido. In queste condizioni, il gas è detto soprassaturo e il fenomeno descritto si dice **soprassaturazione**. Un fenomeno del tutto analogo si ha partendo dallo stato liquido: raggiunta la pressione di saturazione, aumentando lentamente il volume del liquido, la pressione continua a diminuire prima che l'evaporazione abbia realmente inizio (**sopraraffreddamento**).

Gli stati in cui il gas è soprassaturo sono di equilibrio, ma non sono stabili, al contrario di quelli corrispondenti al tratto orizzontale dell'isoterma, perciò basta una piccola perturbazione che essi vengano distrutti.

#### Interpretazione

Quanto descritto può essere interpretato in termini di effetti di bordo (i quali, stavolta, si fanno veramente sentire). Il passaggio dallo stato gassoso allo stato liquido alla pressione di saturazione è sfavorito dal fatto che l'energia interna del liquido contiene un termine aggiuntivo dovuto alla tensione superficiale. Dunque, il bilancio energetico inibisce la condensazione e sono necessarie pressioni più elevate affinché la formazione di liquido abbia inizio.

### 1.5.4 Equazione di stato di van der Waals

Come detto, i fenomeni di soprassaturazione e sopraraffreddamento suggeriscono l'esistenza di stati di equilibrio (instabile) per il sistema. In particolare, è naturale pensare che esistano stati instabili che raccordino in modo liscio i due rami della curva nel piano ( $V, p$ ) collegati dal segmento orizzontale rappresentante gli stati di equilibrio stabile. Siamo interessati a un modello che preveda una isoterma liscia, raccordata a quella sperimentale sia per gli stati stabili, sia per quelli instabili osservabili sperimentalmente.

A questo scopo si considera il modello di van der Waals secondo il quale una mole di gas ha come equazione di stato la seguente

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

dove, rispetto all'equazione di gas perfetto, si toglie il volume molecolare complessivo,  $b > 0$ , dal volume totale e si tiene conto delle interazioni molecolari con il termine  $a > 0$ .

Utilizzando l'equazione di van der Waals si ottengono isoterme lisce che a basse temperature presentano un massimo e un minimo locale, mentre ad alte temperature, solo un flesso obliquo. Si determina anche una temperatura critica,  $T_c$ , alla quale compare un flesso orizzontale come si rinviene sperimentalmente.

L'interpretazione delle curve così ottenute è la seguente

- per  $T > T_c$  si può assumere che quella di van der Waals sia effettivamente l'equazione di stato del fluido;
- a  $T = T_c$  si ha l'isoterma critica corrispondente al passaggio liscio da fase liquida a fase gassosa;
- per  $T < T_c$  si assume che il sistema ammetta due possibili fasi. Al variare di  $V$  e  $p$ , si deve incontrare una transizione di fase di prima specie (curva continua, con derivata prima discontinua); per descrivere gli stati di coesistenza occorre modificare la curva di van der Waals che si suppone descrivere gli stati instabili.

#### Modifica delle isoterme

Dobbiamo specificare come avviene la modifica delle isoterme di cui nell'ultimo punto. Si tratta cioè di dire dove e come deve essere inserito il tratto orizzontale. Poiché sperimentalmente le isoterme sono monotone non decrescenti, il tratto orizzontale dovrà essere inserito tra i due estremi locali della curva di van der Waals. La costruzione di Maxwell ci dice che il tratto orizzontale va piazzato di modo che le regioni compresa tra la curva e il tratto dalla parte del massimo locale e dalla parte del minimo locale abbiano aree eguali. Vediamo come si dimostra questa proprietà. Si pensi a un ciclo reversibile che percorre tutta la curva di van der Waals e il tratto orizzontale, per esso

$$0 = \Delta S = \frac{1}{T} \oint \delta Q$$

di modo che

$$0 = \oint \delta Q = W,$$

ma il lavoro è dato proprio dall'area racchiusa dalla curva descrivente il ciclo, per cui vale la costruzione di Maxwell. Si noti come questo stesso argomento non si può applicare a un ciclo che passi per il solo massimo o il solo minimo, infatti tale ciclo non sarebbe reversibile. Il punto è che l'intersezione del tratto orizzontale e della van der Waals rappresenta due stati diversi se lo si raggiunge sull'uno o sull'altro cammino: in un caso è stabile, nell'altro instabile.

#### Stati di equilibrio stabile

Vediamo che gli stati di equilibrio stabile sono effettivamente quelli sul segmento orizzontale costruito come prescritto da Maxwell.

Siano  $A$  e  $B$  gli stati agli estremi del tratto orizzontale, sia  $V$  un volume compreso nel detto tratto. Sia  $p_w$  la pressione lungo l'isoterma a  $T$  della van der Waals, mentre sia  $p_s$  la pressione di saturazione a  $T$ . Sia  $C$  lo stato  $(V, p_s)$  e sia  $C'$  lo stato  $(V, p_w^C)$  sulla van der Waals. Per mostrare che  $C$  è di equilibrio stabile, siccome siamo a volume fissato, dobbiamo vedere che  $F(C) \leq F(C')$ . D'altra parte,

$$\begin{aligned} F(C') &= F(A) - \int_{V_A}^V p_w dV \\ F(C) &= F(A) - \int_{V_A}^V p_s dV \end{aligned}$$

da cui

$$F(C) - F(C') = \int_{V_A}^V (p_w - p_s) dV \leq 0$$

per la costruzione di Maxwell.

### 1.5.5 Gas di van der Waals

#### Equazione di stato

L'equazione di van der Waals per  $n$  moli di gas è

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right) \left(\frac{V}{n} - b\right) = RT$$

che può essere riscritta come

$$\frac{pV}{n} \left[1 - \frac{bn}{V}\right] = RT - \frac{an}{V} \left[1 - \frac{bn}{V}\right]$$

$$\begin{aligned}
 pV &= nRT \left\{ \frac{1}{1 - bn/V} - \frac{a}{RTV} \right\} = \\
 &= nRT \left\{ \sum_{k=0}^{\infty} b^k \left( \frac{n}{V} \right)^k - \frac{a}{RTV} \right\}
 \end{aligned}$$

di modo che il secondo e il terzo coefficiente del viriale risultano

$$\begin{aligned}
 B(T) &= b - \frac{a}{RT}, \\
 C(T) &= b^2,
 \end{aligned}$$

che hanno le caratteristiche discusse a suo tempo.

**Energia interna** Ricordando l'equazione di consistenza

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p$$

essendo

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2},$$

si ha

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \frac{an^2}{V^2}$$

da cui

$$U(T, V) = -\frac{an^2}{V} + u(T).$$

Tuttavia, assumendo che il calore molare sia costante nella temperatura,

$$\left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = C_V$$

si conclude

$$U(T, V) = nC_V T - \frac{an^2}{V} + U_0$$

il termine

$$-\frac{an^2}{V},$$

proporzionale alla densità del gas, tiene conto dell'interazione delle molecole del gas che è trascurabile nei gas perfetti.

**Entropia** Per l'entropia, abbiamo

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV = \frac{nC_V}{T} dT + \frac{nR}{V - nb} dV$$

perciò

$$S = nC_V \log T + nR \log \left( \frac{V}{n} - b \right) + S_0.$$

**Valori critici** Per  $n = 1$  e per  $T = T_c$  e  $p = p_c$  abbiamo

$$p_c V^3 - (p_c b + RT_c) V^2 + aV - ab = 0$$

che deve avere una sola radice, perciò deve essere equivalente alla

$$p_c (V - V_c)^3 = 0,$$

da cui

$$\begin{aligned}
 3V_c p_c &= p_c b + RT_c \\
 3V_c^2 p_c &= a \\
 V_c^3 p_c &= ab
 \end{aligned}$$

che ha per soluzione

$$\begin{aligned} V_c &= 3b, \\ p_c &= \frac{a}{27b^2}, \\ T_c &= \frac{8a}{27bR}. \end{aligned}$$

**Stati corrispondenti**

I valori di  $a$  e  $b$  dipendono dal gas che si considera e così, dunque, vale per i valori critici di pressione, temperatura e volume. Introduciamo allora le variabili

$$p \equiv \frac{p}{p_c}, \quad v \equiv \frac{V}{V_c}, \quad t \equiv \frac{T}{T_c}.$$

Con questa posizione l'equazione di van der Waals, diviene

$$\left(p + \frac{3}{v^2}\right) \left(v - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3}t$$

che è valida per tutti i gas. Gli stati di gas differenti che individuano gli stessi valori della terna  $p, v, t$  si dicono **stati corrispondenti**.

### 1.5.6 Miscela binaria

**Modello termodinamico**

Un esempio interessante di transizione di fase avviene, a causa dell'entropia di mescolamento, nelle miscele binarie.

Un sistema sia composto da due fluidi A e B diversi (particelle distinguibili). Trascurando le interazioni tra i due tipi di fluido, lo stato di equilibrio stabile è costituito da una miscela omogenea che realizza il massimo mescolamento e il cui potenziale di Gibbs vale, come abbiamo visto a suo tempo,

$$\Phi_L = N_A \mu_A^0(p, T) + N_B \mu_B^0(p, T) + N_A kT \log x_A + N_B kT \log x_B$$

dove  $\mu^0$  indica il potenziale chimico in assenza di mescolamento. Posto  $N \equiv N_A + N_B$  abbiamo

$$x_A = \frac{N_A}{N}, \quad x_B = \frac{N_B}{N} = 1 - x_A.$$

D'altra parte, per rendere realistico il nostro modello termodinamico, dobbiamo aggiungere un termine di interazione, perciò introduciamo nel potenziale di Gibbs  $N\lambda x_A x_B$  dove  $\lambda$  si può ritenere costante, per ottenere

$$\Phi = \Phi_L + N\lambda x_A x_B.$$

Nel caso, invece, in cui i fluidi non si mescolano, ma restano del tutto separati, l'interazione è solo un termine di bordo e noi lo trascuriamo, di modo che il potenziale di Gibbs vale

$$\Phi_S = N_A \mu_A^0(p, T) + N_B \mu_B^0(p, T),$$

sicché

$$\begin{aligned} \Delta\Phi_{\text{mix}} &= \Phi - \Phi_S = N_A kT \log x_A + N_B kT \log x_B + N\lambda x_A x_B = \\ &= N [x_A kT \log x_A + x_B kT \log x_B + \lambda x_A x_B] \end{aligned}$$

che rappresenta l'effetto del massimo mescolamento dei due fluidi.

$\Delta\Phi_{\text{mix}}$  contiene un termine dovuto all'entropia di mescolamento che è negativo, perciò favorisce il mescolamento, e un termine dovuto all'interazione. Se  $\lambda < 0$ , i due fluidi si attraggono e il mescolamento è favorito, oltre che dal punto di vista dell'entropia, anche nel bilancio energetico; viceversa, se  $\lambda > 0$ , i fluidi si respingono e il mescolamento è sfavorito dal punto di vista dell'energia. Chiaramente il caso interessante è quello in cui  $\lambda > 0$ , visto che si ha concorrenza di due tendenze opposte.

**Aspetti fenomenologici**

Se  $\lambda > 0$  si osserva una transizione di fase. Per temperature superiori a una certa temperatura critica, i due fluidi si mescolano in maniera massimale e formano un'unica miscela omogenea. Per temperature inferiori, invece, la miscela ammette una transizione di fase al variare delle concentrazioni. Quando la concentrazione di uno dei due fluidi è sufficientemente bassa, si ha massimo mescolamento; se si continua ad aumentare la concentrazione di uno dei due fluidi,

da un certo punto in poi, il sistema si decompone in due parti distinte che chiameremo fase I e fase II. Ciascuna delle due fasi è data da una miscela di per sé omogenea dei due fluidi. Le concentrazioni delle due fasi sono univocamente determinate da  $\lambda$  e  $T$ .

**Temperatura critica**

Introduciamo il potenziale di mixing per molecola

$$\phi_{\text{mix}}(x_A) \equiv \frac{\Delta\Phi_{\text{mix}}}{N_A + N_B} = x_A kT \log x_A + (1 - x_A) kT \log(1 - x_A) + \lambda x_A (1 - x_A)$$

Consideriamo fissata la temperatura e la pressione. Il sistema si trova allora nello stato che minimizza il potenziale di Gibbs, perciò  $\phi_{\text{mix}}$ . Calcoliamone allora le derivate,

$$\begin{aligned} \phi'_{\text{mix}}(x_A) &= kT \log x_A - kT \log(1 - x_A) + \lambda(1 - 2x_A) = \\ &= kT \log \frac{x_A}{1 - x_A} + \lambda(1 - 2x_A); \\ \phi''_{\text{mix}}(x_A) &= \frac{kT}{x_A(1 - x_A)} - 2\lambda. \end{aligned}$$

Ricordiamo che  $x_A \in [0, 1]$  e  $\lambda > 0$ . Analizzando la derivata prima seconda si nota che essa si annulla per  $x_A = 1/2$ , come del resto segue dal fatto che  $\phi_{\text{mix}}$  è una funzione simmetrica rispetto a  $x_A = 1/2$ .

La derivata seconda presenta un minimo globale in  $x_A = 1/2$ , visto che  $x_A(1 - x_A)$  presenta ivi un massimo locale. Ora, se tale minimo è positivo,  $\phi''_{\text{mix}}$  è sempre positiva, di modo che  $\phi_{\text{mix}}$  è una funzione convessa. Viceversa, quando il minimo diviene minore di zero,  $x_A = 1/2$  rappresenta un massimo locale per  $\phi_{\text{mix}}$ , la derivata seconda si annulla due volte, sicché ci sono due flessi, e quindi due minimi locali (simmetrici).

Definiamo la temperatura critica come quel valore di  $T$  per cui il minimo di  $\phi''_{\text{mix}}$  è nullo. Cioè

$$0 = \phi''(1/2) = 4kT - 2\lambda \implies T_C = T = \frac{\lambda}{2k}.$$

**Alte temperature**

Mostriamo adesso che il modello termodinamico costruito, riproduce gli aspetti fenomenologici descritti sopra.

**Teorema I.10**

*Per  $T > T_C$  si realizza il massimo mescolamento, perciò il sistema è costituito da un'unica miscela omogenea.*

**Dimostrazione**

Per semplicità, confrontiamo il caso in cui si ha una miscela omogenea, in cui la concentrazione di A è  $x_A$ , alla situazione in cui si hanno due miscele distinte in cui A ha concentrazione, rispettivamente,  $x_1$  e  $x_2$ . Per mescolamento in un'unica miscela, mescolamento massimale, il potenziale di Gibbs vale

$$\Phi = \Phi_L + N\phi_{\text{mix}}(x_A).$$

Per due miscele separate, invece,

$$\Phi' = \Phi_L + N_1\phi_{\text{mix}}(x_1) + N_2\phi_{\text{mix}}(x_2),$$

dove  $N_i$  è il numero totale di particelle nella miscela  $i$ . Vogliamo mostrare che  $\Phi \leq \Phi'$ . Sia  $\eta \in [0, 1]$  dato da

$$\eta \equiv \frac{N_1}{N},$$

allora

$$\Phi' = \Phi_L + N[\eta\phi_{\text{mix}}(x_1) + (1 - \eta)\phi_{\text{mix}}(x_2)].$$

D'altra parte, poiché  $x_A$  è la concentrazione globale del fluido A nel sistema, concludiamo

$$x_A = \eta x_1 + (1 - \eta)x_2$$

per cui

$$\frac{\Phi - \Phi'}{N} = \phi_{\text{mix}}(\eta x_1 + (1 - \eta)x_2) - [\eta\phi_{\text{mix}}(x_1) + (1 - \eta)\phi_{\text{mix}}(x_2)] \leq 0$$

(c.v.d.) dal momento che, a  $T > T_C$ ,  $\phi_{\text{mix}}$  è una funzione convessa.

**Basse  
temperature**

Come abbiamo detto, per  $T < T_C$  la funzione  $\phi_{\text{mix}}$  presenta due minimi locali simmetrici, in  $x_A^I$  e  $x_A^{II}$ , e un massimo locale in  $x_A = 1/2$ . La miscela dei due fluidi in cui la concentrazione di A è  $x_A^I$  sarà chiamata fase I, mentre la miscela in cui A ha concentrazione  $x_A^{II}$  si dirà fase II. Le due fasi, come detto, rappresentano stati di equilibrio stabile per il sistema. Mantenendo la temperatura e la pressione costanti, si può immaginare di aumentare la concentrazione globale di A,  $x_A$ , in un recipiente contenente inizialmente B. Per  $0 \leq x_A \leq x_A^I$ , è favorita la situazione di massimo mescolamento (si ragiona come nel teorema precedente, visto che in questo tratto  $\phi_{\text{mix}}$  è convessa) e si ha un'unica miscela omogenea. Raggiunto  $x_A = x_A^I$  il sistema si trova tutto nella fase I, un'unica miscela omogenea con concentrazione di A, pari a  $x_A^I$ . Al successivo aumentare di  $x_A$ , per  $x_A^I < x_A < x_A^{II}$ , il sistema vede convivere le due fasi, una miscela omogenea in fase I, separata dalla miscela omogenea in fase II. Questo perché nel tratto detto  $\phi_{\text{mix}}$  è una funzione concava (ancora, si ragiona come nel teorema precedente). Infine, per  $x_A \geq x_A^{II}$  il sistema torna a formare un'unica miscela omogenea. La curva di coesistenza  $x_A, T$  si ottiene disegnando nel piano  $x_A, T$  i due punti di minimo di  $\phi_{\text{mix}}$  corrispondenti a ogni data  $T < T_C$ . A  $T = T_C$  si ha un solo  $x_A$ , mentre la curva non ha punti nella regione  $T > T_C$ .



# Fisica cinetica

In questo capitolo esaminiamo la dinamica molecolare, sotto ipotesi molto particolari (e comunque ragionevoli), quali la forte diluizione e il caos molecolare, per derivare l'equazione di Boltzmann che descrive l'andamento temporale della funzione  $f$  di Boltzmann. Tale funzione è definita in modo da approssimare macroscopicamente la distribuzione dei punti di un sistema nello spazio delle fasi  $\mu$  (di singola particella). Essendo libera dai dettagli dell'interazione microscopica (che nel modello della fisica cinetica è ridotta all'osso), la funzione  $f$  soddisfa un'equazione molto generale che possiede una soluzione universale per la descrizione dell'equilibrio termodinamico.

La generalità dei risultati rende la teoria cinetica un primo passo verso la comprensione della termodinamica a partire dallo studio dei processi elementari.

Nel corso del capitolo, si applica l'equazione del trasporto di Boltzmann allo studio della fluidodinamica.

## II.1 L'equazione del trasporto di Boltzmann

### II.1.1 Funzioni di distribuzione

**Il modello della teoria cinetica**

L'equazione del trasporto è importante per studiare il legame tra meccanica statistica ed entropia. In particolare, fornisce un modo per interpretare il fatto che la termodinamica non è reversibile, laddove le leggi microscopiche sono reversibili.

La teoria cinetica vale solo in condizioni di forte diluizione, quando, cioè, le particelle interagiscono in modo trascurabile e lo fanno per urto, cioè tramite una forza a corto raggio. In altre parole, vogliamo studiare un gas formato da molecole **puntiformi** soggette a urti elastici. Il nostro modello è ulteriormente semplificato dal fatto che supponiamo che gli urti coinvolgano sempre due particelle (la supposizione non è troppo restrittiva, perché processi a tre particelle sono molto improbabili).

**Distribuzione microscopica**

L'equazione del trasporto è una costruzione di Boltzmann, perciò è ambientata nello spazio delle fasi  $\mu$  di singola particella. Poniamo di avere a che fare con  $N$  particelle, ciascuna individuata da una posizione e una velocità  $(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t)$  a un dato istante  $t$ . Se numeriamo le particelle e ne determiniamo le equazioni del moto troviamo un insieme di traiettorie  $\{(\mathbf{x}_\alpha(t), \mathbf{v}_\alpha(t)) | t \in \mathbb{R}\}_{\alpha \in J_N}$  che definisce una **funzione di distribuzione microscopica**

$$\mathcal{F}(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) \equiv \sum_{\alpha=1}^N \delta^{(3)}(\mathbf{x} - \mathbf{x}_\alpha(t)) \delta^{(3)}(\mathbf{v} - \mathbf{v}_\alpha(t))$$

di modo che il numero di particelle contenute nel volume  $d^3\mathbf{x} d^3\mathbf{v}$  all'istante  $t$  vale esattamente

$$\mathcal{F}(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) d^3\mathbf{x} d^3\mathbf{v}$$

La funzione  $\mathcal{F}$  ingloba **tutta** l'informazione sullo stato microscopico del sistema.

**Distribuzione macroscopica**

La conoscenza dettagliata di  $\mathcal{F}$  è impossibile in pratica, e comunque inutile ai fini dello studio termodinamico del sistema. Le informazioni che ci interessano sono quelle microscopiche collegate ai dati macroscopici ed il problema è proprio quello di isolare dalla  $\mathcal{F}$  quantità che siano osservabili. Il modo per fare questo è facilmente immaginabile. All'istante  $t$ , isoliamo un

volume  $\Delta$  nello spazio  $\mu$  centrato attorno al punto  $(\mathbf{x}, \mathbf{v})$ , se questo volume è macroscopico, ma allo stesso tempo molto piccolo nei confronti del volume totale occupato dal sistema, allora possiamo porre

$$f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) \Delta = \int_{\Delta} \mathcal{F}(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) d^3\mathbf{x} d^3\mathbf{v}$$

In questo modo  $f$  viene a essere definita come una densità efficace, misurabile concretamente. Per comprendere la natura di  $f$  si deve pensare alla definizione delle distribuzioni di massa o di carica: siccome la materia e la carica sono granulari, la densità microscopica è una somma di delta (è fortemente discontinua), ma al netto delle misure pratiche risulta approssimabile con funzioni lisce.

Più rigorosamente, se  $D$  è un qualunque volume nello spazio delle fasi, definiamo  $f$  come quella funzione  $\mathcal{C}^\infty$  tale da approssimare la  $\mathcal{F}$ , di modo che

$$\frac{\int_D (\mathcal{F} - f)(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) d^3\mathbf{x} d^3\mathbf{v}}{\int_D \mathcal{F}(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) d^3\mathbf{x} d^3\mathbf{v}} \ll 1$$

cioè la differenza tra il numero di particelle contate da  $f$  e quello effettivo è percentualmente molto piccola. L'approssimazione sarà tanto migliore quanto più il volume  $D$  diviene grande (il denominatore cresce).

La distribuzione  $f$  non individua completamente lo stato microscopico, ma è sufficiente a trattare il comportamento macroscopico del sistema.

### II.1.2 Equazione del trasporto

**Evoluzione temporale per  $f$**

Quello che vogliamo fare adesso è determinare un'equazione per l'evoluzione temporale della funzione  $f$ . La derivata totale nel tempo della funzione  $f$  vale

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial \mathbf{x}} \cdot \mathbf{v} + \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}} \cdot \dot{\mathbf{v}}$$

se il sistema è immerso in un campo di forza esterno  $F$ , allora  $\dot{\mathbf{v}} = F/m$ , dunque

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial \mathbf{x}} \cdot \mathbf{v} + \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}} \cdot \frac{\mathbf{F}}{m}$$

**Equazione di continuità**

Se isoliamo un dato volume  $D$  nello spazio delle fasi  $\mu$  avente  $\Sigma$  come frontiera, troviamo, del tutto in generale

$$\frac{d}{dt} \int_D f d^3\mathbf{x} d^3\mathbf{v} = - \int_{\Sigma} f(\dot{\mathbf{x}}, \dot{\mathbf{v}}) \cdot d\Sigma$$

(il numero di particelle in  $D$  diminuisce del numero di particelle che escono, al netto), per il teorema di Gauß, abbiamo

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \text{div}[(\dot{\mathbf{x}}, \dot{\mathbf{v}}) f] = 0$$

che è l'equazione di continuità.

**Evoluzione in assenza di urti**

Se trascuriamo le interazioni, abbiamo che l'hamiltoniana totale del sistema è data da

$$H_{\text{tot}}(\mathbf{P}, \mathbf{Q}) = \sum_{i=1}^N H(\mathbf{p}_i, \mathbf{q}_i),$$

cioè  $H_{\text{tot}}$  è completamente separata in somma di hamiltoniane di singola particella, tutte eguali in forma. Ne viene che  $D$  evolve secondo le equazioni del moto dettate da  $H$ , perciò

$$\text{div}[(\dot{\mathbf{x}}, \dot{\mathbf{v}}) f] = \nabla \cdot [(\dot{\mathbf{x}}, \dot{\mathbf{v}}) f] = (\nabla f) \cdot (\dot{\mathbf{x}}, \dot{\mathbf{v}}) + f \text{div}(\dot{\mathbf{x}}, \dot{\mathbf{v}}),$$

ma

$$\text{div}(\dot{\mathbf{x}}, \dot{\mathbf{v}}) = \sum_i \frac{\partial v_i}{\partial x_i} + \frac{1}{m} \frac{\partial F_i}{\partial v_i} = 0$$

Abbiamo, allora

$$0 = \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial \mathbf{x}} \cdot \mathbf{v} + \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}} \cdot \frac{\mathbf{F}}{m} = \frac{df}{dt}$$

**Equazione del trasporto**

Teniamo conto degli urti molecolari. In assenza di urti, come abbiamo visto,  $df/dt = 0$ , cioè il numero di particelle in un dato volume è costante. Viceversa, in presenza di urti, dobbiamo aspettarci che il numero di particelle vari a causa delle collisioni. Se consideriamo un volume  $d^3\mathbf{x} d^3\mathbf{v}$  e supponiamo che all'istante  $t$  il numero di particelle che entra a causa degli urti sia  $R$  e quello che esce sia  $Z$ , abbiamo

$$\frac{df}{dt} = R - Z \equiv \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}}$$

(dove l'ultimo membro rappresenta semplicemente una definizione). L'equazione per l'evoluzione di  $f$  diventa allora

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}} = \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial \mathbf{x}} \cdot \dot{\mathbf{x}} + \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}} \cdot \dot{\mathbf{v}}$$

che si dice **equazione del trasporto**.

**Urti binari**

Adesso ci dedichiamo al calcolo di  $R$  e  $Z$ , nell'ipotesi approssimativa in cui tutti gli urti coinvolgano solo due particelle (**urti binari**). Ragionevolmente le correzioni dovute alla presenza di urti a più particelle risulteranno trascurabili, visto che lavoriamo in condizioni di forte diluizione.

Ogni processo d'urto è caratterizzato dalle due velocità iniziali,  $\mathbf{v}$  e  $\mathbf{w}$ , e dalle due velocità finali  $\mathbf{v}'$  e  $\mathbf{w}'$ . Supponiamo, senz'altro, di essere in regime non relativistico. La conservazione dell'energia e dell'impulso impone

$$\begin{aligned} \mathbf{v} + \mathbf{w} &= \mathbf{v}' + \mathbf{w}' \\ |\mathbf{v}|^2 + |\mathbf{w}|^2 &= |\mathbf{v}'|^2 + |\mathbf{w}'|^2 \end{aligned}$$

visto che le masse sono tutte eguali.

Le due equazioni vettoriali si traducono in quattro equazioni reali, e visto che le incognite (reali) sono 6, l'urto ha bisogno di due parametri per essere caratterizzato. I due parametri possono essere scelti come  $(\theta, \phi) \equiv \alpha$  gli angoli (azimutale e longitudinale) che descrivono la posizione del versore lungo  $\mathbf{w}'$  rispetto a  $\mathbf{w}$ . L'elemento di angolo solido attorno alla direzione  $(\theta, \phi)$  sarà indicato con  $d\alpha$ , perciò

$$d\alpha = \sin \theta d\theta d\phi.$$

Se assumiamo che la molecola bersaglio sia quella con velocità iniziale  $\mathbf{v}$ , se  $I$  è il flusso delle molecole incidenti, allora la **sezione d'urto** differenziale vale

$$\sigma(\alpha) d\alpha = \frac{dN(\alpha)}{I}$$

dove  $dN(\alpha)$  è il numero di molecole diffuse nell'unità di tempo nella direzione  $\alpha$ , entro l'angolo solido  $d\alpha$ . Il numero di molecole diffuse da una singola molecola bersaglio nell'unità di tempo vale

$$N = \int dN(\alpha) = I \int \sigma(\alpha) d\alpha$$

perciò,  $\sigma(\alpha)$  è proporzionale alla probabilità che una molecola venga diffusa da un bersaglio entro l'angolo solido  $d\alpha$  attorno alla direzione  $\alpha$ .

**Proposizione II.1**

*Nel processo d'urto molecolare binario, con le notazioni di sopra, si ha*

$$\begin{aligned} |\mathbf{w}' - \mathbf{v}'| &= |\mathbf{w} - \mathbf{v}| \\ d^3\mathbf{v}' d^3\mathbf{w}' &= d^3\mathbf{v} d^3\mathbf{w} \end{aligned}$$

**Dimostrazione**

Infatti, introdotte le variabili  $\mathbf{s}$  e  $\mathbf{d}$  (con le rispettive accentate), date dalla somma di  $\mathbf{w}$  e  $\mathbf{v}$  e dalla differenza, entrambe divise per  $\sqrt{2}$ , dalle leggi di conservazione si ricava

$$\begin{aligned} \mathbf{s} &= \mathbf{s}' \\ |\mathbf{s}|^2 + |\mathbf{d}|^2 &= |\mathbf{s}'|^2 + |\mathbf{d}'|^2 \end{aligned}$$

da cui,

$$|\mathbf{w} - \mathbf{v}| = \sqrt{2} |\mathbf{d}| = \sqrt{2} |\mathbf{d}'| = |\mathbf{w}' - \mathbf{v}'|$$

L'eguaglianza  $|\mathbf{d}| = |\mathbf{d}'|$ , implica che la trasformazione che reca  $\mathbf{d}$  in  $\mathbf{d}'$  ha matrice jacobiana isometrica, in particolare essa ha determinante 1. Visto che la stessa cosa si ha per  $\mathbf{s}$  e  $\mathbf{s}'$ , che sono collegati dall'identità, si conclude

$$(c.v.d.) \quad d^3\mathbf{v} d^3\mathbf{w} = d^3\mathbf{s} d^3\mathbf{d} = d^3\mathbf{s}' d^3\mathbf{d}' = d^3\mathbf{v}' d^3\mathbf{w}'.$$

**Calcolo di  $Z$**  Evidentemente, il numero di molecole che esce dal volume  $d^3\mathbf{x} d^3\mathbf{v}$  (a causa degli urti molecolari),  $Z d^3\mathbf{x} d^3\mathbf{v}$ , è dato dal numero di collisioni che una particella in  $d^3\mathbf{x} d^3\mathbf{v}$ , con dato iniziale  $(\mathbf{x}, \mathbf{v})$ , subisce nell'unità di tempo. Poiché nel processo  $(\mathbf{v}, \mathbf{w}) \mapsto (\mathbf{v}', \mathbf{w}')$  il flusso incidente vale

$$|\mathbf{v} - \mathbf{w}| f(\mathbf{x}, \mathbf{w}, t)$$

il numero totale di urti vale

$$Z = \int d^3\mathbf{w} \int d\alpha \sigma(\alpha) I f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) = \int d^3\mathbf{w} \int d\alpha \sigma(\alpha) |\mathbf{v} - \mathbf{w}| f(\mathbf{x}, \mathbf{w}, t) f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t).$$

**Calcolo di  $R$**   $R d^3\mathbf{x} d^3\mathbf{v}$  è dato dal numero di collisioni nell'unità di tempo in cui una delle molecole si trova, dopo l'urto, nel punto  $(\mathbf{x}, \mathbf{v})$  entro un volume  $d^3\mathbf{x} d^3\mathbf{v}$ . Il processo che andiamo ad analizzare è allora

$$(\mathbf{v}', \mathbf{w}') \mapsto (\mathbf{v}, \mathbf{w})$$

Moltiplicando il flusso incidente,

$$f(\mathbf{x}, \mathbf{w}', t) |\mathbf{v}' - \mathbf{w}'|$$

per la sezione d'urto,  $\sigma'(\alpha')$  e per la densità di bersagli, abbiamo che il numero d'urti cercati che avvengono per unità di tempo vale

$$R d^3\mathbf{x} d^3\mathbf{v} = d^3\mathbf{x} \int_{J'} d^3\mathbf{v}' d^3\mathbf{w}' d\alpha' |\mathbf{v}' - \mathbf{w}'| f(\mathbf{x}, \mathbf{w}', t) f(\mathbf{x}, \mathbf{v}', t) \sigma'(\alpha')$$

dove il dominio  $J'$  indica che  $\mathbf{v}'$ ,  $\mathbf{w}'$  sono vincolate dall'aver fissato  $\mathbf{v}$ ,  $\mathbf{w}$  e  $\alpha'$ . Ovviamente,  $\mathbf{w}$  e  $\alpha'$  varieranno in tutto lo spazio a loro disposizione, mentre  $\mathbf{v}$  resta davvero fissata. Cambiando variabile e usando la proposizione di sopra,

$$R d^3\mathbf{x} d^3\mathbf{v} = d^3\mathbf{x} d^3\mathbf{v} \int d^3\mathbf{w} \int d\alpha |\mathbf{v} - \mathbf{w}| f(\mathbf{x}, \mathbf{w}', t) f(\mathbf{x}, \mathbf{v}', t) \sigma'(\alpha') d\alpha',$$

Poiché, sotto PT il processo

$$(\mathbf{v}', \mathbf{w}') \mapsto (\mathbf{v}, \mathbf{w})$$

va nel precedente

$$(\mathbf{v}, \mathbf{w}) \mapsto (\mathbf{v}', \mathbf{w}')$$

perciò l'integrazione di  $d\alpha' \sigma'(\alpha')$  eguaglia quella in  $d\alpha \sigma(\alpha)$  e abbiamo

$$R = \int d^3\mathbf{w} \int d\alpha |\mathbf{v} - \mathbf{w}| f(\mathbf{x}, \mathbf{w}', t) f(\mathbf{x}, \mathbf{v}', t) \sigma(\alpha)$$

Se poniamo le seguenti notazioni

$$\begin{aligned} f(\mathbf{v}) &\equiv f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t); & f(\mathbf{v}') &\equiv f(\mathbf{x}, \mathbf{v}', t); \\ f(\mathbf{w}) &\equiv f(\mathbf{x}, \mathbf{w}, t); & f(\mathbf{w}') &\equiv f(\mathbf{x}, \mathbf{w}', t); \end{aligned}$$

troviamo, finalmente, l'equazione del trasporto,

$$\begin{aligned} \int d^3\mathbf{w} \int d\alpha |\mathbf{v} - \mathbf{w}| [f(\mathbf{w}') f(\mathbf{v}') - f(\mathbf{w}) f(\mathbf{v})] \sigma(\alpha) &= \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} = \\ &= \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial \mathbf{x}} \cdot \mathbf{v} + \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}} \cdot \frac{\mathbf{F}}{m} \end{aligned}$$

II.1.3 Il teorema  $H$  di Boltzmann

Sia  $f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t)$  la funzione di distribuzione di Boltzmann. Il corrispondente **funzionale**  $H$  di Boltzmann è definito come

$$H(t) = \int d^3\mathbf{x} d^3\mathbf{v} f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) \log f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t).$$

Vale il celebre

**Teorema II.1 ( $H$  di Boltzmann)**

Se la funzione  $f$  soddisfa l'equazione del trasporto, in assenza di forze esterne,  $F = 0$ , il funzionale  $H$  associato a  $f$  verifica la relazione

$$\frac{dH}{dt} \leq 0.$$

**Dimostrazione** Se  $f$  è una funzione abbastanza decrescente (come è ragionevole assumere), è lecito scrivere,

$$\frac{dH}{dt} = \int d^3\mathbf{x} d^3\mathbf{v} \frac{\partial f}{\partial t} [1 + \log f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t)]$$

e, in assenza di forze esterne,

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} - \frac{\partial f}{\partial \mathbf{x}} \cdot \mathbf{v}$$

da cui

$$\frac{dH}{dt} = \int d^3\mathbf{x} d^3\mathbf{v} \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} [1 + \log f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t)] - \int d^3\mathbf{x} d^3\mathbf{v} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{x}} \cdot \mathbf{v} [1 + \log f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t)].$$

Il secondo addendo è nullo, qualora si supponga che  $f$  è nulla sulle pareti del recipiente, infatti,

$$\begin{aligned} & \int d^3\mathbf{x} d^3\mathbf{v} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{x}} \cdot \mathbf{v} + \int d^3\mathbf{x} d^3\mathbf{v} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{x}} \cdot \mathbf{v} \log f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) = \int d^3\mathbf{x} d^3\mathbf{v} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{x}} \cdot \mathbf{v} + \\ & - \int d^3\mathbf{x} d^3\mathbf{v} f \mathbf{v} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} \log f \\ & = \int d^3\mathbf{x} d^3\mathbf{v} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{x}} \cdot \mathbf{v} - \int d^3\mathbf{x} d^3\mathbf{v} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{x}} \cdot \mathbf{v} = 0 \end{aligned}$$

Abbiamo, dunque,

$$\frac{dH}{dt} = \int d^3\mathbf{x} d^3\mathbf{v} d^3\mathbf{w} d\alpha\sigma(\alpha) |\mathbf{v} - \mathbf{w}| [f(\mathbf{w}') f(\mathbf{v}') - f(\mathbf{w}) f(\mathbf{v})] [1 + \log f(\mathbf{v})]$$

Siccome il processo è invariante per la permutazione delle particelle, la sezione d'urto non cambia se scambiamo  $\mathbf{v}$  con  $\mathbf{w}$  e  $\mathbf{v}'$  con  $\mathbf{w}'$ , perciò con questo cambio di variabile

$$\frac{dH}{dt} = \int d^3\mathbf{x} d^3\mathbf{v} d^3\mathbf{w} d\alpha\sigma(\alpha) |\mathbf{v} - \mathbf{w}| [f(\mathbf{w}') f(\mathbf{v}') - f(\mathbf{w}) f(\mathbf{v})] [1 + \log f(\mathbf{w})]$$

sommando membro a membro, troviamo

$$\frac{dH}{dt} = \frac{1}{2} \int d^3\mathbf{x} d^3\mathbf{v} d^3\mathbf{w} d\alpha\sigma(\alpha) |\mathbf{v} - \mathbf{w}| [f(\mathbf{w}') f(\mathbf{v}') - f(\mathbf{w}) f(\mathbf{v})] [2 + \log f(\mathbf{v}) f(\mathbf{w})] \quad (\text{II.1})$$

Come nuovo cambiamento di variabili di integrazione, consideriamo la simmetria PT. Allora

$$\frac{dH}{dt} = \int d^3\mathbf{x} d^3\mathbf{v}' d^3\mathbf{w}' d\alpha\sigma(\alpha) |\mathbf{v}' - \mathbf{w}'| [f(\mathbf{w}) f(\mathbf{v}) - f(\mathbf{w}') f(\mathbf{v}')] [1 + \log f(\mathbf{v}')] ]$$

invertendo ancora le particelle, sommando e usando la proposizione di sopra

$$\frac{dH}{dt} = \frac{1}{2} \int d^3\mathbf{x} d^3\mathbf{v} d^3\mathbf{w} d\alpha\sigma(\alpha) |\mathbf{v} - \mathbf{w}| [f(\mathbf{w}) f(\mathbf{v}) - f(\mathbf{w}') f(\mathbf{v}')] [2 + \log f(\mathbf{v}') f(\mathbf{w}')] ] \quad (\text{II.2})$$

Dalla semisomma di (II.1) e (II.2), otteniamo

$$\frac{dH}{dt} = \frac{1}{4} \int d^3\mathbf{x} d^3\mathbf{v} d^3\mathbf{w} d\alpha\sigma(\alpha) |\mathbf{v} - \mathbf{w}| [f(\mathbf{w}') f(\mathbf{v}') - f(\mathbf{w}) f(\mathbf{v})] \log \left( \frac{f(\mathbf{v}) f(\mathbf{w})}{f(\mathbf{v}') f(\mathbf{w}')} \right)$$

Poiché la sezione d'urto è non negativa, il segno della integranda è il segno della funzione

$$Y(a, b) = (a - b) \log \frac{b}{a}$$

(c.v.d.) che, per  $a, b \in \mathbb{R}^+$  è non positiva.

**Corollario II.1** *La derivata di  $H(t)$  si annulla se e solo se vale l'eguaglianza*

$$f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) f(\mathbf{x}, \mathbf{w}, t) = f(\mathbf{x}, \mathbf{v}', t) f(\mathbf{x}, \mathbf{w}', t)$$

per tutti quei processi di urti binari  $(v, w) \mapsto (v', w')$  per i quali la sezione d'urto differenziale non è nulla.

Il teorema  $H$  rende manifesta la caratteristica principale dell'equazione del trasporto. Essa non è invariante per inversione temporale, cioè non è reversibile. Infatti, in assenza di forze esterne, una trasformazione provocherà sempre una diminuzione di  $H$ , con ciò non è mai possibile effettuare l'inverso di una trasformazione in assenza di forze esterne.

Questa affermazione è facilmente collegabile col fatto che per un sistema termodinamico isolato, l'entropia aumenta sempre.

#### II.1.4 Distribuzione all'equilibrio

La funzione di distribuzione si dice stazionaria se non dipende esplicitamente dal tempo, mentre si dice omogenea se è indipendente dalla coordinata spaziale  $\mathbf{x}$ . È ragionevole assumere che all'equilibrio termodinamico, per un sistema isolato non soggetto a campi esterni, la  $f$  sia stazionaria. Indichiamo con  $f_0(\mathbf{x}, \mathbf{v})$  la distribuzione all'equilibrio termodinamico.

**Proposizione II.2** *La distribuzione  $f_0(\mathbf{v})$  per un sistema isolato descrivente l'equilibrio termodinamico è omogenea e tale che*

$$f_0(\mathbf{v}) f_0(\mathbf{w}) = f_0(\mathbf{v}') f_0(\mathbf{w}')$$

per tutti quei processi  $(\mathbf{v}, \mathbf{w}) \mapsto (\mathbf{v}', \mathbf{w}')$  per i quali la sezione d'urto differenziale non è nulla.

**Dimostrazione** Infatti, all'equilibrio termodinamico  $\partial f / \partial t = 0$ , perciò

$$\frac{dH}{dt} = \int d^3\mathbf{x} d^3\mathbf{v} \frac{\partial f}{\partial t} [1 + \log f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t)] = 0$$

e dal corollario abbiamo

$$f(\mathbf{v}) f(\mathbf{w}) = f(\mathbf{v}') f(\mathbf{w}')$$

da cui  $(\partial f / \partial t)_{\text{coll}} = 0$  e, dunque,

$$\frac{\partial f}{\partial \mathbf{x}} \cdot \dot{\mathbf{x}} = 0$$

(c.v.d.) da cui  $f$  è omogenea.

**Principio del bilancio dettagliato**

Si noti che nelle condizioni di omogeneità e stazionarietà, dall'equazione del trasporto, discende che  $R = Z$ . Cioè il numero di particelle per unità di tempo che a causa degli urti non si trovano più nelle condizioni  $(\mathbf{x}, \mathbf{v})$  eguaglia il numero di particelle che, invece, si vengono a trovare in questa stessa condizione. La generalizzazione di questo fatto, valido per lo stato  $(\mathbf{x}, \mathbf{v})$  di un sistema isolato di sottosistemi non interagenti, si chiama **principio del bilancio dettagliato**.

#### II.1.5 Distribuzione di Maxwell-Boltzmann

I risultati determinati finora ci consentono di ottenere di nuovo (per diversa via) la distribuzione di Boltzmann (o di Maxwell-Boltzmann). All'equilibrio termodinamico, un sistema isolato nelle ipotesi del nostro modello, soddisfa l'equazione

$$\log f_0(\mathbf{v}) + \log f_0(\mathbf{w}) = \log f_0(\mathbf{v}') + \log f_0(\mathbf{w}')$$

Ne viene che nei processi di urto a due molecole la quantità  $\log f_0(\mathbf{v})$  è un integrale primo additivo. Siccome in tali processi, gli integrali primi additivi (indipendenti dalla posizione) sono l'energia e l'impulso, ne viene che, grazie all'additività

$$\log f_0(\mathbf{v}) = a|\mathbf{v}|^2 + \mathbf{b} \cdot \mathbf{v} + c$$

dove  $\mathbf{b}$  è un vettore,  $a$  e  $c$  sono costanti. In definitiva,

$$\log f_0(v) = -A|\mathbf{v} - \mathbf{v}_0|^2 + \log C$$

da cui

$$f_0(\mathbf{v}) = Ce^{-A|\mathbf{v} - \mathbf{v}_0|^2}.$$

Ricordando le ben note formule per l'integrazione di una gaussiana

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-Ax^2} &= \sqrt{\frac{\pi}{A}} \\ \int_{-\infty}^{+\infty} dx x^{2p+1} e^{-Ax^2} &= 0 \\ \int_{-\infty}^{+\infty} dx x^{2p} e^{-Ax^2} &= 2^{-p} A^{-p} (2p-1)!! \sqrt{\frac{\pi}{A}} \end{aligned}$$

La condizione di normalizzazione per la  $f_0$ ,

$$\int d^3\mathbf{v} f_0(\mathbf{v}) = \frac{N}{V}$$

implica dunque

$$C \left(\frac{\pi}{A}\right)^{3/2} = \frac{N}{V}.$$

La velocità media vale

$$\langle \mathbf{v} \rangle = \frac{\int d^3\mathbf{v} \mathbf{v} f_0(\mathbf{v})}{\int d^3\mathbf{v} f_0(\mathbf{v})},$$

sostituendo, otteniamo

$$\langle \mathbf{v} \rangle = \mathbf{v}_0$$

Ma allora, essendo la scatola contenente il gas ferma,

$$0 = \mathbf{v}_{\text{cm}} = \langle \mathbf{v} \rangle = \mathbf{v}_0,$$

da cui  $\mathbf{v}_0 = 0$ . Ne abbiamo che l'energia cinetica media vale

$$\mathcal{E} = \frac{m}{2} \frac{\int d^3\mathbf{v} |\mathbf{v}|^2 f_0(\mathbf{v})}{\int d^3\mathbf{v} f_0(\mathbf{v})} = \frac{mV}{2N} 3C \left( \int d\mathbf{v} |\mathbf{v}|^2 e^{-A|\mathbf{v}|^2} \right) = \frac{3m}{4A}.$$

Se ne conclude

$$A = \frac{4\mathcal{E}}{3m}$$

perciò

$$f_0(v) = \frac{N}{V} \left( \frac{3m}{4\pi\mathcal{E}} \right) \exp\left( -\frac{3m|v|^2}{4\mathcal{E}} \right). \quad (\text{II.3})$$

### II.1.6 Gas perfetto monoatomico

Il modello cinetico che abbiamo adoperato per derivare l'equazione del trasporto si addice particolarmente alla descrizione dei gas perfetti monoatomici. Ci aspettiamo, dunque, un buon accordo tra gli esperimenti (in regime di forte diluizione) e il modello costruito attraverso la

teoria cinetica, secondo la quale, all'equilibrio termodinamico, il gas si distribuisce secondo l'equazione di Maxwell-Boltzmann (II.3).

**Pressione e temperatura**

Vediamo allora di ricavare l'equazione di stato. Dalla termodinamica, sappiamo che vale

$$pV = NkT$$

dove  $k$  è la costante di Boltzmann.

Considerando una scatola cubica. La pressione sulla parete a  $x = a$  (con  $a > 0$ ) vale

$$p = \int_{v_x > 0} d^3\mathbf{v} (2mv_x) v_x f_0(\mathbf{v}) = \frac{N}{V} \frac{2}{3} \mathcal{E}$$

perciò

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

da cui si può **supporre** che valga l'eguaglianza

$$T = \frac{2}{3} \frac{\mathcal{E}}{k}.$$

**Calore specifico**

Utilizzando i risultati trovati fin qui, si ha pure

$$U(T, V) = \frac{3}{2} NkT$$

da cui

$$C_V(T, V) = \frac{3}{2} k$$

che (a temperature né troppo grandi né troppo basse) è il valore sperimentalmente corretto. Dalla legge di Mayer si ricava

$$C_p(T, V) = \frac{5}{2} k$$

sicché  $\gamma = 5/3$ .

**Maxwell-Boltzmann**

La forma definitiva della Maxwell-Boltzmann che ne abbiamo è

$$f_0(\mathbf{v}) = \frac{N}{V} \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left( -\frac{m|\mathbf{v}|^2}{2kT} \right)$$

che, espressa in funzione dell'energia  $u$  della singola particella diventa

$$f_0(u) = \frac{N}{V} \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left( -\frac{u}{kT} \right).$$

Posto  $|\mathbf{v}| \equiv v$ , poiché  $f$  dipende solo da  $v$  possiamo porre

$$\rho_0(v) dv = f_0(v) d^3\mathbf{v},$$

visto che

$$f_0(v) d^3\mathbf{v} = f_0(v) 4\pi v^2 dv$$

ricaviamo

$$\rho_0(v) = 4\pi \frac{N}{V} \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 \exp \left( -\frac{mv^2}{2kT} \right)$$

Come avevamo visto, la radice della velocità quadratica media vale

$$v_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{2\mathcal{E}}{3}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

laddove il valore più probabile  $\bar{v}$  è dato da

$$\begin{aligned} \left( \frac{d\rho_0}{dv} \right) (\bar{v}) &= 0 \implies 2 - \frac{m\bar{v}^2}{kT} = 0 \\ \bar{v} &= \sqrt{\frac{2kT}{m}}, \end{aligned}$$

sicché  $\bar{v}$  e  $v_{\text{rms}}$  sono dello stesso ordine di grandezza e determinano una velocità tipica delle molecole in funzione della temperatura  $T$ .

Alla temperatura di  $T = 300 \text{ K}$ , passando dall'argon all'idrogeno troviamo

$$3.5 \times 10^4 \text{ cm s}^{-1} \leq \bar{v} \leq 2.2 \times 10^5 \text{ cm s}^{-1}$$

Scale  
microscopiche  
di tempi e  
lunghezze

Nella situazione di equilibrio termodinamico possiamo determinare un tempo e una lunghezza tipici degli urti molecolari. Il **tempo di collisione**  $\tau$  è definito come il tempo medio tra una collisione e l'altra. Il **libero cammino medio**  $\lambda$  è, invece, lo spazio percorso mediamente da una molecola prima che collida. Si ha

$$\lambda = \bar{v}\tau.$$

Il numero di collisioni molecolari per unità di tempo e volume vale

$$C = \int d^3\mathbf{v} d^3\mathbf{w} \sigma_{\text{tot}} |\mathbf{v} - \mathbf{w}| f_0(\mathbf{v}) f_0(\mathbf{w}).$$

Posto

$$\sigma_{\text{tot}} \equiv \pi a^2$$

in cui  $a$  è dell'ordine del diametro molecolare, otteniamo

$$C = 4a^2 \left(\frac{V}{N}\right)^2 \sqrt{\frac{\pi kT}{m}}.$$

Il numero di urti nell'unità di tempo per una molecola è  $1/\tau$ . Esso è eguale a  $1/N$  volte il numero di urti fatto da tutte le molecole nell'unità di tempo. Siccome ogni urto coinvolge due molecole, quest'ultimo è  $2CV$ , perciò

$$\begin{aligned} \tau &= \frac{N}{2CV} = \frac{V}{4N\bar{v}\sigma_{\text{tot}}} \sqrt{\frac{\pi}{2}} \\ \lambda &= \frac{V}{4N\sigma_{\text{tot}}} \sqrt{\frac{\pi}{2}} \end{aligned}$$

Per un diametro molecolare compreso tra  $1 \text{ \AA}$  e  $4 \text{ \AA}$ , in condizioni standard di temperatura-pressione ( $T = 273 \text{ K}$ ,  $p = 1 \text{ atm} = 101.325 \text{ kPa}$ ) abbiamo

$$\begin{aligned} 2.3 \times 10^{-6} \text{ cm} &\leq \lambda \leq 3.7 \times 10^{-5} \text{ cm} \\ 3 \times 10^{-11} \text{ s} &\leq \tau \leq 4 \times 10^{-9} \text{ s}. \end{aligned}$$

Le leggi della termodinamica si riferiscono a tempi e lunghezze molto maggiori di  $\lambda$  e  $\tau$ , quando è possibile ritenersi nelle condizioni in cui vale l'equazione del trasporto (urti binari indipendenti...).

**Teorema  $H$   
ed entropia**

Calcoliamo il valore del funzionale  $H$  corrispondente alla distribuzione di equilibrio,

$$H_0 = \int d^3\mathbf{x} d^3\mathbf{v} f_0(\mathbf{v}) \log f_0(\mathbf{v}).$$

Utilizzando la legge di stato  $pV = NkT$  ricavata sopra, concludiamo

$$H_0(p, V) = -\frac{3}{2}N \log(pV^{5/3}) + \text{const}$$

laddove, per un gas perfetto,

$$S(p, V) = \frac{3}{2}Nk \log(pV^{5/3}) + \text{const}$$

di modo che

$$H_0(p, V) = -\frac{1}{k}S(p, V).$$

Trovato questo risultato, consideriamo un sistema composto isolato – non necessariamente all'equilibrio – formato da sottosistemi (non interagenti) ciascuno di per sé in uno stato di equilibrio. Per ogni sottosistema, la funzione di distribuzione è una Maxwell-Boltzmann perciò il funzionale  $H$  è legato all'entropia dalla relazione  $H = -S/k$ . D'altra parte, l'entropia del

sistema totale è la somma delle entropie dei sottosistemi, sicché il teorema  $H$  implica la legge di non diminuzione dell'entropia.

## II.2 Fenomeni di trasporto

L'equazione di Boltzmann stabilita nella sezione precedente consente di esaminare – su larga scala – la dinamica molecolare. Qui non ci occuperemo del caso stazionario, ma dei fenomeni di trasporto.

### II.2.1 Leggi di conservazione

Consideriamo un sistema descritto dalla distribuzione  $f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t)$  soggetta all'equazione di Boltzmann. Se  $f$  non coincide con la distribuzione di Maxwell-Boltzmann il sistema si trova in uno stato di non-equilibrio ed evolve nel tempo in modo altamente non banale. Per questo motivo conviene rinvenire le leggi di conservazione del sistema.

**Valori medi** Cominciamo con l'introdurre alcune quantità. La densità  $n$  di molecole nel punto  $\mathbf{x}$  al tempo  $t$  è, ovviamente,

$$n(\mathbf{x}, t) \equiv \int d^3\mathbf{v} f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t).$$

Data  $A(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t)$ , indichiamo con  $\langle A \rangle$  il valor medio di  $A$  rispetto alle velocità

$$\langle A \rangle \equiv \frac{\int d^3\mathbf{v} f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) A(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t)}{\int d^3\mathbf{v} f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t)} = \frac{1}{n} \int d^3\mathbf{v} f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) A(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t)$$

sicché  $\langle A \rangle$  è una funzione della posizione e del tempo.

**Quantità  
additivamente  
conservate**

Consideriamo il modello monoatomico di cui nella sezione precedente e sia  $\chi(\mathbf{x}, \mathbf{v}) \equiv \chi_{\mathbf{v}}$  una quantità additiva conservata durante un urto, cioè, per l'urto molecolare  $(\mathbf{v}, \mathbf{w}) \rightarrow (\mathbf{v}', \mathbf{w}')$ , si abbia

$$\chi_{\mathbf{v}} + \chi_{\mathbf{w}} = \chi_{\mathbf{v}'} + \chi_{\mathbf{w}'},$$

allora

$$\left( \frac{\partial \chi}{\partial t} \right)_{\text{coll}} \equiv \int d^3\mathbf{v} \chi_{\mathbf{v}} \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} = 0.$$

Infatti,

$$\left( \frac{\partial \chi}{\partial t} \right)_{\text{coll}} = \int d^3\mathbf{v} d^3\mathbf{w} d\alpha \sigma(\alpha) |\mathbf{v} - \mathbf{w}| \chi_{\mathbf{v}} [f(\mathbf{v}') f(\mathbf{w}') - f(\mathbf{v}) f(\mathbf{w})].$$

Scambiando le particelle urtanti e passando alla semisomma

$$\left( \frac{\partial \chi}{\partial t} \right)_{\text{coll}} = \int d^3\mathbf{v} d^3\mathbf{w} d\alpha \sigma(\alpha) |\mathbf{v} - \mathbf{w}| \frac{\chi_{\mathbf{v}} + \chi_{\mathbf{w}}}{2} [f(\mathbf{v}') f(\mathbf{w}') - f(\mathbf{v}) f(\mathbf{w})].$$

A questo punto applichiamo PT e passiamo alla semidifferenza

$$\left( \frac{\partial \chi}{\partial t} \right)_{\text{coll}} = \int d^3\mathbf{v} d^3\mathbf{w} d\alpha \sigma(\alpha) |\mathbf{v} - \mathbf{w}| \frac{\chi_{\mathbf{v}} + \chi_{\mathbf{w}} - \chi_{\mathbf{v}'} - \chi_{\mathbf{w}'}}{4} [f(\mathbf{v}') f(\mathbf{w}') - f(\mathbf{v}) f(\mathbf{w})] = 0.$$

Nel regime in cui vale l'equazione del trasporto, abbiamo

$$\left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} = \left[ \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} + \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} \right] f$$

sicché, moltiplicando ambo i membri per  $\chi_{\mathbf{v}}$  e integrando,

$$\int d^3\mathbf{v} \chi(\mathbf{x}, \mathbf{v}) \left[ \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} + \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} \right] f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) = 0.$$

**Teorema II.2 (di  
conservazione)**

Se  $\chi$  è una quantità additiva conservata negli urti molecolari e se vale l'equazione del

trasporto, allora

$$\frac{\partial}{\partial t} (n \langle \chi \rangle) + \frac{\partial}{\partial x_i} (n \langle v_i \chi \rangle) - n \left\langle \mathbf{v} \cdot \frac{\partial \chi}{\partial \mathbf{x}} \right\rangle - \frac{n}{m} \mathbf{F} \cdot \left\langle \frac{\partial \chi}{\partial \mathbf{v}} \right\rangle = 0$$

**Dimostrazione** Si tratta solo di integrare per parti la

$$\begin{aligned} 0 &= \int d^3 \mathbf{v} \chi \frac{\partial f}{\partial t} + \int d^3 \mathbf{v} \chi \mathbf{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{x}} + \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \int d^3 \mathbf{v} \chi \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}} \\ 0 &= \frac{\partial}{\partial t} \left( \int d^3 \mathbf{v} \chi f \right) + \frac{\partial}{\partial x_i} \left( \int d^3 \mathbf{v} v_i \chi f \right) - \int d^3 \mathbf{v} \mathbf{v} \cdot \frac{\partial \chi}{\partial \mathbf{x}} f - \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \int d^3 \mathbf{v} \frac{\partial \chi}{\partial \mathbf{v}} f = \\ &= \frac{\partial}{\partial t} (n \langle \chi \rangle) + \frac{\partial}{\partial x_i} (n \langle v_i \chi \rangle) - n \left\langle \mathbf{v} \cdot \frac{\partial \chi}{\partial \mathbf{x}} \right\rangle - \frac{n}{m} \mathbf{F} \cdot \left\langle \frac{\partial \chi}{\partial \mathbf{v}} \right\rangle. \end{aligned}$$

(c.v.d.)

**Conservazione della massa** Quando  $\chi = m$  dove  $m$  è la massa di ogni molecola, il teorema di conservazione reca

$$\frac{\partial}{\partial t} (mn) + \frac{\partial}{\partial x_i} (mn \langle v_i \rangle) = 0.$$

Se poniamo  $\mathbf{u}$  velocità molecolare media,

$$\mathbf{u}(\mathbf{x}, t) = \langle \mathbf{v} \rangle$$

e  $\rho(\mathbf{x}, t)$  densità di massa

$$\rho(\mathbf{x}, t) = mn(\mathbf{x}, t),$$

otteniamo l'equazione di continuità

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\rho \mathbf{u}) = 0.$$

**Conservazione dell'impulso** Poniamo  $\chi = mv_i$ , per ottenere

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho u_i) + \frac{\partial}{\partial x_j} (\rho \langle v_i v_j \rangle) - \frac{\rho}{m} F_i = 0,$$

d'altra parte

$$\langle v_i v_j \rangle = \langle (v_i - u_i)(v_j - u_j) \rangle + u_i u_j,$$

sicché

$$u_i \frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho \frac{\partial u_i}{\partial t} + u_i \frac{\partial (\rho u_j)}{\partial x_j} + \rho u_j \frac{\partial u_i}{\partial x_j} = \frac{1}{m} \rho F_i - \frac{\partial}{\partial x_j} [\rho \langle (v_i - u_i)(v_j - u_j) \rangle],$$

tenendo conto dell'equazione di continuità,

$$\left[ \frac{\partial}{\partial t} + u_j \frac{\partial}{\partial x_j} \right] u_i = \frac{1}{m} F_i - \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial x_j} p_{ij}$$

dove  $p_{ij}$  è il **tensore di pressione**

$$p_{ij} \equiv \rho \langle (v_i - u_i)(v_j - u_j) \rangle.$$

**Conservazione dell'energia** Siccome massa e impulso sono conservati consideriamo una loro opportuna combinazione

$$\chi = \frac{1}{2} m (\mathbf{v} - \mathbf{u})^2.$$

Allora, in assenza di forze esterne,

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[ \rho \langle (\mathbf{v} - \mathbf{u})^2 \rangle \right] + \frac{\partial}{\partial x_i} \left[ \rho \langle v_i (\mathbf{v} - \mathbf{u})^2 \rangle \right] - \rho \left\langle v_i \frac{\partial}{\partial x_i} (\mathbf{v} - \mathbf{u})^2 \right\rangle = 0.$$

Per un fluido con velocità media nulla, l'energia cinetica di una molecola è strettamente legata alla temperatura, sicché, se  $\mathbf{u}$  è non nulla è naturale identificare  $\theta$  con una sorta di **temperatura locale** (dipendente dalla posizione e dal tempo) nel modo seguente

$$\theta(\mathbf{x}, t) \equiv \frac{1}{3} m \langle (\mathbf{v} - \mathbf{u})^2 \rangle.$$

Se  $\theta$  (in unità  $k$ ) è la temperatura locale, definiamo il **flusso di calore** come

$$\mathbf{q}(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{2} m \rho \langle (\mathbf{v} - \mathbf{u})(\mathbf{v} - \mathbf{u})^2 \rangle.$$

Allora

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x_i} \left[ \rho \langle v_i (\mathbf{v} - \mathbf{u})^2 \rangle \right] &= \frac{\partial}{\partial x_i} \left[ \rho \langle (v_i - u_i) (\mathbf{v} - \mathbf{u})^2 \rangle \right] + \frac{\partial}{\partial x_i} \left[ \rho u_i \langle (\mathbf{v} - \mathbf{u})^2 \rangle \right] = \\ &= \frac{2}{m} \operatorname{div} \mathbf{q} + \frac{3}{m} \operatorname{div} (\rho \theta \mathbf{u}) \end{aligned}$$

sicché

$$\begin{aligned} \frac{3}{m} \frac{\partial}{\partial t} (\rho \theta) + \frac{2}{m} \operatorname{div} \mathbf{q}(\mathbf{x}, t) + \frac{3}{m} \operatorname{div} (\rho \theta \mathbf{u}) - \rho \left\langle v_i \frac{\partial}{\partial x_i} (\mathbf{v} - \mathbf{u})^2 \right\rangle &= 0 \\ \frac{\partial}{\partial t} (\rho \theta) + \frac{2}{3} \operatorname{div} \mathbf{q}(\mathbf{x}, t) + \operatorname{div} (\rho \theta \mathbf{u}) - \frac{m}{3} \rho \left\langle v_i \frac{\partial}{\partial x_i} (\mathbf{v} - \mathbf{u})^2 \right\rangle &= 0 \end{aligned}$$

Ora,

$$\frac{\partial}{\partial x_i} (\mathbf{v} - \mathbf{u})^2 = \sum_j \frac{\partial}{\partial x_i} (v_j^2 - 2u_j v_j + u_j^2) = 2 \sum_j (u_j - v_j) \frac{\partial u_j}{\partial x_i} = 2(u_j - v_j) \frac{\partial u_j}{\partial x_i}$$

sicché

$$\begin{aligned} -\rho \left\langle v_i \frac{\partial}{\partial x_i} (\mathbf{v} - \mathbf{u})^2 \right\rangle &= 2\rho \langle v_i (v_j - u_j) \rangle \frac{\partial u_j}{\partial x_i} = 2\rho \langle (v_i - u_i) (v_j - u_j) \rangle \frac{\partial u_j}{\partial x_i} = \\ &= 2 \sum_{i,j} p_{ij} \frac{\partial u_j}{\partial x_i} = \sum_{i,j} p_{ij} \frac{\partial u_j}{\partial x_i} + \sum_{i,j} p_{ji} \frac{\partial u_i}{\partial x_j} = \\ &= \sum_{i,j} p_{ij} \left( \frac{\partial u_j}{\partial x_i} + \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right) \end{aligned}$$

Sicché

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \theta) + \frac{2}{3} \operatorname{div} \mathbf{q}(\mathbf{x}, t) + \operatorname{div} (\rho \theta \mathbf{u}) + \frac{2}{3} p_{ij} \Lambda_{ij} = 0$$

dove

$$\Lambda_{ij} = \frac{m}{2} \left( \frac{\partial u_j}{\partial x_i} + \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right).$$

Usando l'equazione di continuità

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \theta) + \operatorname{div} (\rho \theta \mathbf{u}) = \rho \frac{\partial \theta}{\partial t} + \theta \frac{\partial \rho}{\partial t} + \theta \operatorname{div} (\rho \mathbf{u}) + \rho \mathbf{u} \cdot \nabla \theta = \rho \frac{\partial \theta}{\partial t} + \rho \mathbf{u} \cdot \nabla \theta$$

sicché

$$\rho \left[ \frac{\partial}{\partial t} + u_j \frac{\partial}{\partial x_j} \right] \theta + \frac{2}{3} \operatorname{div} \mathbf{q}(\mathbf{x}, t) = -\frac{2}{3} p_{ij} \Lambda_{ij}.$$

**Pressione locale** Il tensore di pressione è simmetrico, perciò si decompone in una parte simmetrica a traccia nulla,  $\bar{p}_{ij}$  e una parte proporzionale all'identità

$$p_{ij} = \bar{p}_{ij} + p \delta_{ij}$$

essendo

$$p = \frac{1}{3} \operatorname{Tr} (p_{ij}) = \frac{1}{3} p_{ii}.$$

La componente  $p$  di traccia del tensore di pressione si chiama **pressione locale** e si ha

$$p = \frac{1}{3} p_{ii} = \left( \frac{\rho}{m} \right) \frac{1}{3} m \langle (\mathbf{v} - \mathbf{u})^2 \rangle = n \theta$$

che è l'**equazione locale di stato** del sistema.

**Diffusione del calore**

Quando  $\mathbf{u} = 0$  i processi dovuti alla convezione del fluido sono assenti e i fenomeni di trasporto sono dovuti unicamente agli urti molecolari. In queste condizioni il tensore  $\Lambda$  si

annulla e otteniamo

$$\frac{3}{2}\rho\frac{\partial\theta}{\partial t} + \operatorname{div}\mathbf{q} = 0$$

che può essere interpretata come un'equazione di continuità associata alla conservazione dell'energia. Infatti, siccome  $\theta$  si identifica con  $kT$ , il termine  $3/2n\Delta\theta$  rappresenta il calore assorbito per unità di volume ( $C_V = 3/2R$ ), laddove  $\mathbf{q}$  è il flusso del calore diffuso per urti molecolari.

### II.2.2 Limite idrodinamico

D'ora in poi analizzeremo la situazione in cui, a piccole distanze, la funzione  $f$  non differisca troppo dalla Maxwell-Boltzmann. In queste condizioni, le equazioni della fisica cinetica si riconducono a quelle dell'idrodinamica.

**Approssimazione di  $f$**

Sia dunque

$$f = f^0 + g,$$

dove

$$f^0(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) = n(\mathbf{x}, t) \left( \frac{m}{2\pi\theta(\mathbf{x}, t)} \right) \exp \left[ -\frac{m(\mathbf{v} - \mathbf{u}(\mathbf{x}, t))^2}{2\theta(\mathbf{x}, t)} \right]$$

coincide localmente con la Maxwell-Boltzmann e  $g$  è assunta essere trascurabile.

**Condizioni di validità**

La funzione  $f^0$  determina le scale microscopiche di tempo e lunghezza attraverso

$$\begin{aligned} \tau(\mathbf{x}, t) &\equiv \frac{1}{n(\mathbf{x}, t) \sqrt{\theta(\mathbf{x}, t)}} \frac{\sqrt{m\pi}}{8\sigma_{\text{tot}}}, \\ \lambda(\mathbf{x}, t) &\equiv \frac{1}{4n(\mathbf{x}, t) \sigma_{\text{tot}}} \sqrt{\frac{\pi}{2}}. \end{aligned}$$

Vogliamo considerare la dinamica nelle condizioni in cui  $n, \theta$  e  $\mathbf{u}$  variano molto lentamente con  $\mathbf{x}$  e il tempo  $t$ , cioè variano su scale molto maggiori di  $\tau$  e  $\lambda$ . Poiché  $f^0$  è individuata univocamente da  $n, \theta$  e  $\mathbf{u}$ , ciò significa che la variazione di  $f^0$  rispetto a posizione e tempo deve essere molto lenta essa stessa.

**Scale di lunghezza e tempo**

Consideriamo una regione di spazio di dimensione tipica  $L$  con  $L > \lambda$ . Sia  $\Delta_L f$  la variazione massima di  $f^0$  in questa regione di spazio. Richiediamo che per  $L \approx \lambda$

$$\frac{\Delta_L f^0}{f^0} \ll 1.$$

Inoltre, chiediamo che la lunghezza macroscopica tipica per  $f^0$ , cioè il minimo  $\ell$  per cui vale

$$\frac{\Delta_\ell f^0}{f^0} \approx 1$$

sia  $\ell \gg \lambda$ . Relazioni analoghe si assumono riguardando il tempo. Il tempo macroscopico  $\bar{t}$  dovrà allora essere molto maggiore di  $\tau$ ,  $\bar{t} \gg \tau$ . Ancora, condizioni simili si richiedono per  $n, \theta$  e  $\mathbf{u}$ . L'ultima ipotesi che facciamo è che, come è ragionevole,  $|\mathbf{u}| \ll \bar{v}$  dove  $\bar{v}$  è la velocità più probabile per le singole molecole.

**Situazione quasi-stazionaria**

Assumiamo che la funzione  $g$  sia trascurabile e che valgano le condizioni di cui sopra. Una tale situazione è detta di **quasi-stazionarietà**.

Vediamo che è plausibile ritenere che  $g$  sia dell'ordine di  $\lambda/\ell$  o  $\tau/\bar{t}$  volte  $f^0$ , cioè che non vi siano contraddizioni tra tutte le ipotesi fatte.

Poiché  $f^0$  coincide localmente con la distribuzione di equilibrio di Boltzmann, abbiamo

$$\left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} = 0.$$

Allora l'equazione del trasporto reca

$$\left[ \frac{\partial}{\partial t} + v_i \frac{\partial}{\partial x_i} + \frac{F_i}{m} \frac{\partial}{\partial v_i} \right] (f^0(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) + g(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t)) =$$

$$= \int d^3\mathbf{w} \int d\alpha\sigma(\alpha) |\mathbf{v} - \mathbf{w}| [f^0(\mathbf{v}')g(\mathbf{w}') + g(\mathbf{v}')f^0(\mathbf{w}') + g(\mathbf{v}')g(\mathbf{w}') + f^0(\mathbf{v})g(\mathbf{w}) - g(\mathbf{v})f^0(\mathbf{w}) - g(\mathbf{v})g(\mathbf{w})].$$

Supponendo che  $g \ll f^0$  determiniamo  $g$  sviluppando al primo ordine  $g$ , poi verifichiamo che il procedimento è consistente mostrando che, appunto,  $g \ll f^0$ . Allora, al primo ordine

$$\left[ \frac{\partial}{\partial t} + v_i \frac{\partial}{\partial x_i} + \frac{F_i}{m} \frac{\partial}{\partial v_i} \right] f^0(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) = \int d^3\mathbf{w} \int d\alpha\sigma(\alpha) |\mathbf{v} - \mathbf{w}| [f^0(\mathbf{v}')g(\mathbf{w}') + g(\mathbf{v}')f^0(\mathbf{w}') - f^0(\mathbf{v})g(\mathbf{w}) - g(\mathbf{v})f^0(\mathbf{w})]$$

Per valutare gli addendi integrati notiamo che essi sono dell'ordine (prendendo per esempio il quarto e supponendo che essi rechino contributi circa eguali)

$$g(\mathbf{v}) \int d^3\mathbf{w} \int d\alpha\sigma(\alpha) |\mathbf{v} - \mathbf{w}| f^0(\mathbf{w}) \approx \frac{1}{\tau} g(\mathbf{v})$$

di modo che

$$\left[ \frac{\partial}{\partial t} + v_i \frac{\partial}{\partial x_i} + \frac{F_i}{m} \frac{\partial}{\partial v_i} \right] f^0(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) \approx -\frac{1}{\tau} g(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t)$$

In assenza di forze esterne, l'ordine recato dall'equazione di sopra

$$g(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) \approx -\tau \left( \frac{1}{t} + \frac{\bar{v}}{\ell} \right) f^0(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) = -\left( \frac{\tau}{t} + \frac{\lambda}{\ell} \right) f^0(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t)$$

Nelle condizioni di quasi-stazionarietà è consistente ritenere che  $g \ll f^0$ .

### II.2.3 Fluido perfetto

Consideriamo il limite quasi-stazionario

$$f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) \approx f^0(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t).$$

Allora la velocità media  $\mathbf{u}(\mathbf{x}, t)$  coincide con il termine che compare nell'espressione che definisce  $f^0$  e così per la temperatura locale.

Le leggi di conservazione discusse pongono dei vincoli alle funzioni  $\mathbf{u}$ ,  $\theta$  e  $n$  che compaiono in  $f^0$ . Ad esempio, dalla conservazione della massa segue

$$\frac{\partial}{\partial t} n(\mathbf{x}, t) + \text{div} [n(\mathbf{x}, t) \mathbf{u}(t, \mathbf{x})] = 0$$

**Equazione di Eulero**

Sempre considerando  $f^0$  si rinviene

$$p_{ij} = p(\mathbf{x}, t) \delta_{ij}$$

con

$$p(\mathbf{x}, t) = n(\mathbf{x}, t) \theta(\mathbf{x}, t).$$

Infatti, per ogni rotazione  $R$  si ha subito

$$(RpR^t)_{il} = R_{ij}R_{lk}p_{jk} = p_{il}$$

di modo che  $p$  commuta con tutte le rotazioni e  $\bar{p} = 0$  (lemma di Schur). Si noti che tutto dipende dal fatto che  $f^0$  è invariante sotto rotazione di  $\mathbf{v} - \mathbf{u}$ .

Ancora con un cambio di variabile (si tratta di passare da  $\mathbf{v} - \mathbf{u}$  a  $-(\mathbf{v} - \mathbf{u})$ ) si mostra che

$$\mathbf{q} = 0.$$

La conservazione dell'impulso reca

$$\left[ \frac{\partial}{\partial t} + u_j \frac{\partial}{\partial x_j} \right] u_i + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial x_i} p = \frac{1}{m} F_i$$

che è l'**equazione di Eulero** e descrive il comportamento di un fluido non viscoso.

**Conservazione dell'energia** L'equazione di conservazione dell'energia reca invece

$$\rho \left[ \frac{\partial}{\partial t} + u_j \frac{\partial}{\partial x_j} \right] \theta + \frac{2}{3} \rho \theta \operatorname{div} \mathbf{u} = 0$$

$$\left[ \frac{\partial}{\partial t} + u_j \frac{\partial}{\partial x_j} \right] \theta + \frac{2}{3} \theta \operatorname{div} \mathbf{u} = 0$$

che corrisponde a una versione semplificata dell'equazione di conduzione del calore. La semplificazione sta nell'assenza della divergenza del flusso di calore che, infatti, è nullo. Le equazioni trovate descrivono un fluido con viscosità e coefficiente di conducibilità nulla. Dunque, *nell'approssimazione di quasi-stazionarietà il sistema si comporta come un fluido perfetto.*

**Linee di flusso** Possiamo pensare che il sistema sia composto da volumetti (macroscopici) di fluido che procedono a velocità  $\mathbf{u}(\mathbf{x}, t)$  (che è localmente costante). Riguardando  $\mathbf{u}(\mathbf{x}, t)$  come un campo vettoriale, chiamiamo **linee di flusso** del moto le sue curve integrali. Una linea di flusso è dunque la traiettoria della curva  $\mathbf{x}(t)$  tale che

$$\dot{\mathbf{x}}(t) = \mathbf{u}(\mathbf{x}, t).$$

Se  $Y = Y(\mathbf{x}, t)$  è una osservabile locale, definiamo la sua derivata lungo la curva di flusso, cioè calcolata lungo  $\mathbf{x} = \mathbf{x}(t)$ , come

$$D_t Y(\mathbf{x}, t) \equiv \left[ \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{u}(\mathbf{x}, t) \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} \right] Y(\mathbf{x}, t).$$

**Moto isoentropico** Siccome il vettore del flusso di calore è nullo, ogni singola parte del sistema non scambia calore con le parti circostanti. Il moto del fluido è isoentropico avvenendo in condizioni adiabatiche. Verifichiamo quanto detto. Abbiamo

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = \frac{\partial}{\partial t} \rho + \mathbf{u} \cdot \nabla \rho + \rho \nabla \cdot \mathbf{u}$$

sicché l'equazione di continuità si scrive

$$D_t \rho = -\rho \nabla \cdot \mathbf{u}.$$

Dalla conservazione dell'energia

$$D_t \theta + \frac{2}{3} \theta \nabla \cdot \mathbf{u} = 0$$

$$\frac{3}{2} \frac{\rho}{\theta} D_t \theta = -\rho \nabla \cdot \mathbf{u}$$

di modo che, sottraendo membro a membro,

$$\frac{1}{\rho} D_t \rho - \frac{3}{2} \frac{1}{\theta} D_t \theta = 0$$

$$D_t \left( \rho \theta^{-3/2} \right) = 0.$$

Ne viene che lungo una linea di flusso  $\rho \theta^{-3/2} = \text{const}$ , ma, essendo  $p \propto \rho \theta$ , si conclude  $p \rho^{-5/3} = \text{const}$ , che è l'equazione delle adiabatiche di un gas perfetto.

**Esempio: moto di una sfera** Vogliamo determinare il campo di velocità  $\mathbf{u}(\mathbf{x}, t)$  a un istante  $t$  fissato per un fluido perfetto, incomprimibile e infinito nel quale si trova una sfera di raggio  $a$  in moto, all'istante  $t$ , con velocità  $\mathbf{u}_0$ . Per un fluido incomprimibile la densità  $\rho$  è costante e uniforme, sicché l'equazione di continuità implica

$$\nabla \cdot \mathbf{u}(t, \mathbf{x}) = 0$$

di modo che il campo ha divergenza nulla.

Chiaramente, per determinare  $\mathbf{u}$  ci occorrono le condizioni al bordo. Supporremo che il fluido sia in quiete all'infinito e che la velocità del fluido non abbia componente normale alla sfera nel riferimento della sfera stessa. Perciò, ponendo l'origine nel centro della sfera, otteniamo

$$\lim_{|\mathbf{x}| \rightarrow \infty} \mathbf{u}(t, \mathbf{x}) = 0$$

$$\mathbf{x} \cdot \mathbf{u}(t, \mathbf{x})|_{|\mathbf{x}|=a} = \mathbf{x} \cdot \mathbf{u}_0|_{|\mathbf{x}|=a}$$

Supponiamo poi che il moto del fluido sia di **tipo potenziale**, in altre parole  $\mathbf{u}$  sia irrotazionale,

$$\nabla \times \mathbf{u} = 0,$$

cosicché esiste  $\varphi$  per cui, omettendo il tempo che non gioca alcun ruolo essendo fissato,

$$\mathbf{u}(\mathbf{x}) = \nabla \varphi(\mathbf{x}).$$

Si noti come la richiesta di irrotazionalità coincide (teorema di Stokes) con l'imposizione della continuità della componente tangente di  $\mathbf{u}$  sui bordi.

Visto che  $\mathbf{u}$  ha divergenza nulla, troviamo l'equazione di Laplace per  $\varphi$ , se  $\Delta = \nabla^2$  è il laplaciano, abbiamo

$$\Delta \varphi = 0$$

con le condizioni al bordo

$$\begin{aligned} \lim_{|\mathbf{x}| \rightarrow \infty} \varphi(\mathbf{x}) &= 0 \\ \mathbf{x} \cdot \nabla \mathbf{u}|_{|\mathbf{x}|=a} &= \mathbf{x} \cdot \mathbf{u}_0|_{|\mathbf{x}|=a} \end{aligned}$$

che ha per unica soluzione

$$\varphi(\mathbf{x}) = -\frac{1}{2} a^3 \frac{\mathbf{u}_0 \cdot \mathbf{x}}{|\mathbf{x}|^3}.$$

Il campo di velocità cercato viene a essere dunque

$$\mathbf{u}(\mathbf{x}) = \frac{1}{2} a^3 \frac{3\mathbf{x}(\mathbf{x} \cdot \mathbf{u}_0) - \mathbf{u}_0 |\mathbf{x}|^2}{|\mathbf{x}|^5}$$

di modo che le linee di flusso hanno lo stesso aspetto delle linee di campo generate da un

- dipolo elettrico diretto come  $\mathbf{u}_0$ .

**Flusso stazionario**

Il flusso è stazionario se

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{u}(t, \mathbf{x}) = 0.$$

Se assumiamo che la forza esterna  $\mathbf{F}$  sia conservativa,

$$\mathbf{F}(\mathbf{x}) = -\nabla \Phi(\mathbf{x}),$$

usando l'identità

$$(\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} = \frac{1}{2} \nabla (|\mathbf{u}|^2) - \mathbf{u} \times (\nabla \times \mathbf{u})$$

possiamo riscrivere l'equazione di Eulero,

$$\left[ \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \right] \mathbf{u} + \frac{1}{\rho} \nabla p = \frac{1}{m} \mathbf{F},$$

come

$$\frac{1}{2} \nabla (|\mathbf{u}|^2) - \mathbf{u} \times (\nabla \times \mathbf{u}) + \frac{1}{\rho} \nabla p + \frac{1}{m} \nabla \Phi = 0.$$

Ora,

$$\frac{1}{\rho} \nabla p = \frac{1}{m\rho} \nabla (\rho\theta) = \frac{1}{m} \nabla \theta + \frac{\theta}{m\rho} \nabla \rho = \nabla \left( \frac{p}{\rho} \right) + \frac{\theta}{m\rho} \nabla \rho,$$

perciò

$$\nabla \left[ \frac{1}{2} |\mathbf{u}|^2 + \frac{p}{\rho} + \frac{\Phi}{m} \right] = \mathbf{u} \times (\nabla \times \mathbf{u}) - \frac{\theta}{m\rho} \nabla \rho.$$

Se adesso assumiamo temperatura uniforme,  $\nabla \theta = 0$ , e moto potenziale,

$$\nabla \left[ \frac{1}{2} |\mathbf{u}|^2 + \frac{\Phi}{m} \right] = -\frac{\theta}{m} \nabla \log \rho$$

da cui

$$\rho(\mathbf{x}) = \rho_0 \exp \left[ -\frac{1}{\theta} \left( \frac{1}{2} m |\mathbf{u}|^2 + \Phi \right) \right].$$

Se invece supponiamo il fluido incomprimibile e il moto potenziale,

$$\nabla \left[ \frac{1}{2} |\mathbf{u}|^2 + \frac{p}{\rho} + \frac{\Phi}{m} \right] = 0$$

che è nota come **equazione di Bernoulli**.

**Velocità  
del suono**

Consideriamo il fenomeno della propagazione delle onde sonore in un fluido compressibile. Le onde corrispondono a fluttuazioni di piccola ampiezza della densità del fluido. Poniamo

$$\rho = \rho_0 + \rho_1$$

dove  $\rho_1$  rappresenta il discostamento della densità dal valore di riferimento  $\rho_0$ . Le onde sonore sono dunque dovute a  $\rho_1$ . Supponiamo che esse abbiano lunghezza d'onda molto maggiore del libero cammino medio, ma molto minore della lunghezza di variazione tipica di  $\rho_0$ , sicché si possa ritenere  $\rho_0$  uniforme e costante.

Dobbiamo supporre che  $\rho_1 \ll \rho_0$  e che  $\mathbf{u}$  sia in modulo molto minore della velocità delle onde sonore  $c$ . All'ordine più basso in  $\rho_1/\rho_0$ , abbiamo, dall'equazione di continuità,

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_1 = -\nabla \cdot (\rho_0 + \rho_1) \mathbf{u} \approx -\rho_0 \nabla \cdot \mathbf{u}.$$

L'equazione di Eulero, al primo ordine in  $\mathbf{u}$ , diviene

$$\begin{aligned} \left[ \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \right] \mathbf{u} + \frac{1}{\rho} \nabla p &= \frac{1}{m} \mathbf{F} \\ m \rho_0 \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \nabla(\rho \theta) &\approx 0 \end{aligned}$$

Prendiamo la divergenza dell'equazione di Eulero e deriviamo nel tempo l'equazione di continuità di modo che

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \rho_1 &\approx -\rho_0 \frac{\partial}{\partial t} \nabla \cdot \mathbf{u} \\ \frac{1}{m} \Delta(\rho \theta) &\approx -\rho_0 \frac{\partial}{\partial t} \nabla \cdot \mathbf{u} \end{aligned}$$

per cui

$$\Delta(\rho \theta) - m \frac{\partial^2}{\partial t^2} \rho_1 \approx 0.$$

D'altra parte, considerando un moto isoentropico  $\rho \theta^{-3/2} = C$ , da cui

$$\begin{aligned} \Delta(\rho \theta) &= \rho \Delta \theta + \theta \Delta \rho_1, \\ \rho \Delta \theta &= \rho C^{-2/3} \nabla \cdot (\nabla \rho^{2/3}) = \frac{2}{3} \rho^{2/3} C^{-2/3} \nabla \cdot (\nabla \rho_1) = \frac{2}{3} \theta \Delta \rho_1 \end{aligned}$$

da cui si ottiene l'equazione delle onde

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} \rho_1 - \frac{5\theta}{3m} \Delta \rho_1 \approx 0.$$

La velocità del suono che si ricava è

$$c = \sqrt{\frac{5\theta}{3m}}.$$

La compressibilità adiabatica vale

$$\kappa_S = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_{S,N} = \frac{1}{\rho} \left( \frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_{S,N}.$$

Dunque,

$$\left. \frac{\partial(\rho \theta)}{\partial \rho} \right|_{\rho \theta^{-3/2}=C} = \frac{m}{\kappa_S \rho},$$

$$\Delta(\rho\theta) = \left. \frac{\partial(\rho\theta)}{\partial\rho} \right|_{\rho\theta^{-3/2}=C} \Delta\rho_1$$

$$c = \frac{1}{\sqrt{\kappa_S \rho}}.$$

### II.2.4 Fluido viscoso

In questa sottosezione vogliamo vedere che succede tenendo conto delle correzioni a  $f^0$  dovute all'approssimazione di  $g$  al primo ordine in  $\lambda/\ell$  e  $\tau/\bar{t}$ .

**Determinazione di  $g$**

Nell'approssimazione in cui siamo, come mostrato,

$$g(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) = -\tau \left[ \frac{\partial}{\partial t} + v_i \frac{\partial}{\partial x_i} + \frac{F_i}{m} \frac{\partial}{\partial v_i} \right] f^0(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t).$$

Introduciamo

$$U_i(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) \equiv v_i - u_i(\mathbf{x}, t).$$

Si verifica facilmente che

$$\frac{\partial f^0}{\partial \rho} = \frac{f^0}{\rho};$$

$$\frac{\partial f^0}{\partial u_i} = -\frac{\partial f^0}{\partial v_i} = \frac{m}{\theta} U_i f^0;$$

$$\frac{\partial f^0}{\partial \theta} = \frac{1}{\theta} \left[ \frac{m}{2\theta} |\mathbf{U}|^2 - \frac{3}{2} \right] f^0.$$

Posto allora

$$D \equiv \left[ \frac{\partial}{\partial t} + v_i \frac{\partial}{\partial x_i} \right]$$

abbiamo

$$g(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) = -\tau f^0 \left[ \frac{D\rho}{\rho} + \frac{m}{\theta} U_i D u_i + \frac{1}{\theta} \left[ \frac{m}{2\theta} |\mathbf{U}|^2 - \frac{3}{2} \right] D\theta - \frac{F_i}{\theta} U_i \right].$$

Dall'equazione di continuità

$$D\rho = -\rho \nabla \cdot \mathbf{u} + \mathbf{U} \nabla \rho,$$

dalle altre leggi di conservazione

$$D u_i = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial x_i} p + \frac{1}{m} F_i + \mathbf{U} \cdot \nabla u_i,$$

$$D\theta = -\frac{2}{3} \theta \nabla \cdot \mathbf{u} + \mathbf{U} \cdot \nabla \theta,$$

infine,

$$g(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) = -\tau f^0 \left[ \frac{1}{\theta} U_i \frac{\partial \theta}{\partial x_i} \left( \frac{m}{2\theta} |\mathbf{U}|^2 - \frac{5}{2} \right) + \frac{1}{\theta} \Lambda_{ij} \left( U_i U_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} |\mathbf{U}|^2 \right) \right].$$

L'integrale nelle velocità di  $g$  è nullo, perciò

$$\langle A \rangle = \frac{\int d^3 \mathbf{v} A (f^0 + g)}{\int d^3 \mathbf{v} (f^0 + g)} = \frac{\int d^3 \mathbf{v} A (f^0 + g)}{\int d^3 \mathbf{v} f^0} = \frac{1}{n} \int d^3 \mathbf{v} A (f^0 + g).$$

**Viscosità** Calcoliamo il tensore di pressione

$$p_{ij} = m \int d^3 \mathbf{v} U_i U_j (f^0 + g) = p \delta_{ij} + m \int d^3 \mathbf{v} U_i U_j g = p \delta_{ij} + \bar{p}_{ij}$$

D'altra parte

$$\bar{p}_{ij} = -\frac{\tau m}{\theta} \Lambda_{kl} \int d^3 \mathbf{U} U_i U_j \left( U_k U_l - \frac{1}{3} \delta_{kl} |\mathbf{U}|^2 \right) f^0$$

Visto che gli indici  $k$  e  $l$  sono saturati, il risultato deve essere la componente  $i, j$  di un tensore stracciato. Ma l'unico tensore che abbiamo a disposizione è  $\Lambda_{ij}$  (oltre alla delta di Kronecker), visto che le altre variabili sono integrate, perciò

$$\bar{p}_{ij} = -\frac{2\mu}{m} \left[ \Lambda_{ij} - \frac{m}{3} \delta_{ij} \nabla \cdot \mathbf{u} \right]$$

dove la costante davanti a  $\delta_{ij}$  è decisa stracciando  $\Lambda_{ij}$ . Per calcolare  $\mu$  abbiamo

$$\bar{p}_{12} = -\frac{2\mu}{m} \Lambda_{12} = -\frac{2\tau m}{\theta} \Lambda_{12} \int d^3\mathbf{U} U_1^2 U_2^2 f^0$$

sicché

$$\mu = \frac{\tau m^2}{\theta} \int d^3\mathbf{U} U_1^2 U_2^2 f^0 = \tau n \theta.$$

$\mu$  si dice **coefficiente di viscosità**, la sua proporzionalità a  $\tau$  ne testimonia la dipendenza dalle collisioni molecolari.

**Conducibilità termica**

Veniamo al calcolo del flusso di calore

$$q_i = \frac{m\rho}{2n} \int d^3\mathbf{v} (v_i - u_i) (\mathbf{v} - \mathbf{u})^2 g$$

Il secondo addendo in  $g$  non contribuisce perché a due indici che non possono essere saturati dal fattore a un indice presente nell'integrale, sicché

$$q_i = -\frac{m\rho}{2n} \tau \int d^3\mathbf{U} f^0 U_i |\mathbf{U}|^2 \frac{1}{\theta} U_j \frac{\partial \theta}{\partial x_j} \left( \frac{m}{2\theta} |\mathbf{U}|^2 - \frac{5}{2} \right).$$

L'integrale di  $U_i U_j F(|\mathbf{U}|)$  è proporzionale a  $\delta_{ij}$  perciò

$$\mathbf{q} = -K \nabla \theta$$

dove

$$K = \frac{m^2 \tau}{6\theta} \int d^3\mathbf{U} f^0 |\mathbf{U}|^4 \left( \frac{m}{2\theta} |\mathbf{U}|^2 - \frac{5}{2} \right) = \frac{5}{2} \tau n \theta$$

di modo che, come ben verificato sperimentalmente

$$\frac{K}{\mu C_V} \approx \text{const.}$$

**Viscosità e densità**

Utilizzando la formula ottenuta per  $\tau$ , troviamo

$$\mu = \frac{\sqrt{m\theta}}{8a^2 \sqrt{\pi}}$$

sicché, come si verifica sperimentalmente,  $\mu$  **non** dipende dalla densità del fluido, la qual cosa è abbastanza sorprendente.

**Equazione di Navier-Stokes**

Calcolato il tensore di pressione, l'equazione per la conservazione dell'impulso porta

$$\begin{aligned} \rho \left[ \frac{\partial}{\partial t} + u_j \frac{\partial}{\partial x_j} \right] u_i &= \frac{\rho}{m} F_i - \frac{\partial}{\partial x_i} \left[ p - \frac{\mu}{3} (\nabla \cdot \mathbf{u}) \right] + \mu \Delta u_i + \\ &+ \frac{2}{m} \frac{\partial \mu}{\partial x_j} \left[ \Lambda_{ij} - \frac{m}{2} \delta_{ij} \nabla \cdot \mathbf{u} \right] \end{aligned}$$

Se trascuriamo le derivate spaziali di  $\mu$  otteniamo l'**equazione di Navier-Stokes**

$$\left[ \frac{\partial}{\partial t} + u_j \frac{\partial}{\partial x_j} \right] u_i = \frac{1}{m} F_i - \frac{1}{\rho_i} \frac{\partial}{\partial x_i} \left[ p - \frac{\mu}{3} (\nabla \cdot \mathbf{u}) \right] + \frac{\mu}{\rho} \Delta u_i.$$

**Equazione di conduzione del calore**

Se scriviamo l'equazione di conservazione dell'energia, conservando solo il primo ordine in  $\mathbf{u}$ , troviamo l'equazione di conduzione del calore per un fluido monoatomico

$$\left[ \frac{\partial}{\partial t} + u_j \frac{\partial}{\partial x_j} \right] \theta = \frac{2K}{3\rho} \Delta \theta - \frac{2}{3} \theta \nabla \cdot \mathbf{u}.$$

**Diffusione molecolare e viscosità**

Vediamo di dare una interpretazione del fenomeno della viscosità. Supponiamo che un fluido

a densità e temperatura costante, si muova lungo la direzione  $x$  con velocità di convezione

$$\begin{aligned}u_x &= A + By \\u_y &= 0 \\u_z &= 0\end{aligned}$$

Si può immaginare il fluido come diviso in tanti strati paralleli al piano  $xz$  che si muovono lungo  $x$  con velocità che cresce con l'altezza  $y$ . Tra gli strati si esercita una forza, che dà origine alla viscosità, che tende a rallentare lo strato superiore e a accelerare lo strato inferiore. Tale forza, per unità di superficie, vale

$$F = -\mu \frac{\partial u_x}{\partial y}$$

e  $\mu$  è definito da questa equazione.

Dal punto di vista microscopico, la forza detta è dovuta alla variazione di impulso dei due strati di fluido che viene trasportata dalle molecole, per unità di tempo e unità di superficie, attraverso il piano  $\Pi$  che separa due strati.

Il flusso di molecole che attraversano  $\Pi$  è dovuto agli urti molecolari e vale, in entrambe le direzioni, approssimativamente  $n\bar{v}$ . Tuttavia, le molecole che attraversano  $\Pi$  dal di sopra posseggono un impulso maggiore di quelle che attraversano  $\Pi$  dal di sotto.

Siccome la maggior parte delle molecole che attraversano  $\Pi$  provengono da una distanza pari a  $\lambda$ , la differenza di impulso trasportata è

$$m\lambda \frac{\partial u_x}{\partial y},$$

quindi la quantità di moto lungo  $x$  ceduta nell'unità di tempo e superficie dallo strato di fluido al di sopra di  $\Pi$  vale

$$F' = -n\bar{v}m\lambda \frac{\partial u_x}{\partial y}$$

sicché si conclude

$$\mu = n\bar{v}\lambda m = \tau n m \bar{v}^2 \approx \tau n \theta.$$

Un argomento simile si può produrre per  $K$ .

#### Condizioni al bordo

Tutte le equazioni determinate finora vanno completate con opportune condizioni al bordo per raccordare il fluido alle pareti. Nel seguito daremo una descrizione qualitativa di tali condizioni al contorno, che, naturalmente, dipendono dall'interazione fluido-parete e sono ricavabili solo euristicamente.

Consideriamo una porzione (localmente) piana di parete la cui normale sia l'asse  $z$ . Sia  $\mathbf{u}_0$  la velocità del fluido in prossimità della parete. Chiaramente  $\mathbf{u}_0$  sarà tangente alla parete stessa. Negli urti delle molecole contro le pareti, assumiamo che una frazione  $(1 - \alpha)$  di molecole sia riflessa elasticamente, mentre la rimanente frazione,  $\alpha$ , sia assorbita.  $\alpha$  viene detto **parametro di accomodamento**.

Le molecole assorbite vengono successivamente rimesse dopo essere state termalizzate, perciò con una distribuzione di velocità che è quella di Maxwell. Il flusso di particelle incidenti contro la parete vale circa  $n\bar{v}$ . Poiché la maggioranza delle particelle giungono sulla parete da una regione che dista  $\lambda$  dalla parete stessa, concludiamo che la quantità di impulso perso dal fluido nell'unità di tempo e nell'unità di superficie è

$$F' \approx -\alpha n \bar{v} m \left[ u_0 + \lambda \left( \frac{\partial u}{\partial z} \right)_{z=0} \right],$$

d'altra parte

$$F' = -\mu \left( \frac{\partial u}{\partial z} \right)_0,$$

infine,

$$u_0 \approx \left( \frac{\partial u}{\partial z} \right)_0 \left[ \frac{\mu}{m\alpha n \bar{v}} - \lambda \right] \approx \left( \frac{\partial u}{\partial z} \right)_0 \left[ \frac{\lambda m n \bar{v}}{\alpha m n \bar{v}} - \lambda \right] =$$

$$= \left( \frac{\partial u}{\partial z} \right)_0 \lambda s$$

con

$$s \approx \frac{1 - \alpha}{\alpha}$$

che si dice coefficiente di scivolamento e, con  $\lambda$ , determina la condizione al bordo cercata.



# Meccanica statistica classica

## III.1 Introduzione

**Il problema della fondazione della meccanica statistica**

In questo capitolo ci occuperemo della meccanica statistica classica. Una formulazione rigorosa della meccanica statistica classica comporta problemi molto complicati, alcuni dei quali, ad oggi, sostanzialmente aperti. Non mancano versioni discordanti in modo significativo: secondo alcuni (Gallavotti) la versione originale di Boltzmann è soddisfacente, secondo altri (me compreso), pur restando il valore dell'opera di Boltzmann, la consistenza dei suoi ragionamenti è troppo faticante per poter assurgere a fondazione della meccanica statistica.

**Scopo della meccanica statistica**

Il problema della meccanica statistica è quello di spiegare in termini delle leggi della meccanica classica, il comportamento dei sistemi all'equilibrio termico formati da qualche numero di Avogadro di componenti. In pratica, si richiede alla meccanica statistica di riprodurre, su basi meccaniche microscopiche, i risultati della termodinamica che sono ben verificati sperimentalmente. Nel far questo sorgono svariati problemi, primo tra tutti quello di dare una traduzione in termini microscopici delle quantità termodinamiche che si riferiscono a grandezze macroscopiche (proprie dell'intero sistema) che sono misurabili. Per funzioni termodinamiche come l'energia interna totale,  $U$ , esiste una traduzione naturale che consiste nell'andare a considerare la corrispondente funzione di fase. Nel caso dell'energia interna, si dovrà in qualche modo associare  $U$  alla hamiltoniana. Ma anche quando si sia capito che una quantità termodinamica  $A_{td}$  corrisponde a una funzione di fase  $A(P, Q)$ , resta il problema di come associare la grandezza misurata  $A_{td}$  alla funzione stessa.

**Il metodo di Gibbs**

Il metodo gibbsiano (di cui ci occuperemo diffusamente nel seguito, questa sezione ha solo carattere introduttivo), associa  $A(P, Q)$  ad  $A_{td}$  nel modo seguente

$$A_{td} = \int_{\Gamma} A(P, Q) d\mu(P, Q)$$

dove  $\mu$  è una distribuzione di probabilità nello spazio delle fasi  $\Gamma \equiv \{P, Q\} \subset \mathbb{R}^{6N}$ .

**Misura microcanonica**

Per sistemi isolati (per i quali cioè la hamiltoniana è una costante del moto,  $H(P, Q) = E$ ), il metodo di Gibbs si sviluppa sulla base dell'assunzione

$$d\mu(P, Q) = \delta(H(P, Q) - E) d^N P d^N Q \quad (\text{III.1})$$

dove  $\delta$  è la misura di Dirac e  $N$  è il numero di gradi di libertà del sistema. La misura  $\mu$  di sopra è invariante sotto evoluzione temporale (l'immagine secondo l'evoluzione temporale di un insieme ha la stessa misura dell'insieme di partenza), grazie al teorema di Liouville e al fatto che  $H$  è una costante del moto. La misura  $\mu$  si dice **misura microcanonica**.

**I fondamenti come spiegazione del metodo di Gibbs**

Il problema dei fondamenti della meccanica statistica classica all'equilibrio è dunque quello di spiegare in modo coerente la bontà dell'approccio di Gibbs, dal momento che esso *funziona* (riproduce le predizioni della termodinamica).

**Approccio ergodico**

Una formulazione assiomatica, basata sulle leggi di Newton, della meccanica statistica di Gibbs, appare problematica: tutti i tentativi fino ad oggi compiuti risultano inadeguati o, al meglio, incompleti. Il modo classico per la giustificazione della media microcanonica, si serve

del teorema ergodico di Birkhoff. La  $A_{td}$  termodinamica è associata alla media temporale di  $A(P, Q)$  lungo la traiettoria passante per il dato  $X = (P, Q)(0)$  occupato dal sistema all'inizio della misurazione. In altre parole, si pone  $A_{td} = \bar{A}_X$ , essendo

$$\bar{A}_X = \lim_{T \rightarrow +\infty} \frac{1}{T} \int_0^T A(T_t X) dt,$$

con  $T_t$  abbiamo indicato l'operatore di evoluzione temporale. L'uso della procedura di limite veniva giustificato notando che i tempi di misura,  $T$ , erano molto più lunghi dei tempi caratteristici per l'evoluzione temporale. Una stima dei tempi effettivi per la realizzazione del limite mostra che questa assunzione è del tutto ingiustificata, perché  $T$  supera di molti ordini di grandezza l'età dell'universo.

In ogni caso, il teorema ergodico, sulla base del teorema di Liouville, dimostra che, almeno, il limite di sopra esiste, mentre uno dei suoi corollari dice che esso è, **per quasi ogni**  $X$ , eguale alla media microcanonica di  $A$ , se la varietà ad energia costante è indecomponibile, cioè non può essere partita in due misurabili invarianti di misura non nulla. In queste condizioni, il teorema ergodico sembra soddisfare alle esigenze della fondazione della meccanica statistica, ma restano in ballo due problemi, che vanno a sommarsi a quello del limite di  $T$  infinito che è irrealistico.

Il primo guaio che si incontra è che il teorema ergodico non è valido per ogni  $X$ . Un insieme di misura nulla non è affatto trascurabile, un insieme di traiettorie su cui  $A$  sia molto diversa dal valor medio microcanonico ha misura nulla!!

Il secondo problema riguarda il fatto che, in generale, i sistemi fisici non sono metricamente indecomponibili. È sufficiente che esista un altro integrale primo del moto indipendente dall'energia per decomporre la varietà  $H = E$  (basta considerare gli insiemi  $L(X) > \alpha$  e  $L(X) < \alpha$ , se  $L$  è un integrale primo indipendente da  $H$ ).

L'inadeguatezza dell'approccio ergodico classico si capisce anche perché esso è troppo generale, dal momento che non usa in modo decisivo il fatto che il sistema è formato da un grande numero di sottosistemi.

#### Teoria del limite termodinamico

All'opposto, la teoria del limite termodinamico usa questo fatto pesantemente, visto che considera i sistemi termodinamici nel limite in cui le quantità estensive vanno a infinito e le rispettive densità restano costanti. In questo modo, si dimostra (teorema di Khintchine-Lanford) che i valori delle osservabili  $A(P, Q)$  restano sempre vicini al valor medio microcanonico, eccetto che in un insieme di misura piccola (nullo per  $N \rightarrow \infty$ ). In questo teorema, le  $A(P, Q)$  non sono funzioni misurabili qualsiasi come nella teoria ergodica, ma funzioni con determinate caratteristiche fisicamente sensate (nella versione di Khintchine ci si riferisce, comunque, a una classe troppo ristretta, quella delle funzioni additive).

Il teorema, di per sé, non è ancora in grado di dimostrare la solidità del metodo di Gibbs, dal momento che si ripropone il problema dell'insieme in cui la proprietà di vicinanza (eguaglianza, nel caso della teoria ergodica) non si verifica. Tale insieme stavolta ha, addirittura, misura microcanonica positiva.

#### La teoria di Malament, Zabell e Vranas

L'ultima versione, che risale a Malament e Zabell (1980) e a Vranas (1998), del tentativo di giustificare la meccanica statistica, fonde i due approcci descritti sopra, in modo convincente. Ci sono ancora dei punti oscuri, ma si può dire che la fondazione assiomatica sia ragionevolmente raggiunta.

Il punto fondamentale dell'approccio di Malament, Zabell e Vranas (MZV) sta nel riconoscere che gli stati nello spazio delle fasi non sono descritti da punti, ma da misure. Uno stato perfettamente determinato è una misura  $\delta$  di Dirac, ma in generale, lo stato non è una misura puntuale. La descrizione degli stati in termini di misure può essere interpretata come matematizzazione del fatto che una misura fisica non è, per motivi sperimentali (rimaniamo nel framework classico e perciò non tiriamo in ballo il principio di Heisenberg), mai esatta, ma risulta sempre in una distribuzione (in ogni caso l'interpretazione fisica deriva anche dall'interpretazione della probabilità che uno adotta, soggettivista, intersoggettivista, oggettivista...).

#### Versione di Malament e Zabell

Ha senso ritenere che la misura sia assolutamente continua rispetto alla misura di Lebesgue (MZV lo mostrano a partire dal concetto di continuità per traslazione, di cui qui non ci occupiamo), perciò se assumiamo che la misura sia anche stazionaria, troviamo, ancora in forza

di un corollario del teorema ergodico di Birkhoff, che, nell'ipotesi di indecomponibilità metrica, la misura descrivente lo stato del sistema coincide con la misura microcanonica. Questo significa che, usando il teorema di Lanford-Khintchine, con grande probabilità (effettiva) lo stato del sistema occupa sempre valori vicini alla media microcanonica. Ciò conclude la dimostrazione del metodo gibbsiano.

Versione di Vranas

La versione descritta fin qui è quella di Malament e Zabell e presenta alcuni problemi. In primo luogo, si assume che il sistema sia ergodico e questo, come abbiamo detto, è in generale falso. Inoltre, si chiede che la misura sia stazionaria e questo (vedremo dopo perché) è irrealistico.

Vranas corregge i due problemi della trattazione di Malament e Zabell, richiedendo che la misura sia quasi stazionaria (cioè assegni probabilità quasi costanti, fissato uno standard di errore  $\varepsilon$ ) e che il sistema meccanico sia  $\varepsilon$ -ergodico. La varietà a  $H(X) = E$  è  $\varepsilon$ -ergodica se contiene un insieme invariante indecomponibile (ergodico) di misura microcanonica  $1 - \varepsilon$ . Sotto queste ipotesi, si dimostra che la misura descrivente lo stato del sistema dista dalla misura microcanonica per meno di  $\varepsilon$ , e, se  $\varepsilon$  è piccolo, si ottiene la tesi come sopra.

La non ergodicità di un sistema si determina in modo costruttivo usando il teorema KAM, mentre la  $\varepsilon$ -ergodicità resiste se i tori invarianti del teorema KAM sono sufficientemente piccoli. Per questo motivo e poiché non si conoscono esempi fisicamente rilevanti di sistemi meccanici non  $\varepsilon$ -ergodici, si può ritenere accettabile la richiesta di  $\varepsilon$ -ergodicità. Un completamento della teoria MZV dovrebbe mostrare la  $\varepsilon$ -ergodicità per una classe abbastanza ampia di sistemi studiati dalla meccanica statistica.

Valori istantanei e medie temporali

Si noti che nell'approccio tipo limite termodinamico, e conseguentemente in quello di MZV,  $A_{td}$  non è più una media temporale, ma può essere identificata coi valori istantanei di  $A(P, Q)$ , dal momento che, con grande probabilità (effettiva in MZV) questi valori sono vicini alla media microcanonica di  $A$ .

Stazionarietà ed equilibrio

Infine, prima abbiamo accennato al problema della stazionarietà della distribuzione di probabilità descrivente uno stato. Se essa fosse strettamente indipendente dal tempo, sarebbe impossibile la transizione dal non equilibrio all'equilibrio, il che renderebbe falsa la termodinamica. Il fatto è che una distribuzione dipendente dal tempo non può essere connessa dalle equazioni di Hamilton a una distribuzione indipendente dal tempo (per un sistema isolato, dove  $H$  non dipende da  $t$ ).

Conclusioni

Su questi importanti argomenti torneremo – una volta per tutte – al termine della prossima sezione. Vedremo quali risultati occorrerebbero realmente per ottenere una fondazione definitiva della termodinamica; mostreremo come essi siano collegati al problema dell'irreversibilità e come Boltzmann avesse (almeno parzialmente) risposto a tutte le questioni sollevate.

## III.2 Statistica e spazio delle fasi

L'approccio di Boltzmann alla meccanica statistica, come abbiamo visto in teoria cinetica, avviene nello spazio delle fasi  $\mu$  di singola particella. In questo modo, tener conto delle interazioni è molto complicato e ci si deve limitare a fenomeni diffusivi controllati da una data sezione d'urto. Risulta allora conveniente passare a considerare lo spazio delle fasi  $\Gamma$  dell'intero sistema.

### III.2.1 Spazio delle fasi

Spazio delle fasi  $\Gamma$

Lo stato di un sistema meccanico (statistico) a  $s$  gradi di libertà può essere descritto assegnando i valori nel tempo delle coordinate canoniche  $\mathbf{q} \equiv (q_1, \dots, q_s)$ ;  $\mathbf{p} \equiv (p_1, \dots, p_s)$ . Sia  $\Gamma$  lo spazio  $2s$ -dimensionale i cui punti sono determinati dalle coordinate  $\mathbf{q}, \mathbf{p}$ . Ad ogni stato del sistema meccanico corrisponde un ben determinato punto di  $\Gamma$ , **immagine** del sistema. L'intero spazio  $\Gamma$  si definisce **spazio delle fasi**.

Equazioni canoniche

Le equazioni del moto per le variabili canoniche sono date da,  $i \in J_s$ ,

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}; \tag{III.2}$$

dove  $H$  (funzione delle variabili canoniche) è l'hamiltoniana del sistema meccanico. Nell'ipotesi, che assumiamo senz'altro, in cui  $H$  non dipenda dal tempo, si ha che  $H$  è un integrale primo del sistema dinamico (III.2), infatti,

$$\dot{H} = \frac{\partial H}{\partial p_i} \dot{p}_i + \frac{\partial H}{\partial q_i} \dot{q}_i = -\frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} + \frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} = 0.$$

**Omogeneità del tempo, traiettoria nello spazio delle fasi**

Infine, l'orbita soluzione del sistema dinamico hamiltoniano è completamente determinata una volta che siano assegnati i dati iniziali, visto che il sistema è del primo ordine. Ne viene l'evoluzione di uno stato del sistema al tempo  $t_0$ , è nota univocamente, una volta noto lo stato al tempo  $t_0$ . Dal punto di vista geometrico, l'insieme dei punti toccati dal punto immagine nello spazio  $\Gamma$ , cioè la **traiettoria** (od orbita), è univocamente determinata da un qualsiasi suo punto, quindi, da ogni punto di  $\Gamma$  passa una e una sola traiettoria (questo grazie all'omogeneità del tempo che rende possibile la traslazione temporale del problema di Cauchy). Dal punto di vista operatoriale, fissati gli istanti  $t_1, t_2$ , il sistema dinamico hamiltoniano che descrive il cambiamento nel tempo dello stato del sistema, definisce una corrispondenza biunivoca nello spazio delle fasi che a ogni punto  $P_1 \in \Gamma$  associa il punto  $P_2$  evoluto al tempo  $t_2$  del punto  $P_1$  considerato come condizione iniziale assunta al tempo  $t_1$ . L'operatore in questione,  $U(t_1, t_2)$ , si dice **operatore di evoluzione temporale**. L'omogeneità del tempo (che si traduce nell'invarianza per traslazione temporale e nel fatto che l'hamiltoniana è un integrale del moto) garantisce che la dipendenza di  $P_2$  da  $P_1$  è fissata una volta data la differenza  $\Delta t \equiv t_2 - t_1$ , sicché  $U = U(t_2 - t_1) \equiv U(\Delta t)$ , la qualcosa comporta che l'insieme degli operatori temporali al variare di  $\Delta t$  è un gruppo a un parametro.

**Terminologia**

In quanto segue capiterà di riferirci alle  $\mathbf{q}, \mathbf{p}$  come coordinate dinamiche del punto immagine e di chiamare ogni funzione delle  $\mathbf{q}, \mathbf{p}$  come funzione di fase. Ovviamente, la funzione di fase più importante per un sistema è la hamiltoniana.

Chiameremo invariante un sottoinsieme dello spazio delle fasi mappato in sé dall'evoluzione temporale a ogni istante.

Prima di chiudere ancora qualche nota sul sistema (III.2). Denotiamo con  $\mathbf{x} \equiv (\mathbf{q}, \mathbf{p}) \in \mathbb{R}^{2s}$  allora la (III.2) diviene

$$\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{v}(\mathbf{x})$$

dove il campo stazionario di velocità  $\mathbf{v}$  è dato da

$$\mathbf{v} = J(\nabla_{\mathbf{x}} H), \quad J \equiv \left( \begin{array}{c|c} 0 & \mathbb{I}_s \\ \hline -\mathbb{I}_s & 0 \end{array} \right).$$

Più in generale un problema del tipo

$$\begin{cases} \dot{\mathbf{x}} = \mathbf{v}(t, \mathbf{x}) \\ \mathbf{x}(t_0) = \mathbf{x}_0 \end{cases}$$

con  $(t, \mathbf{x}) \in I \times \Omega$  ( $I$  intervallo e  $\Omega$  aperto) dà luogo a un operatore di evoluzione  $U(t, t_0)$  che a  $\mathbf{x}_0$  associa  $\mathbf{x}(t)$ . Il teorema di differenziabilità (vedi **A. Maggi**, *Analisi II per Fisici*) asserisce che qualora  $\mathbf{v} \in \mathcal{C}^1(I \times \Omega)$ , allora  $U(t, t_0) \in \mathcal{C}^1(I \times \Omega)$  (dove a variare è  $t$  e non  $t_0$ , beninteso). Si ha inoltre, che  $X(t) \equiv \partial U(t, t_0) / \partial \mathbf{y}$  risolve il sistema dinamico

$$\begin{cases} \dot{X} = \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial \mathbf{x}}(t, U(t, t_0) \mathbf{x}_0) X(t) \\ X(t_0) = \mathbb{I} \end{cases} \quad (\text{III.3})$$

Noi assumeremo sempre  $H \in \mathcal{C}^2$ , di modo che il nostro operatore di evoluzione temporale rispetti le ipotesi del teorema di differenziabilità del flusso.

### III.2.2 Il teorema di Liouville

**Evoluzione di insiemi misurabili: teorema di Liouville**

Sia  $M$  un insieme Lebesgue misurabile di punti nello spazio delle fasi  $\Gamma$  di un dato sistema meccanico. Se assumiamo i punti di  $M$  come dati di Cauchy per l'evoluzione temporale in un tempo  $t$ , otteniamo che l'insieme  $M$  è mappato da  $U(t)$  in un nuovo insieme  $M_t \subset \Gamma$ . Poiché l'operatore  $U(t)$  è continuo, di modo che trasforma misurabili in misurabili, si ha che  $M_t$  è misurabile. Il teorema di Liouville sostiene che  $M_t$  ha la stessa misura di  $M$ . In altre parole,

la misura di un qualsiasi insieme misurabile nello spazio delle fasi è un integrale del moto.

**Dimostrazione del teorema di Liouville** Abbiamo, denotando con  $m$  la misura di Lebesgue,

$$m(M_t) = \int_{M_t} dm(\mathbf{x}),$$

cambiando variabile, essendo  $U(t)$  un diffeomorfismo,

$$m(M_t) = \int_M \left| \det \frac{\partial U(t)}{\partial \mathbf{x}} \right| dm(\mathbf{x})$$

Si tratta dunque di vedere come evolve nel tempo il determinante jacobiano dell'operatore di evoluzione. A questo scopo dobbiamo utilizzare la (III.3). Dunque, per  $t = 0$ ,

$$\frac{\partial U(0)}{\partial \mathbf{x}} = \mathbb{I} \implies \det \frac{\partial U(0)}{\partial \mathbf{x}} = 1$$

se mostriamo che a ogni istante

$$\frac{d}{dt} \det \frac{\partial U(t)}{\partial \mathbf{x}} = 0,$$

allora

$$\det \frac{\partial U(t)}{\partial \mathbf{x}} = 1 \implies m(M_t) = m(M).$$

**Primo passo** Cominciamo con il mostrare che

$$\det(\mathbb{I} + \varepsilon A) = 1 + \varepsilon \operatorname{Tr} A + O(\varepsilon^2)$$

Sia  $\lambda \in \mathbb{C}$  autovalore di  $A$  e sia  $\mathbf{w} \in E(\lambda, A)$ , allora

$$(\mathbb{I} + \varepsilon A) \mathbf{w} = (1 + \varepsilon \lambda) \mathbf{w}$$

dunque se  $\{\lambda_i\}$  è l'insieme degli autovalori di  $A$ , concludiamo

$$\det(\mathbb{I} + \varepsilon A) = \prod_i (1 + \varepsilon \lambda_i) = 1 + \varepsilon \sum_i \lambda_i + O(\varepsilon^2) = 1 + \varepsilon \operatorname{Tr} A + O(\varepsilon^2)$$

Poiché, poi

$$\det(B + o(\varepsilon)) = \det B + o(\varepsilon),$$

si conclude

$$\det \left( \frac{\partial U(t)}{\partial \mathbf{x}} \right) = \det \left( \mathbb{I} + \frac{\partial \mathbf{v}(\mathbf{x}_0)}{\partial \mathbf{x}} t + o(t) \right) = 1 + t \operatorname{Tr} \frac{\partial \mathbf{v}(\mathbf{x}_0)}{\partial \mathbf{x}} + o(t)$$

sicché

$$\frac{d}{dt} \det \left( \frac{\partial U(t)}{\partial \mathbf{x}} \right) \Big|_{t=0} = \operatorname{Tr} \frac{\partial \mathbf{v}(\mathbf{x}_0)}{\partial \mathbf{x}}$$

**Secondo passo** D'altra parte

$$U(t) = U(t - t_1) \circ U(t_1)$$

perciò dalla *chain rule*

$$\frac{\partial U(t)}{\partial \mathbf{x}} = \frac{\partial U(t - t_1)}{\partial \mathbf{x}} \frac{\partial U(t_1)}{\partial \mathbf{x}},$$

dal teorema di Binet

$$\det \frac{\partial U(t)}{\partial \mathbf{x}} = \det \frac{\partial U(t - t_1)}{\partial \mathbf{x}} \det \frac{\partial U(t_1)}{\partial \mathbf{x}}$$

derivando rispetto a  $t$  e considerando il risultato all'istante  $t = t_1$

$$\frac{d}{dt} \det \frac{\partial U(t)}{\partial \mathbf{x}} \Big|_{t=t_1} = \frac{d}{ds} \det \frac{\partial U(t - t_1)}{\partial \mathbf{x}} \Big|_{s=0} \det \frac{\partial U(t_1)}{\partial \mathbf{x}} = \operatorname{Tr} \frac{\partial \mathbf{v}(\mathbf{x}_0)}{\partial \mathbf{x}} \det \frac{\partial U(t_1)}{\partial \mathbf{x}}$$

cioè, in modo più compatto

$$\begin{cases} \frac{d}{dt} \det \frac{\partial U(t)}{\partial \mathbf{x}} = \operatorname{div} \mathbf{v}(\mathbf{x}_0) \det \frac{\partial U(t)}{\partial \mathbf{x}} \\ \det \frac{\partial U(0)}{\partial \mathbf{x}} = 1 \end{cases}$$

**Conclusione** Dal momento che il flusso hamiltoniano  $\mathbf{v} = J(\nabla_{\mathbf{x}} H)$  ha evidentemente divergenza nulla, si ha il teorema di Liouville, cioè

$$\det \frac{\partial U(t)}{\partial \mathbf{x}} = 1.$$

Sia ora  $f$  una funzione di fase Lebesgue sommabile. Sia  $M$  un insieme misurabile di misura finita. Dal teorema di Liouville otteniamo

$$\int_{M_t} f(\mathbf{x}) dm(\mathbf{x}) = \int_M f(U(t)\mathbf{x}) dm(\mathbf{x}).$$

In particolare, se  $M$  è invariante

$$\int_M f(\mathbf{x}) dm(\mathbf{x}) = \int_M f(U(t)\mathbf{x}) dm(\mathbf{x}).$$

Riassumiamo quanto ottenuto

**Teorema III.1**  
(di Liouville)

*In un sistema hamiltoniano omogeneo governato dall'operatore di evoluzione temporale  $U(t)$  la misura di Lebesgue di un sottoinsieme misurabile dello spazio delle fasi è  $U$ -invariante. In simboli, se  $X \subset \Gamma$  e  $X(t) = U(t)X$  immagine di  $X$  secondo  $U(t)$ , allora  $X(t)$  è misurabile e risulta*

$$m(X(t)) = m(X).$$

**Misura di Liouville**

Anziché considerare la misura di Lebesgue  $m$  introduciamo la **misura di Liouville**  $\sigma$  data da

$$\sigma \equiv \sigma_0 m$$

dove  $\sigma_0$  è semplicemente una costante moltiplicativa.

Definiamo

$$\mathcal{P}_M \equiv \int_M d\sigma = \sigma(M)$$

allora, dal teorema di Liouville

$$\mathcal{P}_{M_t} = \mathcal{P}_M.$$

### III.2.3 Peso statistico

Ci chiediamo quale sia il significato fisico di  $\mathcal{P}_M$  per ogni regione  $M \subset \Gamma$  per cui  $\mathcal{P}_M$  risulta una quantità finita.

**Normalizzazione della misura di Liouville**

Per ogni coppia  $p, q$  di variabili coniugate, il prodotto  $pq$  ha le dimensioni di un'azione (impulso per lunghezza o energia per tempo...). Allora  $m$  ha le dimensioni di un'azione elevata alla  $s$ -esima potenza. Come noto, in natura esiste una costante universale che ha le dimensioni di un'azione. Si tratta della **costante di Planck**

$$h = 6.626 \times 10^{-27} \text{ erg s.}$$

Perciò scelto un numero  $\mathcal{B}$  è possibile rendere adimensionale la misura di Liouville ponendo

$$\sigma_0 \equiv \frac{1}{\mathcal{B} h^s}.$$

Per  $\mathcal{B}$  prendiamo il **fattore di Gibbs** dato da

$$\mathcal{B} = N_1! N_2! \dots N_r!$$

dove  $N_i$  è il numero di particelle identiche di tipo  $i$  contenute nel sistema (naturalmente la somma degli  $N_i$  è pari a  $N$  numero totale di particelle del sistema).

**Peso statistico** La misura di Liouville

$$d\sigma = \frac{dm}{\mathcal{B}h^s}$$

si dice anche **conteggio di Boltzmann corretto**.

Con questa normalizzazione  $\mathcal{P}_M$  si dice **peso statistico** della regione  $M \subset \Gamma$ . Per costruzione, il peso statistico è adimensionale.

**Interpretazione fisica del peso statistico**

L'interpretazione del peso statistico è quantistica. In natura, non esistono sistemi fisici classici, visto che ogni sistema è governato dalle leggi della meccanica quantistica. Gli stati di un sistema sono dunque stati quantistici e come tali descritti da un certo insieme di numeri quantici. Per alti valori dei numeri quantici, vale l'approssimazione semiclassica e la meccanica quantistica si riduce a quella classica. Quando  $\mathcal{P}_M \gg 1$ , il peso statistico coincide con il numero di stati quantistici linearmente indipendenti per i quali il sistema quantistico si comporta approssimativamente come il corrispondente sistema classico i cui valori di posizione e impulso variano entro  $M$ .  $\mathcal{P}_M$  è dunque un conteggio di stati quantistici tenuto conto del principio di identità delle particelle. Il teorema di Liouville, allora, non è altro che la controparte classica dell'unitarietà dell'evoluzione temporale quantistica.

**Energia e spazio delle fasi**

In ogni sistema hamiltoniano descritto dalla hamiltoniana  $H(\mathbf{p}, \mathbf{q})$  l'energia si conserva. Denotiamo con  $\Gamma(E)$  la regione composta dai punti per cui  $H(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \leq E$ . Con  $\Sigma(E)$  indichiamo invece l'ipersuperficie  $H(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = E$ .  $\Sigma(E)$  è anche detta **superficie a energia costante**. Infine,  $M(E)$  denota la regione di spazio delle fasi caratterizzata da  $E \leq H(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \leq E + \Delta E$ , con  $\Delta E \ll E$ .  $M(E)$  è dunque compresa tra  $\Sigma(E)$  e  $\Sigma(E + \Delta E)$ .

**Misura di Koopman**

Possiamo sempre supporre che il minimo dell'energia coincida con  $E = 0$ , allora

$$\mathcal{P}_{\Gamma(E)} = \int_{H \leq E} d\sigma = \int_0^E d\mathcal{E} \int d\sigma(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \delta(H(\mathbf{p}, \mathbf{q}) - \mathcal{E})$$

Derivando ambo i membri in  $E$  otteniamo

$$\frac{d}{dE} \mathcal{P}_{\Gamma(E)} = \int d\sigma(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \delta(H(\mathbf{p}, \mathbf{q}) - E) = \int_{\Sigma(E)} d\sigma(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \delta(H(\mathbf{p}, \mathbf{q}) - E)$$

L'equazione scritta determina una misura sulla superficie a energia costante che denoteremo con  $\mu$ , perciò

$$d\mu(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \equiv \delta(H(\mathbf{p}, \mathbf{q}) - E) d\sigma(\mathbf{p}, \mathbf{q}).$$

La misura  $d\mu$  si dice anche **misura di Koopman** ed è chiaramente invariante sotto evoluzione temporale, grazie al fatto che lo  $H$  e che lo è la misura di Liouville.

La misura di Koopman una qualunque funzione di fase  $f(\mathbf{p}, \mathbf{q})$  si ottiene notando che

$$\begin{aligned} \int_{H \leq E} f(\mathbf{p}, \mathbf{q}) d\sigma(\mathbf{p}, \mathbf{q}) &= \int_0^E d\mathcal{E} \int d\sigma(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \delta(H(\mathbf{p}, \mathbf{q}) - \mathcal{E}) f(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \\ \frac{d}{dE} \int_{H \leq E} f(\mathbf{p}, \mathbf{q}) d\sigma(\mathbf{p}, \mathbf{q}) &= \int_{\Sigma(E)} d\mu(\mathbf{p}, \mathbf{q}) f(\mathbf{p}, \mathbf{q}). \end{aligned}$$

### III.2.4 Funzione di distribuzione e spazio delle fasi

**Costruzione di Boltzmann**

La teoria del trasporto di Boltzmann esamina sistemi interagenti per urto nelle ipotesi di forte diluizione e di caos molecolare, per mezzo di una funzione di distribuzione nello spazio delle fasi di singola particella  $\mu$  che codifica gli aspetti termodinamicamente importanti della dinamica microscopica. Per rendere più generale la descrizione statistica della materia conviene passare allo spazio delle fasi  $\Gamma$  dell'intero sistema. Il passaggio da  $\mu$  a  $\Gamma$  verrà illustrato considerando l'esempio di un gas monoatomico formato da  $N$  particelle identiche prive di spin e debolmente interagenti. Per un sistema siffatto  $\Gamma$  è  $6N$ -dimensionale. Di qui in avanti denoteremo con  $\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i$  le variabili canoniche associate alla particella  $i$ -esima, di modo che  $\mathbf{Q} = (\mathbf{q}_i)_{i \in J_N}$  e  $\mathbf{P} = (\mathbf{p}_i)_{i \in J_N}$  sono le coordinate in  $\Gamma$  e si ha  $\Gamma \equiv \{\mathbf{Q}, \mathbf{P}\}$ . Si pone poi  $\mu \equiv \{\mathbf{q}, \mathbf{p}\}$ . Esprimiamo la funzione  $f$  di Boltzmann in termini dei valori di  $\mathbf{q}$  e  $\mathbf{p}$  in  $\mu$  con la condizione

di normalizzazione

$$\int d^3\mathbf{p} d^3\mathbf{q} f(\mathbf{p}, \mathbf{q}, t) = N.$$

La funzione  $f$  è proporzionale alla probabilità di trovare una molecola nell'elemento  $d^3\mathbf{p} d^3\mathbf{q}$  nello spazio  $\mu$ . Immaginiamo, allora, di suddividere  $\mu$  in tante regioni  $\gamma_\alpha$ ,  $\alpha \in \mathbb{N}$ , di volume

$$dV_\mu = d^3\mathbf{p} d^3\mathbf{q}.$$

Il valore (medio) di  $f$  entro  $\gamma_\alpha$  sarà denotato con  $f_\alpha$ . Il numero di molecole contenuto in  $\gamma_\alpha$  risulta

$$n_\alpha = f_\alpha dV_\mu,$$

$n_\alpha$  si dice **numero di occupazione** della cella  $\alpha$ -esima.

Supporremo allora che per la conoscenza di  $f$  a un certo istante sia sufficiente la conoscenza della successione  $\{n_\alpha\}$  dei numeri di occupazione in quell'istante.

La condizione di normalizzazione reca naturalmente

$$\sum_\alpha n_\alpha = N.$$

Sia  $\varepsilon_\alpha$  l'energia cinetica (media) di una molecola che si trovi nella cella  $\gamma_\alpha$ , allora

$$\sum_\alpha n_\alpha \varepsilon_\alpha = E$$

dove  $E$  è l'energia del sistema (si rammenti che il gas è debolmente interagente).

**Descrizione macroscopica e descrizione microscopica**

La funzione  $f$  fornisce una descrizione **macroscopica** del sistema, perché non identifica univocamente lo **stato microscopico** del sistema, cioè non individua in modo univoco il punto occupato dal sistema nell'istante considerato in  $\Gamma$  (le cellette  $\gamma_\alpha$  hanno dimensione finita).

Ad ogni funzione  $f$  di distribuzione, ovvero a ogni successione di numeri di occupazione, è associata una opportuna regione  $M_f \subset \Gamma$  i cui punti corrispondono a tutti e soli gli stati microscopici compatibili con  $f$  (la quale descrive lo **stato macroscopico** del sistema).

Dunque, il passaggio da  $\mu$  a  $\Gamma$  si effettua associando a  $f \equiv \{n_\alpha\}$  l'insieme  $M_f$  dei punti in  $\Gamma$  compatibili con la distribuzione  $f$  nello spazio  $\mu$ .

**Identità delle molecole**

Prima di determinare la struttura di  $M_f$  vediamo come trattare il sistema a causa del principio di identità. Usualmente si procede in due tempi: inizialmente si suppone che le particelle siano distinguibili, pertanto tutte le molecole e le loro variabili associate possono essere indicizzate per mezzo di  $i \in J_N$ . Successivamente si tiene conto della distinguibilità identificando tutti i punti di  $\Gamma$  che differiscono tra loro unicamente per permutazione degli indici  $i$ .

**La regione  $M_f$**

Data la successione di numeri di occupazione  $\{n_\alpha\}$  vogliamo determinare la corrispondente regione  $M_f$ . Inizialmente supponiamo che la successione  $\{n_\alpha\}$  ci dica semplicemente che  $n_\alpha$  particelle hanno coordinate, nello spazio  $\mu$ ,  $(\mathbf{x}_\alpha, \mathbf{k}_\alpha)$ , senza considerare l'estensione di  $\gamma_\alpha$ .

Un possibile punto

$$X = (\mathbf{P}, \mathbf{Q}) = (\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N; \mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N) \in \Gamma$$

compatibile con la prescrizione assegnata in  $\mu$  è  $X_1$  dato da

$$\begin{aligned} \mathbf{p}_1 &= \dots = \mathbf{p}_{n_1} = \mathbf{k}_1, & \mathbf{q}_1 &= \dots = \mathbf{q}_{n_1} = \mathbf{x}_1 \\ \mathbf{p}_{n_1+1} &= \dots = \mathbf{p}_{n_1+n_2} = \mathbf{k}_2, & \mathbf{q}_{n_1+1} &= \dots = \mathbf{q}_{n_1+n_2} = \mathbf{x}_2 \\ & \vdots & & \end{aligned}$$

Oltre a  $X_1$ , compatibile con lo stato macroscopico, è ogni altro punto  $X$  ottenuto permutando tra loro le variabili  $(\mathbf{p}_i, \mathbf{q}_i)$  nell'indice  $i$ , tenendo conto che permutando tra loro indici corrispondenti al gruppo  $\alpha$ -esimo non cambia minimamente il punto in  $\Gamma$ . Si ottengono allora  $b$  punti  $X_1, \dots, X_b$  con

$$b = \frac{N!}{\prod_\alpha n_\alpha!},$$

la produttoria si riferisce a quegli  $n_\alpha$  che sono non nulli.

**Peso statistico di  $M_f$**

D'altra parte, poiché ogni cella possiede una indeterminazione in  $\mathbf{x}_\alpha$  e  $\mathbf{k}_\alpha$ , anziché  $b$  punti si individuano  $b$  ipercubi centrati su  $X_1, \dots, X_b$  ciascuno di volume

$$dV_\Gamma = (dV_\mu)^N.$$

Allora

$$\mathcal{P}_{M_f} = b \frac{dV_\Gamma}{h^{3N} N!} = \frac{(dV_\mu)^N}{h^{3N} \prod_\alpha n_\alpha!}.$$

Per come è definita  $f$ , i numeri di occupazione non nulla devono essere molto maggiori di 1, perciò possiamo approssimare

$$n_\alpha! \approx (n_\alpha)^{n_\alpha} e^{-n_\alpha}$$

di modo che

$$\log \mathcal{P}_{M_f} = N \log \frac{dV_\mu}{h^3} - \sum_\alpha (n_\alpha \log n_\alpha - n_\alpha) = N \left( \log \frac{dV_\mu}{h^3} + 1 \right) - \sum_\alpha n_\alpha \log n_\alpha.$$

Visto che

$$n_\alpha = f_\alpha dV_\mu$$

abbiamo

$$\begin{aligned} \log \mathcal{P}_{M_f} &\approx N \left( \log \frac{dV_\mu}{h^3} + 1 \right) - \sum_\alpha dV_\mu f_\alpha \log f_\alpha - N \log dV_\mu = \\ &= N (1 - \log h^3) - \sum_\alpha dV_\mu f_\alpha \log f_\alpha \end{aligned}$$

Nel limite continuo

$$\log \mathcal{P}_{M_f} \approx N (1 - \log h^3) - \int_\mu d^3 \mathbf{p} d^3 \mathbf{q} f(\mathbf{p}, \mathbf{q}, t) \log f(\mathbf{p}, \mathbf{q}, t)$$

sicché

$$\log \mathcal{P}_{M_f} \approx -H(t) + \text{const.}$$

### III.2.5 Peso statistico ed entropia

Assumiamo di conoscere  $f$  a un certo istante. L'evoluzione nel tempo della  $f$  è data dall'equazione del trasporto. Il teorema  $H$  di Boltzmann, afferma che il valore di  $H(t)$  non può aumentare nel tempo, di modo che  $\mathcal{P}_{M_f}$  aumenta, fino a raggiungere il suo massimo all'equilibrio termodinamico che è descritto dalla Maxwell-Boltzmann. Questo processo descrive la termalizzazione di un sistema fisico, sotto le ipotesi che rendono vere il teorema  $H$  e l'equazione del trasporto.

L'aumento di  $\mathcal{P}_{M_f}$  non contraddice il teorema di Liouville, dal momento che  $f$  non evolve in modo hamiltoniano sicché  $M_{f(t)} \neq U(t) M_f$ .

Il fatto che il peso statistico di  $M_f$  sia massimo per la Maxwell-Boltzmann può essere ottenuto in modo indipendente dall'equazione del trasporto.

**Teorema III.2**

*Avendo fissato il numero di particelle  $N$  e l'energia totale  $E$  del sistema, la funzione di distribuzione che massimizza il volume della regione  $M_f$  corrispondente coincide con la distribuzione di Maxwell-Boltzmann.*

**Dimostrazione**

Si tratta, infatti, di massimizzare  $\mathcal{P}_{M_f}$ , cioè  $\log \mathcal{P}_{M_f}$ , dunque, di minimizzare

$$\sum_\alpha n_\alpha \log n_\alpha$$

coi vincoli

$$\sum_\alpha n_\alpha = N;$$

$$\sum_{\alpha} \varepsilon_{\alpha} n_{\alpha} = N.$$

Usando il metodo dei moltiplicatori di Lagrange

$$\begin{aligned} \delta \left[ \sum_{\alpha} n_{\alpha} \log n_{\alpha} + A \sum_{\alpha} n_{\alpha} + B \sum_{\alpha} \varepsilon_{\alpha} n_{\alpha} \right] &= 0 \\ \delta n_{\alpha} (1 + A + B \varepsilon_{\alpha}) + \delta n_{\alpha} \log n_{\alpha} &= 0 \\ n_{\alpha} &= e^{-(A+1)} e^{-B \varepsilon_{\alpha}} \end{aligned}$$

Il fatto che la distribuzione trovata, che coincide con la Maxwell-Boltzmann, sia proprio un minimo basta calcolare la variazione al secondo ordine che vale

$$\sum_{\alpha} \frac{1}{n_{\alpha}} (\delta n_{\alpha})^2 > 0.$$

(c.v.d.)

**Distribuzione di equilibrio**

La distribuzione di equilibrio  $f_0$  di Maxwell-Boltzmann assume la forma

$$f_0(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \frac{N}{V} \left( \frac{3N}{4\pi m E} \right)^{3/2} \exp \left( -\frac{3N |\mathbf{p}|^2}{4mE} \right).$$

Il corrispondente funzionale  $H$  è

$$H_0 = V \int d^3 \mathbf{p} \frac{N}{V} \left( \frac{3N}{4\pi m E} \right)^{3/2} \exp \left( -\frac{3N |\mathbf{p}|^2}{4mE} \right) \left[ \log \frac{N}{V} \left( \frac{3N}{4\pi m E} \right)^{3/2} - \frac{3N |\mathbf{p}|^2}{4mE} \right]$$

da cui

$$\begin{aligned} H_0 &= N \log \frac{N}{V} \left( \frac{3N}{4\pi m E} \right)^{3/2} - N \left( \frac{3N}{4\pi m E} \right)^{3/2} \int d^3 \mathbf{p} \frac{3N |\mathbf{p}|^2}{4mE} \exp \left( -\frac{3N |\mathbf{p}|^2}{4mE} \right) = \\ &= N \log \frac{N}{V} \left( \frac{3N}{4\pi m E} \right)^{3/2} - \frac{3}{2} N \left( \frac{3N}{4\pi m E} \right)^{3/2} \left( \frac{4m\pi E}{3N} \right)^{3/2} = \\ &= N \log \frac{N}{V} \left( \frac{3N}{4\pi m E} \right)^{3/2} - \frac{3}{2} N. \end{aligned}$$

Per calcolare  $\mathcal{P}_{M_0} \equiv \mathcal{P}_{M_{f_0}}$  abbiamo

$$\log \mathcal{P}_{M_f} \approx -H_0 + N - N \log h^3 = N \log \frac{V}{N} \left( \frac{4\pi m E}{3h^2 N} \right)^{3/2} + \frac{5}{2} N.$$

Nel limite termodinamico il logaritmo di  $\mathcal{P}_{M_0}$  si comporta come una variabile estensiva. Poiché  $H_0$  è legato all'entropia, concludiamo

$$S(V, E) = -k H_0 = k \log \mathcal{P}_{M_0}(V, E) + \text{const.}$$

Tale formula resta valida per il quasi-equilibrio (sistema di sottosistemi all'equilibrio, con  $H_0$  sostituita da  $H$  e dunque  $M_0$  da  $M_f$ ).

Se  $M(E)$  è la regione compresa tra  $\Sigma(E)$  e  $\Sigma(E + \Delta E)$  con  $\Delta E \ll 1$ , abbiamo

**Teorema III.3** *Per molecole monoatomiche debolmente interagenti, nel limite termodinamico, il peso statistico della regione  $M(E)$  vale*

$$\log \mathcal{P}_{M(E)} = N \log \frac{V}{N} \left( \frac{4\pi m E}{3h^2 N} \right)^{3/2} + \frac{5}{2} N.$$

**Dimostrazione** Abbiamo

$$\mathcal{P}_{M(E)} \approx \Delta E \frac{d}{dE} \mathcal{P}_{\Gamma(E)},$$

sicch e calcoliamo  $\mathcal{P}_{\Gamma(E)}$ . La hamiltoniana   data da

$$H(\mathbf{P}, \mathbf{Q}) = \sum_{i=1}^N \frac{|\mathbf{p}_i|^2}{2m} + \text{piccole correzioni}$$

dove le correzioni occorrono alla termalizzazione del sistema, ma possono essere trascurate ai fini del nostro calcolo per un sistema sufficientemente diluito.

Allora

$$\mathcal{P}_{\Gamma(E)} = \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{H \leq E} \prod_{i=1}^N d^3 \mathbf{p}_i d^3 \mathbf{q}_i = \frac{V^N}{h^{3N} N!} \Omega_{3N}(\sqrt{2mE})$$

dove  $\Omega_{3N}$    il volume della sfera di raggio  $\sqrt{2mE}$  in  $\mathbb{R}^{3N}$ . Abbiamo

$$\begin{aligned} \Omega_n(R) &= \int_{\sum_i x_i^2 = R} dx_1 \dots dx_n = \\ &= \int_{r \leq R} d\omega_n dr r^{n-1} = \frac{1}{n} R^n \mathcal{S}_n \end{aligned}$$

dove

$$\mathcal{S}_n = \int_{\sum_i x_i^2 = 1} dx_1 \dots dx_n.$$

Per calcolare  $\mathcal{S}_n$  consideriamo

$$I_n = \int dx_1 \dots dx_n e^{-\sum x_i^2} = \pi^{n/2}.$$

Passando a coordinate polari, assumendo  $n$  pari,

$$I_n = \mathcal{S}_n \int dr r^{n-1} e^{-r^2} = \frac{1}{2} \mathcal{S}_n \int dt t^{n/2-1} e^{-t} = \frac{1}{2} \mathcal{S}_n \left( \frac{n-2}{2} \right)!$$

perci 

$$\mathcal{S}_n = \frac{2\pi^{n/2}}{\left( \frac{n-2}{2} \right)!}.$$

Infine,

$$\Omega_n(R) = \frac{1}{n} R^n \frac{2\pi^{n/2}}{\left( \frac{n-2}{2} \right)!} = R^n \frac{\pi^{n/2}}{\left( \frac{n}{2} \right)!}$$

Quindi,

$$\mathcal{P}_{\Gamma(E)} = \frac{V^N (2\pi m E)^{3N/2}}{h^{3N} N! (3N/2)!}$$

Infine,

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_{M(E)} &= \frac{3N}{2E} \frac{V^N (2\pi m E)^{3N/2}}{h^{3N} N! (3N/2)!} \Delta E \approx \frac{3N}{2E} \frac{V^N (2\pi m E)^{3N/2}}{h^{3N} N^N e^{-N} (3N/2)^{3N/2} e^{-3N/2}} \Delta E = \\ &= \frac{3N}{2E} \left[ \frac{V}{N} \left( \frac{4\pi m E}{3h^2 N} \right)^{3/2} \right]^N e^{5N/2} \Delta E \end{aligned}$$

Dunque,

$$\log \mathcal{P}_{M(E)} = \log \left( \frac{3}{2} \frac{\Delta E}{E} N \right) + N \log \left[ \frac{V}{N} \left( \frac{4\pi m E}{3h^2 N} \right)^{3/2} \right] + \frac{5}{2} N$$

Al limite termodinamico, il primo addendo   del tutto trascurabile rispetto al primo, perci  (c.v.d.) otteniamo la tesi.

**Corollario III.1** Per un gas di molecole monoatomiche debolmente interagenti, i pesi statistici delle regioni  $M_0$  ed  $M(E)$  coincidono nel limite termodinamico, mentre per l'entropia vale

$$S = k \log \mathcal{P}_{M(E)}(V, E) + \text{const.}$$

Il risultato ottenuto con il teorema e il seguente corollario è fondamentale, perché suggerisce di formulare in tutta generalità le leggi della meccanica statistica nello spazio delle fasi del sistema. In effetti, nel limite termodinamico, per ricavare l'entropia del sistema non occorre conoscere la distribuzione di Boltzmann, ma è sufficiente valutare il peso statistico di  $M(E)$  per un  $\Delta E$  qualunque purché piccolo in  $E$ .

Quanto ottenuto è vero per molecole debolmente interagenti, ma noi lo assumeremo per qualunque sistema termodinamico, sicché per noi varrà sempre

$$S = k \log \mathcal{P}_{M(E)}(V, E) + \text{const.} \quad (\text{III.4})$$

### III.2.6 Fisica statistica classica

In questa sottosezione riassumiamo le ipotesi della meccanica statistica classica così come ottenute considerando l'esempio di un sistema debolmente interagente. Per quanto concerne la fondatezza delle ipotesi seguenti, si rimanda all'introduzione al capitolo.

Dato un sistema la sua meccanica è caratterizzata dalla hamiltoniana  $H = H(\mathbf{P}, \mathbf{Q})$  con  $(\mathbf{P}, \mathbf{Q}) \in \Gamma$ , spazio delle fasi dell'intero sistema. La termodinamica del sistema è invece legata ai suoi potenziali termodinamici. Si tratta allora di creare un ponte tra meccanica e termodinamica.

**Densità di probabilità**

Si introduce la densità di probabilità  $\rho(\mathbf{P}, \mathbf{Q})$  di modo che

$$dw(\mathbf{P}, \mathbf{Q}) = \rho(\mathbf{P}, \mathbf{Q}) d\sigma$$

è la probabilità di trovare il sistema nello stato  $(\mathbf{P}, \mathbf{Q})$ . La densità  $\rho$  viene anche detta **insieme statistico**. Infatti, si può immaginare di prendere un grande numero di copie identiche del sistema sotto esame, e definire  $\rho(\mathbf{P}, \mathbf{Q}) d\sigma$  in modo da renderla proporzionale al numero di sistemi dell'insieme statistico che si trovano nello stato microscopico  $(\mathbf{P}, \mathbf{Q})$  nell'istante considerato.

**Valori medi**

All'equilibrio termodinamico, una osservabile  $A(\mathbf{P}, \mathbf{Q})$  ha come valore medio

$$\langle A \rangle = \frac{\int d\sigma(\mathbf{P}, \mathbf{Q}) \rho(\mathbf{P}, \mathbf{Q}) A(\mathbf{P}, \mathbf{Q})}{\int d\sigma(\mathbf{P}, \mathbf{Q}) \rho(\mathbf{P}, \mathbf{Q})}.$$

Noi ci limiteremo a considerare **osservabili termodinamiche**, tali cioè che, al limite termodinamico,

$$\frac{\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2}{\langle A \rangle^2} \rightarrow 0.$$

**Principio delle eguali probabilità a priori**

Si assume poi il **principio delle eguali probabilità a priori**, secondo cui la distribuzione statistica deve dipendere dalla sola hamiltoniana. Questo significa, in particolare, che per valori fissati di volume o energia,  $\rho$  assume valore costante in tutta la regione  $M(E)$ .

Il principio delle eguali probabilità a priori, dovuto a Boltzmann, si può ricavare nel framework della teoria ergodica (si veda l'introduzione) assumendo indecomponibilità metrica del sistema dinamico (oppure limitandosi alla considerazione delle funzioni additive come osservabili di interesse). Infatti,  $\rho$  è una costante del moto<sup>1</sup>, perciò, non potendo essere indipendente da  $H$ , deve essere  $\rho = \rho(H)$ .

<sup>1</sup> siccome il numero di punto in  $\Gamma$  si conserva, vale l'equazione di continuità

$$0 = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div} \rho(\dot{\mathbf{q}}, \dot{\mathbf{p}}),$$

d'altra parte,

$$\text{div} \rho(\dot{\mathbf{q}}, \dot{\mathbf{p}}) = \dot{\mathbf{q}} \frac{\partial \rho}{\partial \mathbf{q}} + \dot{\mathbf{p}} \frac{\partial \rho}{\partial \mathbf{p}},$$

In ogni caso, se accettiamo la validità dell'equazione del trasporto, abbiamo dimostrato che l'equilibrio termodinamico è descritto dalla Maxwell-Boltzmann. Tuttavia, nella buccia  $M(E)$  contenuta nello spazio  $\Gamma$ , al limite termodinamico, i punti che appartengono a uno stato di equilibrio hanno misura pari a quella di  $M(E)$  stesso (come abbiamo dimostrato). Questo significa che, a parte un insieme di misura nulla al limite termodinamico, tutti i punti di  $M(E)$  rappresentano stati di equilibrio e dunque devono essere ritenuti equiprobabili. Questo fatto spiega anche l'irreversibilità della termodinamica. Nella sua evoluzione temporale, la traiettoria del sistema termalizzato si muove in  $M(E)$  con probabilità di Lebesgue praticamente nulla di uscire dallo stato di equilibrio.

**Principio di Boltzmann**

Infine, si assume il **principio di Boltzmann** che abbiamo ricavato per un sistema debolmente interagente, nelle ipotesi di validità dell'equazione del trasporto, cioè, l'entropia del sistema vale

$$S(V, E) = k \log \mathcal{P}_{M(E)}(V, E).$$

**Commenti**

Le ipotesi poste sono compatibili con il seguente schema teorico. Si considera il sistema (classico e quantistico) come un'algebra  $\mathcal{A}$  di osservabili di interesse fisico (e selezionate a priori). Si considera il gruppo a un parametro di automorfismi dell'algebra dato dall'evoluzione temporale  $\alpha_t$  che in rappresentazione è generata dalla hamiltoniana del sistema.

Gli stati del sistema sono funzionali lineari positivi, sicché se il sistema si trova in un certo stato  $\omega$  a un istante  $t$ , allora la misura di una osservabile  $A \in \mathcal{A}$  in quell'istante reca il valore  $\omega(A)$ .

Si assume che l'evoluzione temporale descriva la termalizzazione, sicché da qualunque stato (in una classe ragionevole) si parta, dopo un certo tempo, il sistema si trova in uno stato termico  $\rho$ . Questo punto non è mai stato dimostrato (anche se è reso plausibile dall'argomento di Boltzmann che vedremo tra un attimo).

La termodinamica discende, oltre che dal principio di Boltzmann, dal calcolo delle medie delle funzioni di fase sugli stati termici.

Dal punto di vista classico, gli stati sono misure (teorema di Riesz-Markov). Noi assumiamo che gli stati termici siano gli insiemi statistici microcanonico, canonico o grancanonico, che comunque sono equivalenti nel limite termodinamico.

Nonostante non sia mai stato dimostrato che la termalizzazione porta convergenza agli stati termici, come abbiamo visto nell'introduzione, è plausibile che lo stato termico (stato che descrive l'equilibrio termodinamico la cui esistenza è un dato fenomenologico) per un sistema isolato sia – a parte qualche  $\varepsilon$  – quello microcanonico (teoria MVZ).

Nello spirito delle ipotesi elencate prima di questi commenti, noi riterremo, d'ora in avanti, la meccanica statistica come lo studio delle conseguenze della prescrizione

$$\langle A \rangle = \rho(A)$$

per  $\rho$  dato dagli insiemi microcanonico, canonico e grancanonico.

Ribadiamo che resta da provare in modo teorico – sperimentalmente le cose vanno molto bene! – la convergenza agli stati termici a seguito della termalizzazione (una eventuale dimostrazione di questo fatto renderebbe del tutto inutile l'approccio ergodico o quello MVZ).

**Le giustificazioni di Boltzmann**

La giustificazione di Boltzmann alla convergenza agli stati termici è incompleta, ma illuminante. Consideriamo un gas contenuto in un recipiente. Ci chiediamo perché lo stato di equilibrio veda il gas espanso in tutto il volume, o, il che è lo stesso, per quale motivo nell'espansione libera il gas va a occupare rapidamente tutto il volume a disposizione in modo irreversibile. La risposta di Boltzmann è questa. Nello spazio delle fasi limitiamoci a considerare le coordinate spaziali. Il volume dello spazio occupato dagli stati corrispondenti al gas espanso è pari a  $2^N$  volte il volume dello spazio occupato dagli stati descrittivi la situazione

sicché

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

iniziale. Perciò, la probabilità (di Lebesgue) che il sistema dallo stato di equilibrio torni in uno stato non rispondente all'occupazione totale del volume è  $2^{-10^{23}}$ : ridicola! Nell'evoluzione temporale, al sistema occorre ben poco tempo per finire nella zona degli stati di equilibrio, dopodiché, fino a nuove variazioni esterne, il sistema permane nello stato termico raggiunto. Nel geniale lavoro di Boltzmann è chiarito che un comportamento antitermodinamico non è vietato (anzi le leggi della dinamica non lo impediscono a priori), ma soltanto ridicolmente improbabile.

### III.3 Insiemi statistici

In questa sezione introduciamo gli insiemi statistici canonici e ne ricaviamo le relative conseguenze a livello termodinamico.

#### III.3.1 L'insieme microcanonico

Consideriamo un sistema dinamico governato dalla hamiltoniana  $H(\mathbf{P}, \mathbf{Q})$  che descriva un sistema termodinamico a volume fissato  $V$  e a energia interna  $U$  compresa tra  $E$  e  $E + \Delta E$ , con  $\Delta E \ll E$ .

**Definizione dell'insieme microcanonico**

La distribuzione  $\rho$  più semplice che soddisfa al principio delle eguali probabilità a priori è la seguente

$$\rho(\mathbf{P}, \mathbf{Q}) = \chi_{M(E)}(\mathbf{P}, \mathbf{Q}) = \begin{cases} 1, & E \leq H(\mathbf{P}, \mathbf{Q}) \leq E + \Delta E; \\ 0, & \text{altrimenti.} \end{cases}$$

Il peso statistico di  $M(E)$  viene a essere

$$\mathcal{P}_{M(E)} = \int_{M(E)} d\sigma = \int \rho d\sigma.$$

**Entropia** I vari potenziali termodinamici si possono ottenere dall'entropia  $S$  espressa in funzione di  $U$  e  $V$ . Usando il principio di Boltzmann, si ottiene

$$S(U, V) = k \log \mathcal{P}_{M(E)}.$$

Se  $N$  è il numero di costituenti elementari del sistema, trascurando le interazioni,  $\mathcal{P}_{M(U)}$  va esponenzialmente con  $N$ , di modo che, nel limite termodinamico,  $S$  va come  $N$  ed è, correttamente, una grandezza estensiva.

**Proposizione III.1** *L'entropia di due sistemi in equilibrio termodinamico tra loro è pari alla somma delle rispettive entropie.*

**Dimostrazione** Siano  $S_1$  e  $S_2$  le entropie dei due sistemi. Assumiamo che il sistema  $i$ -esimo,  $i \in J_2$ , abbia volume  $V_i$  ed energia interna  $U_i$  compresa tra  $E_i$  e  $E_i + \Delta E$ . Allora

$$S_i(U_i, V_i) = k \log \mathcal{P}_{M_i(E_i)}.$$

Il sistema composto ha volume  $V \equiv V_1 + V_2$  ed energia interna  $U$  compresa tra  $E \equiv E_1 + E_2$  e  $E + 2\Delta E$ . Andiamo a calcolare il peso statistico del sistema composto. Avendo fissato  $U$ , le energie dei singoli sottosistemi non sono determinate univocamente, ad esempio, se

$$\mathcal{E} \leq U_1 \leq \mathcal{E} + \Delta E,$$

allora il secondo sottosistema ha energia

$$E - \mathcal{E} \leq U_2 \leq E - \mathcal{E} + \Delta E.$$

Per ogni fissato valore di  $\mathcal{E}$  il peso statistico del sistema composto così vincolato è

$$\mathcal{P}_{M_1(\mathcal{E})} \mathcal{P}_{M_2(E-\mathcal{E})}.$$

Il peso statistico si ottiene poi sommando tutti i contributi al variare di  $\mathcal{E}$  tra 0 ed  $E$ . I valori di  $\mathcal{E}$  compresi tra 0 ed  $E$  e che distano l'uno dall'altro di  $\Delta E$ , saranno denotati con  $\mathcal{E}_k$ , dove  $k$  è un intero che scorre da 0 a  $E/\Delta E$ .

Allora

$$\mathcal{P}_{M(E)} = \sum_{i=1}^{E/\Delta E} \mathcal{P}_{M_1(\varepsilon_i)} \mathcal{P}_{M_2(E-\varepsilon_i)}.$$

Sia  $\mathcal{E}'$  il valore di  $\varepsilon_i$  per cui l'addendo nella somma di sopra è massimo, allora

$$\mathcal{P}_{M_1(\mathcal{E}')} \mathcal{P}_{M_2(E-\mathcal{E}')} \leq \mathcal{P}_{M(E)} \leq \frac{E}{\Delta E} \mathcal{P}_{M_1(\mathcal{E}')} \mathcal{P}_{M_2(E-\mathcal{E}')}.$$

Ne ricaviamo

$$S_1(\mathcal{E}', V_1) + S_2(E - \mathcal{E}', V_2) \leq S(E, V) \leq S_1(\mathcal{E}', V_1) + S_2(E - \mathcal{E}', V_2) + k \log \frac{E}{\Delta E}.$$

Nel limite termodinamico, le entropie crescono come il numero di costituenti elementari, laddove, l'ultimo addendo come il logaritmo del numero dei costituenti, perciò risulta del tutto trascurabile. Conseguentemente, nel limite termodinamico

$$S(E, V) = S_1(\mathcal{E}', V_1) + S_2(E - \mathcal{E}', V_2)$$

Resta da vedere che  $\mathcal{E}' = E_1$ . Si ha

$$\left. \frac{\partial}{\partial \mathcal{E}} \log \mathcal{P}_{M_1(\mathcal{E})} \right|_{\mathcal{E}'} + \left. \frac{\partial}{\partial \mathcal{E}} \log \mathcal{P}_{M_2(E-\mathcal{E})} \right|_{\mathcal{E}'} = 0,$$

sicché

$$\left. \frac{\partial}{\partial U_1} S(U_1, V_1) \right|_{\mathcal{E}'} = \left. \frac{\partial}{\partial U_2} S(U_2, V_1) \right|_{E-\mathcal{E}'}$$

Dunque, si ha che il valore massimo è raggiunto quando

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2},$$

la qual cosa si verifica quando  $\mathcal{E}' = E_1$ , visto che i due sistemi sono all'equilibrio (c.v.d.) termodinamico.

#### Gas perfetto monoatomico

Per un gas formato da  $N$  molecole debolmente interagenti abbiamo, come ottenuto nella sezione precedente,

$$S(U, V) = k \log \mathcal{P}_{M(U)} = Nk \log \left[ \frac{V}{N} \left( \frac{U}{N} \right)^{3/2} \right] + \frac{3}{2} Nk \left[ \log \frac{4\pi m}{3h^2} + \frac{5}{3} \right]$$

che è l'equazione di Sacur-Tetrode e mostra l'estensività dell'entropia. Si noti come  $S$  non tenda a 0, per  $U \rightarrow 0$ , questo è dovuto a effetti quantistici che discuteremo nel prossimo capitolo. Il motivo per cui intervengono effetti quantistici è che per  $U \rightarrow 0$ , l'approssimazione semiclassica non è più buona, dal momento che si lavora a bassi numeri quantici.

Abbiamo

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} &= \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_V = \frac{3}{2} \frac{kN}{U} \\ U(T, V) &= \frac{3}{2} NkT, \end{aligned}$$

sicché la capacità termica a volume costante del gas è

$$C_V = \frac{3}{2} Nk.$$

L'equazione di stato si ottiene come segue

$$\begin{aligned} \frac{p}{T} &= \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_U = \frac{Nk}{V} \\ pV &= NkT. \end{aligned}$$

Infine, per l'energia libera,

$$F(T, V) = U(T, V) - TS(U(T, V), V)$$

$$\begin{aligned}
F(T, V) &= -NkT \log \left[ \frac{V}{N} \left( \frac{U}{N} \right)^{3/2} \left( \frac{4\pi m}{3h^2} \right)^{3/2} \right] - NkT = \\
&= -NkT \log \left[ \frac{V}{N} \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \right] - NkT
\end{aligned}$$

**Volume in alte  
dimensioni**

Il peso statistico di  $\Gamma(E)$ , nel caso di gas debolmente interagente, vale

$$\mathcal{P}_{\Gamma(E)} = \frac{V^N (2\pi m E)^{3N/2}}{h^{3N} N! (3N/2)!} \approx \frac{V^N}{N^N} \left( \frac{4\pi m E}{3h^2 N} \right)^{3N/2} e^N e^{3N/2}$$

perciò

$$k \log \mathcal{P}_{\Gamma(E)} = N \log \frac{V}{N} \left( \frac{4\pi m E}{3h^2 N} \right)^{3/2} + \frac{5}{2} N = S(E, V) = k \log \mathcal{P}_{M(E)}$$

Dunque, il calcolo dell'entropia reca risultati eguali a partire da  $\Gamma(E)$  o da  $M(E)$  ("buccia" o intera "patata", fa lo stesso). Questo è dovuto al fatto che  $\mathcal{P}_{\Gamma(E)} \propto E^{\alpha N}$ , mentre

$$\begin{aligned}
\mathcal{P}_{M(E)} &= \Delta E \frac{d}{dE} \mathcal{P}_{\Gamma(E)} \propto \alpha N E^{\alpha N - 1} \Delta E \\
\log \mathcal{P}_{M(E)} &= \log \mathcal{P}_{\Gamma(E)} + \log \frac{\alpha N \Delta E}{E}
\end{aligned}$$

e al limite termodinamico il secondo addendo è nullo.

Il risultato ottenuto è conseguenza di un fatto più generale. Consideriamo un ipercubo  $n$ -dimensionale di lato  $L$ . Il suo volume vale  $V = L^n$ . Adesso consideriamo un secondo ipercubo di lato  $L' = (1 - \varepsilon)L$ . Abbiamo  $V' = (1 - \varepsilon)^n L^n$ . Allora  $V'/V = (1 - \varepsilon)^n$ , che tende a zero per  $n \rightarrow \infty$ , per ogni  $\varepsilon < 1$ . Dunque, non importa quanto il secondo ipercubo sia vicino al primo, il suo volume è trascurabile rispetto a quello del primo. Il volume si concentra tutto in prossimità della superficie per dimensioni alte.

### III.3.2 Equipartizione dell'energia

Denotiamo con  $\{x_i\}$  l'insieme delle coordinate canoniche  $\{p_i, q_j\}$  del nostro sistema. Vale il seguente

**Teorema  
III.4 (di  
equipartizione)**

Per un sistema termodinamico descritto dalla hamiltoniana  $H$  vale la relazione

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle = \delta_{ij} kT.$$

**Dimostrazione** Posto

$$Z \equiv \int_{M(E)} \prod_k dp_k dq_k$$

abbiamo

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle = \frac{1}{Z} \int_{M(E)} \prod_k dp_k dq_k x_i \frac{\partial H}{\partial x_j}.$$

D'altra parte, come abbiamo dimostrato l'integrale su  $M(E)$  è pari a  $\Delta E$  volte la derivata in  $E$  dell'integrale su  $\Gamma(E)$ , sicché

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle = \frac{\Delta E}{Z} \frac{\partial}{\partial E} \int_{\Gamma(E)} \prod_k dp_k dq_k x_i \frac{\partial H}{\partial x_j}.$$

Ora,

$$\begin{aligned}
\int_{\Gamma(E)} \prod_k dp_k dq_k x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} &= \int_{H \leq E} \prod_k dp_k dq_k x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} = \int_{H \leq E} \prod_k dp_k dq_k x_i \frac{\partial}{\partial x_j} (H - E) = \\
&= \int_{H \leq E} \prod_k dp_k dq_k \left\{ \frac{\partial}{\partial x_j} [x_i (H - E)] - \delta_{ij} (H - E) \right\} =
\end{aligned}$$

$$= \delta_{ij} \int_{H \leq E} \prod_k dp_k dq_k (E - H)$$

sicché

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle = \frac{\Delta E}{Z} \delta_{ij} \frac{\partial}{\partial E} \int_{H \leq E} \prod_k dp_k dq_k (E - H)$$

Tuttavia,

$$\int_{H \leq E} \prod_k dp_k dq_k (E - H) = \int_0^E d\mathcal{E} (E - \mathcal{E}) \int \prod_k dp_k dq_k \delta(\mathcal{E} - H),$$

perciò

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial E} \int_{H \leq E} \prod_k dp_k dq_k (E - H) &= 0 + \int_0^E d\mathcal{E} \frac{\partial}{\partial E} (E - \mathcal{E}) \int \prod_k dp_k dq_k \delta(\mathcal{E} - H) = \\ &= \int_0^E d\mathcal{E} \int \prod_k dp_k dq_k \delta(\mathcal{E} - H) = \int_{H \leq E} \prod_k dp_k dq_k \end{aligned}$$

Infine, visto che

$$Z = \Delta E \frac{\partial}{\partial E} \int_{H \leq E} \prod_k dp_k dq_k$$

si ricava

$$\begin{aligned} \left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle &= \delta_{ij} \left( \frac{\partial}{\partial E} \int_{H \leq E} \prod_k dp_k dq_k \right)^{-1} \left( \int_{H \leq E} \prod_k dp_k dq_k \right) = \\ &= \delta_{ij} \left( \frac{\partial}{\partial E} \log \int_{H \leq E} \prod_k dp_k dq_k \right)^{-1} = \delta_{ij} kT. \end{aligned}$$

(c.v.d.)

In particolare

$$kT = \left\langle q_i \frac{\partial H}{\partial q_i} \right\rangle = - \langle q_i \dot{p}_i \rangle,$$

perciò vale il **teorema del viriale**

$$\left\langle \sum_{i=1}^s q_i \dot{p}_i \right\rangle = -s kT.$$

**Hamiltoniane quadratiche**

Consideriamo un gas debolmente interagente di  $N$  molecole, troviamo

$$2H = \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i \cdot \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_i}$$

perciò, dal teorema di equipartizione,

$$\langle H \rangle = \frac{3}{2} N kT = U.$$

Più in generale consideriamo il caso in cui l'hamiltoniana è una forma quadratica diagonalizzata (quest'ultima ipotesi non è – ovviamente – restrittiva),

$$H = \sum_i (A_i p_i^2 + B_i q_i^2),$$

abbiamo

$$2H = \sum_i \left( p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} + q_i \frac{\partial H}{\partial q_i} \right)$$

sicché

$$\langle H \rangle = \sum_i kT,$$

perciò ogni termine quadratico dell'hamiltoniana porta un contributo  $kT/2$  a  $\langle H \rangle$ . Identificando  $U$  con  $\langle H \rangle$  troviamo

$$U(T, V) = \frac{1}{2}fkT$$

dove  $f$  è il numero di termini quadratici in  $H$ . Infine,

$$C_V = \frac{fk}{2}.$$

#### Legge di Dulong-Petit

Consideriamo un solido. Esso è costituito da  $N$  ioni immersi nel mare degli elettroni di conduzione. Gli ioni si trovano in un reticolo cristallino e oscillano rispetto alle posizioni di equilibrio. Nell'approssimazione delle piccole oscillazioni, l'hamiltoniana del solido è una forma quadratica. I modi normali di oscillazione sono eguali al numero di gradi di libertà del sistema, perciò sono  $3N$ . Dunque,  $f = 6N$  e la capacità termica del solido vale, **legge di Dulong-Petit**,

$$C_V = 3Nk,$$

cioè la capacità molare è  $6R$ . Questa legge, che assegna a tutti i solidi la stessa capacità termica, si verifica sperimentalmente solo per temperature sufficientemente alte, come mostreremo nell'ambito della teoria quantistica.

#### Gas biatomico

Passiamo a trattare il caso di un gas formato da molecole biatomiche debolmente interagenti. A basse energie, la distanza interatomica  $d$  può essere ritenuta costante, di modo che la lagrangiana di una singola molecola viene a essere

$$\mathcal{L}(\mathbf{q}, \dot{\mathbf{q}}; \theta, \dot{\theta}; \varphi, \dot{\varphi}) = \frac{1}{2}M\dot{\mathbf{q}}^2 + \frac{1}{2}I(\dot{\theta}^2 + \dot{\varphi}^2 \sin^2 \theta)$$

dove  $\mathbf{q}$  rappresenta la posizione del centro di massa, se  $m_1$  e  $m_2$  sono le masse degli atomi,  $M = m_1 + m_2$  e  $I$ , momento d'inerzia rispetto a un asse per il centro di massa ortogonale alla congiungente degli atomi, è

$$I = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} d^2.$$

I momenti coniugati alle variabili  $q_i$ ,  $\theta$  e  $\varphi$  sono

$$p_i = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i} = M\dot{q}_i, \quad J_\theta = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\theta}} = I\dot{\theta}, \quad J_\varphi = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\varphi}} = I\dot{\varphi} \sin^2 \theta,$$

perciò la hamiltoniana di una singola molecola vale

$$H_1 = \frac{\dot{\mathbf{p}}^2}{2M} + \frac{J_\theta^2}{2I} + \frac{J_\varphi^2}{2I \sin^2 \theta}.$$

D'altra parte,

$$2H_1 = \mathbf{p} \cdot \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}} + J_\theta \frac{\partial H}{\partial J_\theta} + J_\varphi \frac{\partial H}{\partial J_\varphi}$$

sicché

$$\begin{aligned} \langle H_1 \rangle &= \frac{5}{2}kT, \\ \langle H \rangle &= \frac{5}{2}NkT = U(T, V), \end{aligned}$$

infine,

$$C_V = \frac{5}{2}Nk.$$

### III.3.3 L'insieme canonico

Dall'insieme microcanonico all'insieme canonico

Per ricavare la distribuzione canonica, che corrisponde all'insieme statistico di Gibbs (o insieme canonico), a partire dalla distribuzione microcanonica (in modo da mostrarne la coerenza), risulta conveniente immaginare il nostro sistema termodinamico  $A$  (di cui sono fissati volume e temperatura,  $V$  e  $T$ ), in contatto termico con un secondo sistema  $B$ , molto più grande, che funge, in pratica, da termostato per  $A$ . La condizione di equilibrio assicura che  $A$  e  $B$  si trovano alla stessa temperatura. Indichiamo le quantità relative ad  $A$  con il pedice 1, quelle relative a  $B$  con il pedice 2. Poiché  $B$  è molto più grande di  $A$ , si può supporre  $N_2 \gg N_1$ . La hamiltoniana del sistema composto vale

$$H = H_1 + H_2 + \text{piccole correzioni,}$$

perciò, trascurando le correzioni, l'energia totale del sistema vale

$$U_{\text{tot}} = E_1 + E_2.$$

Se  $U_{\text{tot}}$  è compresa tra  $E$  e  $E + \Delta E$  possiamo applicare al sistema composto la distribuzione microcanonica  $\rho_{\text{tot}}$ . Dal momento che siamo interessati solo ad  $A$ , la sua distribuzione si ottiene integrando nelle variabili di  $B$ , cioè

$$\rho_1(\mathbf{P}_1, \mathbf{Q}_1) = \int d\sigma_2(\mathbf{P}_2, \mathbf{Q}_2) \rho_{\text{tot}}(\mathbf{P}_1, \mathbf{Q}_1; \mathbf{P}_2, \mathbf{Q}_2) = \int_{E \leq H_1 + H_2 \leq E + \Delta E} d\sigma_2.$$

Quando il sistema  $A$  possiede energia  $E_1$ , il sistema  $B$  ha energia  $E_2$  tale che

$$E - E_1 \leq E_2 \leq E - E_1 + \Delta E,$$

perciò, sulla superficie a  $H_1 = E_1$  si ha

$$\rho_1(\mathbf{P}_1, \mathbf{Q}_1)|_{H_1=E_1} = \int_{E-E_1 \leq H_2 \leq E-E_1+\Delta E} d\sigma_2,$$

di modo che, utilizzando il principio di Boltzmann,

$$\rho_1(\mathbf{P}_1, \mathbf{Q}_1)|_{H_1=E_1} = \exp \left[ \frac{1}{k} S_2(U_2 = E - E_1, V_2) \right]$$

dove  $S_2(U_2 = E - E_1, V_2)$  è l'entropia del sistema  $B$ , quando esso abbia energia interna pari a  $E - E_1$ .

Consideriamo adesso lo sviluppo di Taylor di  $S_2$  attorno a  $U_2 = E$ , troviamo

$$S_2(U_2 = E - E_1, V_2) = S_2(E, V) - E_1 \left. \frac{\partial S_2}{\partial U_2} \right|_{U_2=E} + \dots$$

Valutiamo lo sviluppo al limite termodinamico. L'ordine zero non è funzione delle variabili del sistema  $A$ , perciò porta una costante che si può ignorare; il primo ordine è lineare in  $E_1$  e indipendente dalle variabili di  $B$ , dal momento che  $S_2$  ed  $U_2$  vanno entrambe con  $N_2$ , perciò il primo ordine va come  $N_1$ ; i termini successivi, contengono potenze negative del rapporto  $(N_1/N_2)$ , ma questo è arbitrario e minore di 1, perciò i termini dal secondo ordine in poi sono trascurabili. In definitiva,

$$\rho_1(\mathbf{P}_1, \mathbf{Q}_1)|_{H_1=E_1} = \text{const } e^{-E_1/kT}.$$

Distribuzione canonica

In definitiva, abbiamo che per sistema descritto dalla hamiltoniana  $H = H(\mathbf{P}, \mathbf{Q})$ , ha distribuzione canonica

$$\rho(\mathbf{P}, \mathbf{Q}) = e^{-H(\mathbf{P}, \mathbf{Q})/kT}.$$

Le variabili macroscopiche da cui dipende la distribuzione canonica sono la temperatura e il volume (quest'ultimo essendo implicito in  $H$ ).

Funzione di partizione

Si definisce **funzione di partizione**

$$Q(T, V) = \int d\sigma e^{-H/kT}.$$

Talvolta è utile riguardare  $Q$  come funzione di  $V$  e di  $\beta \equiv 1/kT$ , allora

$$Q(\beta, V) = \int d\sigma e^{-\beta H}.$$

**Energia interna** L'energia interna si definisce come

$$U(T, V) \equiv \langle H \rangle = \frac{1}{Q(T, V)} \int d\sigma(\mathbf{P}, \mathbf{Q}) H(\mathbf{P}, \mathbf{Q}) e^{-H(\mathbf{P}, \mathbf{Q})/kT}$$

Dunque, passando alla variabile  $\beta$

$$\begin{aligned} U(\beta, V) &= \frac{1}{Q(\beta, V)} \int d\sigma H e^{-\beta H} = -\frac{1}{Q(\beta, V)} \int d\sigma \frac{\partial}{\partial \beta} e^{-\beta H} = -\frac{1}{Q(\beta, V)} \frac{\partial}{\partial \beta} Q(\beta, V) = \\ &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \log Q(\beta, V). \end{aligned}$$

**Fluttuazioni dell'energia** Abbiamo

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial T} U(T, V) &= \frac{1}{Q} \int d\sigma \frac{H^2}{kT^2} e^{-H/kT} - \frac{1}{kT^2} \frac{1}{Q^2} \left( \int d\sigma H e^{-H/kT} \right)^2 = \\ &= \frac{1}{kT^2} \left[ \frac{1}{Q} \int d\sigma H^2 e^{-H/kT} - \left( \frac{1}{Q} \int d\sigma H e^{-H/kT} \right)^2 \right] = \\ &= \frac{\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2}{kT^2} \end{aligned}$$

Ne viene che, a differenza di quanto avveniva nell'insieme microcanonico, la fluttuazione dell'energia è non nulla e, anzi, è pari a  $kT^2$  volte la capacità termica del sistema. Ciò non significa che  $U$  non sia una variabile termodinamica, essendo

$$\frac{\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2}{\langle H \rangle^2} = kT^2 \frac{C_V}{U^2}$$

che, al limite termodinamico, scala come  $1/N$ . Ne viene pure che le fluttuazioni percentuali dell'energia interna scalano come  $1/\sqrt{N}$  che è l'andamento tipico previsto dalle teorie classiche.

**Energia libera** La determinazione dell'energia libera  $F$  nell'insieme canonico è un po' macchinosa:

**Teorema III.5** *Nel limite termodinamico, l'energia libera  $F$  è legata alla distribuzione canonica dalla relazione*

$$F(T, V) = -kT \log Q(T, V).$$

**Dimostrazione** Fissiamo un livello di accuratezza  $\Delta E$  e, partendo da 0, fissiamo i valori  $E_i$  per l'energia di modo che  $E_{i+1} - E_i = \Delta E$ . In questo modo, possiamo approssimare l'espressione per  $Q(T, V)$  in modo da ottenere

$$Q(T, V) = \sum_{i=0}^{\infty} e^{-E_i/kT} \int_{E_i \leq H \leq E_i + \Delta E} d\sigma,$$

che, grazie al principio di Boltzmann, vale

$$Q(T, V) = \sum_{i=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{E_i - TS(E_i, V)}{kT}\right).$$

Nella somma a secondo membro, l'addendo che assume il valore massimo è anche l'unico che conta nel limite termodinamico. Il valore massimo è determinato dall'equazione

$$\frac{\partial}{\partial E} \frac{E - TS(E, V)}{kT} = 0$$

che equivale alla

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}(E, V)$$

che ha un'unica soluzione (essendo  $S$  crescente in  $E$ ),  $E = U(T, V)$ , che determina l'energia interna  $U$  del sistema. Dunque, il massimo contributo a  $Q$  si ha per  $E = U$ . Sviluppando

$E - TS(E, V)$  attorno a  $E = U$ , introdotto  $\mathcal{E} \equiv E - U$ , otteniamo

$$E - TS(E, V) = U - TS(U, V) - \frac{1}{2}T\mathcal{E}^2 S^{(2)}(U, V) - T \sum_{n=3}^{\infty} \frac{\mathcal{E}^n}{n!} S^{(n)}(U, V)$$

dove

$$S^{(n)}(U, V) \equiv \left. \frac{\partial^n S}{\partial E^n} \right|_{E=U}.$$

Il termine di ordine zero, vale  $F(U, V)$ , mentre

$$S^{(2)}(U, V) = -\frac{1}{T^2(U, V)} \left( \frac{\partial T}{\partial U} \right)_V = -\frac{1}{T^2 C_V} < 0$$

essendo  $C_V > 0$ . Dunque,  $E = U$  rappresenta un minimo per la funzione  $E - TS(E, V)$ .

Posto

$$Z(\mathcal{E}_i) \equiv \exp \sum_{n=3}^{\infty} \frac{\mathcal{E}_i^n}{kn!} S^{(n)}(U, V),$$

troviamo

$$-\frac{E - TS(E, V)}{kT} = -\frac{F(T, V)}{kT} - \frac{\mathcal{E}^2}{2kC_V T^2} + \sum_{n=3}^{\infty} \frac{\mathcal{E}^n}{kn!} S^{(n)}(U, V)$$

da cui

$$Q(T, V) = e^{-F(T, V)/kT} \sum_{i=0}^{\infty} e^{-\mathcal{E}_i^2/2kC_V T^2} Z(\mathcal{E}_i).$$

Nel limite termodinamico, nello sviluppo per  $E - TS/kT$ , i contributi dei termini  $n \geq 3$  sono del tutto trascurabili, perciò

$$\begin{aligned} Q(T, V) &= e^{-F(T, V)/kT} \sum_{i=0}^{\infty} e^{-\mathcal{E}_i^2/2kC_V T^2} = e^{-F(T, V)/kT} \frac{1}{\Delta E} \int_{-U}^{+\infty} d\mathcal{E} e^{-\mathcal{E}^2/2kC_V T^2} \approx \\ &\approx e^{-F(T, V)/kT} \frac{1}{\Delta E} \int_{-\infty}^{+\infty} d\mathcal{E} e^{-\mathcal{E}^2/2kC_V T^2} = e^{-F(T, V)/kT} \frac{1}{\Delta E} \sqrt{2\pi kC_V T^2} \end{aligned}$$

sicché

$$\log Q(T, V) \approx -\frac{F(T, V)}{kT} + \frac{1}{2} \log \frac{2\pi kC_V T^2}{(\Delta E)^2} \approx -\frac{F(T, V)}{kT}$$

(c.v.d.) nel limite termodinamico.

Incidentalmente, abbiamo trovato che la distribuzione di probabilità per l'energia del sistema può essere approssimata mediante la gaussiana

$$\exp \left( -\frac{(E - U)^2}{2kC_V T^2} \right)$$

che è centrata attorno a  $U$  e ha larghezza  $\sqrt{kC_V T^2}$  che scala come  $1/\sqrt{N}$  nel limite termodinamico.

**Gas perfetto monoatomico**

Per un gas perfetto monoatomico,

$$\begin{aligned} Q(T, V) &= \frac{V^N}{N! h^{3N}} \int \prod_{k=1}^N d^3 \mathbf{p}_k e^{-\sum |\mathbf{p}_k|^2/2mkT} = Q(T, V) = \frac{V^N}{N! h^{3N}} \prod_{k=1}^N \int d^3 \mathbf{p}_k e^{-|\mathbf{p}_k|^2/2mkT} = \\ &= \frac{V^N}{N! h^{3N}} (2\pi mkT)^{3N/2} \approx \left[ \frac{V}{Nh^3} (2\pi mkT)^{3/2} \right]^N e^N \end{aligned}$$

sicché

$$F(T, V) = -kT \log Q(T, V) = -NkT \log \left[ \frac{V}{N} \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \right] - NkT$$

sicché la distribuzione canonica reca il medesimo risultato della distribuzione canonica. Questo è un esempio del fatto che tutte le distribuzioni conducono agli stessi potenziali termodinamici.

### III.3.4 Insieme grancanonico

**Condizione per l'applicazione dell'insieme grancanonico**

Per molti sistemi fisici, il numero  $N$  di componenti elementari resta costante nel tempo, cioè l'evoluzione temporale conserva  $N$ . In tali sistemi, allora,  $N$  è una variabile termodinamica indipendente che compare nei potenziali termodinamici con la sua coniugata  $\mu$ , il potenziale chimico.

In questa sottosezione consideriamo i sistemi per cui  $N$  è una costante del moto, dal punto di vista statistico, introducendo la distribuzione grancanonica che dipende dalle variabili macroscopiche  $T, V$  e  $\mu$ .

**Dall'insieme canonico al grancanonico**

Per ricavare l'insieme grancanonico dai precedenti, conviene immaginare la situazione seguente. Il nostro sistema  $A$  si trovi in equilibrio termico e meccanico con un sistema  $B$ . I due sistemi posseggono allora la stessa temperatura  $T$  e la stessa pressione  $p$ . Il sistema composto da  $A$  e  $B$ , sia isolato. Ancora, denotiamo con il pedice 1 le quantità riferite ad  $A$  e con il pedice 2 quelle riferite a  $B$ . Se il sistema composto ha volume  $V$ , allora  $V = V_1 + V_2$ , mentre se  $N$  è il suo numero di costituenti elementari, allora  $N = N_1 + N_2$ . Supponiamo

$$N_1 \ll N, \quad V_1 \ll V.$$

Per il sistema composto si può usare la distribuzione canonica, la cui funzione di partizione vale

$$Q_N(T, V) = \int d\sigma_N(\mathbf{P}, \mathbf{Q}) e^{-H(\mathbf{P}, \mathbf{Q}; N)/kT}$$

dove  $d\sigma_N$  indica la misura invariante per  $N$  costituenti elementari e  $H(\mathbf{P}, \mathbf{Q}; N)$  la hamiltoniana corrispondente. A parte le piccole correzioni che servono alla termalizzazione,

$$H = H_1 + H_2.$$

**Calcolo di  $p_{N_1}$**

Assumiamo ora che  $A$  e  $B$  possano scambiarsi particelle. Vogliamo calcolare la probabilità  $p_{N_1}$  che  $N_1$  particelle si trovino in  $A$  e le restanti  $N_2 = N - N_1$ , in  $B$ . Abbiamo, naturalmente,

$$\sum_{N_1} p_{N_1} = 1.$$

La quantità

$$\frac{e^{-H(\mathbf{X}, \mathbf{K}; N)} d^3\mathbf{x}_1 \dots d^3\mathbf{x}_N d^3\mathbf{k}_1 \dots d^3\mathbf{k}_N}{\int_{\Gamma} d\mathbf{P} d\mathbf{Q} e^{-H(\mathbf{P}, \mathbf{Q}; N)/kT}}$$

rappresenta la probabilità che  $\mathbf{q}_i = \mathbf{x}_i$  e  $\mathbf{p}_i = \mathbf{k}_i$  entro i volumi elementari  $d^3\mathbf{x}_i$  e  $d^3\mathbf{k}_i$ .

Detto questo,  $p_{N_1}$  sarà dato dalla somma delle probabilità che  $N_1$  coordinate spaziali giacciono in  $V_1$ . Visto che il sistema è simmetrico sotto scambio, tale probabilità eguaglia  $N!/(N_1!N_2!)$  volte la probabilità che le prime  $N_1$  coordinate spaziali appartengano a  $V_1$ . Ne viene che

$$\begin{aligned} p_{N_1} &= \frac{N!}{N_1!N_2!} \frac{\int_{V_1} d^3\mathbf{q}_1 \dots d^3\mathbf{q}_{N_1} \int_{V_2} d^3\mathbf{q}_{N_1+1} \dots d^3\mathbf{q}_{N_2} \int d^3\mathbf{p}_1 \dots d^3\mathbf{p}_N e^{-H/kT}}{\int_{\Gamma} d\mathbf{P} d\mathbf{Q} e^{-H(\mathbf{P}, \mathbf{Q}; N)/kT}} = \\ &= \frac{N!}{N_1!N_2!} \frac{\int_{\Gamma_1} d\mathbf{P}_1 d\mathbf{Q}_1 e^{-H_1(\mathbf{P}_1, \mathbf{Q}_1; N_1)/kT} \int_{\Gamma_2} d\mathbf{P}_2 d\mathbf{Q}_2 e^{-H_2(\mathbf{P}_2, \mathbf{Q}_2; N_2)}}{\int_{\Gamma} d\mathbf{P} d\mathbf{Q} e^{-H(\mathbf{P}, \mathbf{Q}; N)/kT}} = \\ &= Q_{N_1}(T, V_1) \frac{Q_{N_2}(T, V_2)}{Q_N(T, V)}. \end{aligned}$$

Probabilità  
totale e  
funzione di  
granpartizione

Infine,

$$\sum_{N_1} Q_{N_1}(T, V) \frac{Q_{N_2}(T, V)}{Q_N(T, V)} = 1.$$

D'altra parte,

$$\frac{Q_{N_2}(T, V)}{Q_N(T, V)} = \exp\left(\frac{F(T, V, N) - F(T, V - V_1, N - N_1)}{kT}\right).$$

Usando lo sviluppo in serie di Taylor,

$$F(T, V - V_1, N - N_1) = F(T, V, N) - V_1 \frac{\partial}{\partial V} F(T, V, N) - N_1 \frac{\partial}{\partial N} F(T, V, N) + \dots$$

visto che  $F$  scala come  $N$ , il primo ordine scala come  $N_1$ , mentre gli ordini successivi, come potenze positive di  $N_1/N$ . Nel limite termodinamico, si devono tenere solo i primi tre addendi, sicché, ricordando che

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial V} F(T, V, N) &= -p \\ \frac{\partial}{\partial N} F(T, V, N) &= \mu \end{aligned}$$

troviamo

$$\frac{Q_{N_2}(T, V)}{Q_N(T, V)} = e^{-pV_1/kT} e^{\mu N_1/kT},$$

da cui

$$e^{-pV_1/kT} \sum_{N_1} Q_{N_1}(T, V) e^{\mu N_1/kT} = 1.$$

Riferendosi ora al solo sistema  $A$ , abbiamo l'equazione

$$e^{-pV/kT} \sum_{N=0}^{\infty} Q_N(T, V) e^{\mu N/kT} = 1.$$

Funzione di  
granpartizione e  
granpotenziale

Introduciamo la **fugacità**,

$$z \equiv e^{\mu/kT},$$

e definiamo la **funzione di granpartizione** come

$$\mathcal{Q}(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Q_N(T, V).$$

Allora

$$kT \log \mathcal{Q}(T, V, \mu) = pV.$$

Ricordando che  $-pV$  eguaglia il granpotenziale  $\Omega(T, V, \mu)$ , concludiamo

$$\Omega(T, V, \mu) = -kT \log \mathcal{Q}(T, V, \mu).$$

Spazio delle  
fasi esteso

Per un sistema termodinamico il cui numero di componenti si conserva nel tempo, sia  $\Gamma_N$  lo spazio delle fasi del sistema quando il numero di componenti sia pari a  $N$ . Si definisce spazio delle fasi esteso  $\Gamma_{\text{es}}$  la somma diretta di tutti i  $\Gamma_N$ . Lo spazio  $\Gamma_0$  è assunto essere a dimensione nulla con peso statistico unitario. Si pone  $H(\mathbf{P}, \mathbf{Q}; N=0) = 0$ .

Distribuzione  
grancanonica

Come abbiamo visto, la probabilità che il sistema sia composto da  $N$  particelle (perciò giaccia in  $\Gamma_N$ ) e che le coordinate canoniche assumano i valori  $(\mathbf{P}_N, \mathbf{Q}_N)$ , è proporzionale alla distribuzione canonica in  $\Gamma_N$ . Questo ci consente di introdurre la distribuzione grancanonica in  $\Gamma_{\text{es}}$ , in modo tale che in ciascun sottospazio  $\Gamma_N$  essa sia pari a

$$\rho(\mathbf{P}_N, \mathbf{Q}_N; N) = z^N e^{-H(\mathbf{P}_N, \mathbf{Q}_N; N)/kT}.$$

L'integrazione su  $\Gamma_{\text{es}}$  della  $\rho$  porta alla funzione di granpartizione.

Funzioni  
termodinamiche

Poiché la funzione di granpartizione individua il granpotenziale, essa consente di determinare

tutte le altre funzioni termodinamiche, per esempio,

$$N = - \left( \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T,V} = kT \frac{\partial}{\partial \mu} \log \mathcal{Q}(T, V, \mu).$$

Utilizzando la fugacità, si ottiene l'equazione di stato - che lega  $p, V, T, N$  - in forma parametrica

$$\begin{cases} pV = kT \log \mathcal{Q}(T, V, z) \\ N = z \frac{\partial}{\partial z} \log \mathcal{Q}(T, V, z) \end{cases}.$$

**Gas perfetto monoatomico**

Introdotta la **lunghezza d'onda termica**

$$\lambda = \sqrt{\frac{h^2}{2\pi m kT}}$$

abbiamo, per un gas perfetto,

$$Q_N = \frac{1}{N!} \left( \frac{V}{\lambda^3} \right)^N$$

sicché

$$\mathcal{Q}(T, V, z) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left( \frac{zV}{\lambda^3} \right)^N = e^{zV/\lambda^3}.$$

Perciò

$$pV = kT z \frac{V}{\lambda^3}, \quad N = z \frac{V}{\lambda^3} \implies pV = NkT.$$

Si ha pure che per un gas perfetto il potenziale chimico vale

$$\mu = kT \log \left[ \frac{N}{V} \left( \frac{h^2}{2\pi m kT} \right)^{3/2} \right].$$

**Fluttuazione nel numero di componenti**

Il numero medio di particelle del sistema vale

$$N = \frac{\sum n z^n Q_n(T, V)}{\sum z^n Q_n(T, V)} \equiv \langle n \rangle$$

sicché  $N$  è il valor medio rispetto alla distribuzione di probabilità

$$w(n) \equiv z^n Q_n(T, V) = \exp \frac{\mu n - F(T, V, n)}{kT}.$$

Come al solito, andiamo a studiare l'andamento al limite termodinamico. Il massimo di  $w(n)$  si realizza in un massimo dell'esponente che si ottiene per  $\bar{n}$  talché

$$\mu = \left. \frac{\partial}{\partial n} F(T, V, n) \right|_{\bar{n}}.$$

Avendo fissato  $T, V$  e  $\mu$ , la relazione di sopra è univocamente soddisfatta per  $n$  che eguaglia il numero di componenti del sistema, cioè  $n = N$ . Mostriamo che si tratta proprio di un massimo calcolando la derivata seconda in  $N$  di  $F$ .

Siccome  $F$  è una variabile estensiva, se  $v \equiv V/N$ ,

$$F(T, V, N) = N\mathcal{F}(T, v),$$

sicché

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial N} F(T, V, N) &= \mathcal{F}(T, v) - v \frac{\partial}{\partial v} \mathcal{F}(T, v), \\ \frac{\partial^2}{\partial N^2} F(T, V, N) &= \frac{v^2}{N} \frac{\partial^2}{\partial v^2} \mathcal{F}(T, v), \end{aligned}$$

tuttavia,

$$p = - \frac{\partial}{\partial V} F(T, V, N) = - \frac{\partial}{\partial v} \mathcal{F}(T, v)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial N^2} F(T, V, N) = -\frac{v^2}{N} \frac{\partial}{\partial v} p(T, v),$$

infine,

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial v} p(T, v) &= N \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T, N} = \frac{N}{V} V \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T, N}^{-1} = -\frac{1}{v \kappa_T}, \\ \frac{\partial^2}{\partial N^2} F(T, V, N) &= \frac{v}{N \kappa_T} > 0 \end{aligned}$$

da cui  $n = N$  è un massimo per  $w$ , quando  $\kappa_T$  è finito.

Si noti come la richiesta  $\kappa_T < \infty$  non sia oziosa. Essa equivale a chiedere che nelle isoterme, la pressione non sia mai stazionaria nel volume e ciò accade sempre solo se si ha un'unica fase,  $T > T_C$ . Nelle transizioni le fluttuazioni divengono infinite e hanno luogo i cosiddetti **fenomeni critici**.

In ogni caso, qualora  $\kappa_T$  sia finito, abbiamo

$$\mu n - F(T, V, n) = -\Omega(T, V, N) - \frac{1}{2} (n - N)^2 \frac{v}{N \kappa_T} + \dots$$

dove i termini successivi sono irrilevanti nel limite termodinamico. Dunque,

$$w(n) \approx e^{pV/kT} \exp \left[ -\frac{(n - N)^2 v}{2kTN\kappa_T} \right],$$

sicché

$$\frac{\langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2}{\langle n \rangle^2} = \frac{kT\kappa_T}{Nv}$$

che scala come  $1/N$ , di modo che  $N$  è una funzione termodinamica ben definita.

### III.4 Sviluppo in clusters

**Introduzione** Un'ampia classe di sistemi che ammettono descrizione classica, hanno hamiltoniana del tipo

$$H(\mathbf{P}, \mathbf{Q}) = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_{i < j} V(|\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j|)$$

dove  $V$  è l'energia potenziale associata all'interazione di due particelle. Se il sistema occupa il volume  $V$ , abbiamo

$$Q_N(V, T) = \frac{1}{N! h^{3N}} \int d^{3N} \mathbf{P} d^{3N} \mathbf{Q} \exp \left( -\beta \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} - \beta \sum_{i < j} V(|\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j|) \right)$$

dove le coordinate spaziali sono integrate sul volume  $V$ . Poiché l'integrale è fattorizzabile, otteniamo

$$Q_N(V, T) = \frac{1}{N! \lambda^{3N}} \int d^{3N} \mathbf{Q} \exp \left( -\beta \sum_{i < j} V(|\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j|) \right).$$

Per semplicità di notazione, poniamo

$$V_{ij} \equiv V(|\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j|).$$

L'integrale che compare nell'espressione per  $Q_N$  si dice **integrale di configurazione**. Per i potenziali  $V_{ij}$  che descrivono l'interazione intermolecolare è possibile calcolare l'integrale di configurazione attraverso una espansione di  $e^{-\beta V_{ij}} - 1$ . Questo porta allo **sviluppo in clusters** (Ursell, Mayer, 1940), che è utile per il calcolo dei coefficienti del viriale per un gas diluito imperfetto.

### III.4.1 Il metodo dello sviluppo in clusters

Denotiamo con  $Z_N$  l' $N$ -esimo integrale di configurazione,

$$Z_N(V, T) \equiv \int d^{3N} \mathbf{Q} \exp \left( -\beta \sum_{i < j} V_{ij} (|\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j|) \right),$$

sicché la funzione di granpartizione diviene

$$\mathcal{Q}(V, T, z) = \sum_{N=0}^{\infty} \left( \frac{z}{\lambda^3} \right)^N \frac{Z_N(V, T)}{N!}.$$

**Termini  $f_{ij}$**  Definiamo poi la funzione  $f_{ij}$  in modo che

$$e^{-\beta V_{ij}} = 1 + f_{ij}.$$

Usualmente  $V_{ij}$  è una funzione che diverge per  $r \rightarrow 0$ , si annulla e diviene negativa, ha un minimo, poi cresce andando a  $0^-$  per  $r \rightarrow +\infty$ . Allora,  $f_{ij} \rightarrow -1$ ,  $r \rightarrow 0$ , poi  $f_{ij}$  cresce, diviene positiva, ha un massimo e infine decresce andando a  $0^+$  per  $r \rightarrow +\infty$ , cioè  $f_{ij}$  è una funzione limitata, esponenzialmente piccola per  $r$  sufficientemente grande.

Abbiamo

$$Z_N(V, T) = \int d^3 \mathbf{q}_1 \dots d^3 \mathbf{q}_N \prod_{i < j} (1 + f_{ij}),$$

L'integrando è un prodotto di  $N(N-1)/2$  termini,

$$Z_N(V, T) = \int d^3 \mathbf{q}_1 \dots d^3 \mathbf{q}_N \{1 + (f_{12} + f_{13} + \dots) + (f_{12}f_{13} + f_{12}f_{14} + \dots) + \dots\}$$

Per elencare i termini che compaiono entro parentesi graffa, si associa a ciascuno di essi un **grafico**, nel modo seguente.

**Grafici** Definiamo **grafico a  $N$ -particelle** una collezione di  $N$  cerchi numerati da  $1, \dots, N$  con un qualsiasi numero di linee colleganti il medesimo numero di coppie distinte di cerchi. Se le coppie (non ordinate) distinte collegate dalle linee sono  $\alpha, \beta, \dots, \gamma$ , allora il grafico detto rappresenta il termine

$$\int d^3 \mathbf{q}_1 \dots d^3 \mathbf{q}_N f_{\alpha} f_{\beta} \dots f_{\gamma}.$$

Se l'insieme delle coppie distinte  $\{\alpha, \beta, \dots, \gamma\}$  collegate in un certo grafico è sostituito con l'insieme  $\{\alpha', \beta', \dots, \gamma'\}$  diverso da  $\{\alpha, \beta, \dots, \gamma\}$ , allora il grafico che si ottiene deve essere riguardato come distinto da quello di partenza (pur se il valore numerico degli integrali associati è eguale).

Per quanto detto,  $Z_N$  è eguale alla somma di tutti i grafici distinti a  $N$ -particelle.

**Grafici connessi** Ogni grafico può essere decomposto in unità più piccole caratterizzate dal fatto di essere **connesse**. Un grafico si dice connesso se da ogni cerchio parte almeno una linea e ogni cerchio è collegato, direttamente o indirettamente, a tutti gli altri.

**Clusters e decomposizione in clusters** Definiamo un  $l$ -cluster, un grafico connesso a  $l$ -particelle. Se un grafico è composto da due sottografici disgiunti (cioè non collegati da alcuna linea), l'integrale associato è dato dal prodotto dei sottografici corrispondenti. Ne viene che l'integrale di ogni grafico a  $N$ -particelle è dato dal prodotto degli integrali dei clusters in cui esso si decompone.

Gli  $l$ -clusters possono differire per la topologia (cioè la forma grafica) e per l'etichettatura delle particelle che vi compaiono. Definiamo  $Z_l^c$  la somma degli integrali relativi a tutti gli  $l$ -clusters distinti (intesi come grafici a  $l$ -particelle e non come sottoinsiemi propri di grafici a più di  $l$  particelle).

Vogliamo sfruttare la decomponibilità in clusters per ottenere una formula per  $Z_N$ . A questo scopo, considereremo una serie di esempi sempre più complessi che ci porteranno in modo naturale al caso generale.

**Esempi** Calcoliamo  $Z_1$ . Vi è un solo grafico possibile, perciò  $Z_1 = Z_1^c$ . Veniamo a  $Z_2$ . Esso è dato da  $Z_2^c$  più  $(Z_1^c)^2$ .  $Z_3$ , invece è dato da  $Z_3^c$  più 3 volte  $Z_2^c Z_1^c$  più  $(Z_1^c)^3$ .

Vediamo che si può dire per  $Z_N$ . Consideriamo tutti gli  $N$ -grafici inequivalenti. Decomponiamo ciascuno di essi in clusters. Si otterranno un certo numero di  $N$ -grafici in cui compare solo un  $N$ -cluster. La loro somma dà  $Z_N^c$ . Poi si otterranno degli  $N$ -grafici ciascuno formato da due clusters: un 1-cluster e un  $(N-1)$ -cluster. La somma dei contributi dei grafici siffatti reca  $Z_1^c Z_{N-1}^c$  per ogni scelta dell'etichetta da dare all'1-cluster, sicché

$$Z_N = Z_N^c + N Z_{N-1}^c Z_1^c + \dots$$

Quindi, consideriamo gli  $N$ -grafici composti da due clusters, il primo a  $N_1$  particelle, il secondo a  $N_2$ . Fissato il primo cluster, la somma al variare del secondo dà un contributo che è (primo cluster)  $Z_{N_2}^c$ . Sommando sul primo cluster (variando cioè la topologia e gli indici che avevamo a disposizione nel primo cluster) otteniamo  $Z_{N_1}^c Z_{N_2}^c$ . Abbiamo sommato su tutte le topologie, ma non su tutte le permutazioni possibili degli indici (visto che avevamo fissato gli indici contenuti rispettivamente nei due clusters). In altre parole, per ogni scelta degli  $N_1$  numeri da inserire nel primo cluster ricaviamo un contributo che è pari a  $Z_{N_1}^c Z_{N_2}^c$ . Le scelte sono  $N!/(N_1!N_2!)$  sicché

$$Z_N = Z_N^c + N Z_{N-1}^c Z_1^c + \sum_{N_1+N_2=N} \frac{N!}{N_1!N_2!} Z_{N_1}^c Z_{N_2}^c + \dots$$

Vediamo che succede adesso se consideriamo tutti i grafici che si decompongono in due  $N_1$ -clusters e in un  $N_2$ -cluster, di modo che  $2N_1 + N_2 = N$ . Fissiamo i primi due cluster da  $N_1$  particelle e sommiamo al variare del terzo. Otteniamo (primo cluster) (secondo cluster)  $Z_{N_3}^c$ . Sommando sul secondo cluster, otteniamo (primo cluster)  $Z_{N_1}^c Z_{N_3}^c$ . Infine, sommiamo sul primo e otteniamo  $(Z_{N_1}^c)^2 Z_{N_2}^c$ . Si ha un tale contributo per ogni scelta degli  $N_1$  numeri che vanno nel primo cluster e degli  $N_1$  numeri che vanno nel secondo. Si noti che stavolta lo scambio dei blocchi di indici nei due clusters con lo stesso numero di particelle dà origine a grafici equivalenti, perciò

$$Z_N = Z_N^c + N Z_{N-1}^c Z_1^c + \sum_{2N_1+N_2=N} \frac{N!}{2!(N_1!)^2 N_2!} (Z_{N_1}^c)^2 Z_{N_2}^c + \dots$$

Per ottenere la formula generale, consideriamo gli  $N$ -grafici composti da  $m_l$  clusters a  $l$  particelle con

$$\sum_{l=1}^N l m_l = N$$

al variare della sequenza  $\{m_l\}_{l \in J_N}^*$  (lo  $*$  indica il vincolo per cui la somma degli  $l m_l = N$ ). Ragionando come negli esempi di sopra, riconoscendo che lo scambio di blocchi di indici tra clusters con lo stesso numero di particelle reca a grafici equivalenti, otteniamo

$$Z_N = \sum_{\{m_l\}_{l \in J_N}^*} \frac{N!}{m_1! \dots m_N! (1!)^{m_1} \dots (N!)^{m_N}} (Z_1^c)^{m_1} \dots (Z_N^c)^{m_N}$$

**Partizioni** Un altro modo per esprimere la formula trovata è il seguente. Definiamo **partizione** di  $N$  oggetti una disposizione degli  $N$  oggetti detti in un certo numero di caselle non vuote. Diciamo che due partizioni sono equivalenti, se esiste un riordinamento delle caselle in modo che caselle omologhe contengano gli stessi oggetti.

Ebbene, sommando sulle partizioni inequivalenti, se  $\alpha$  numera le caselle di ciascuna partizione e  $N_\alpha$  è il numero di oggetti contenuto nella casella  $\alpha$ -esima, abbiamo

$$Z_N = \sum_{\text{partizioni}} \prod_{\alpha} Z_{N_\alpha}^c.$$

**Funzione di granpartizione**

Quale che sia l'interpretazione, abbiamo

$$Z_N = \sum_{\{m_l\}_{l \in J_N}^*} N! \prod_{l=1}^N \frac{(Z_l^c)^{m_l}}{m_l! (l!)^{m_l}}.$$

Per la funzione di granpartizione, abbiamo

$$\begin{aligned} Q(V, T, z) &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{z^N}{\lambda^{3N}} \sum_{\{m_l\}_{l \in J_N}^*} \prod_{l=1}^N \frac{1}{m_l!} \left( \frac{Z_l^c}{l!} \right)^{m_l} = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\{m_l\}_{l \in J_N}^*} \prod_{l=1}^N \frac{1}{m_l!} \left( \frac{z^l}{\lambda^{3l}} \frac{Z_l^c}{l!} \right)^{m_l} = \\ &= \sum_{\{m_l\}_{l \in J_N}} \prod_{l=1}^N \frac{1}{m_l!} \left( \frac{z^l}{\lambda^{3l}} \frac{Z_l^c}{l!} \right)^{m_l} = \prod_{l=1}^{\infty} \sum_{m_l=0}^{\infty} \frac{1}{m_l!} \left( \frac{z^l}{\lambda^{3l}} \frac{Z_l^c}{l!} \right)^{m_l} = \\ &= \prod_{l=1}^{\infty} \exp \left( \frac{z^l}{\lambda^{3l}} \frac{Z_l^c}{l!} \right) = \exp \left( \sum_{l=1}^{\infty} \frac{z^l}{\lambda^{3l}} \frac{Z_l^c}{l!} \right). \end{aligned}$$

### III.4.2 Sviluppo in clusters e coefficienti del viriale

**Equazione di stato** L'equazione di stato, espressa in forma parametrica in  $z$ , è

$$\begin{aligned} \frac{pV}{kT} &= \sum_{l=1}^{\infty} \frac{z^l}{\lambda^{3l}} \frac{Z_l^c}{l!} \\ N &= \sum_{l=1}^{\infty} l \frac{z^l}{\lambda^{3l}} \frac{Z_l^c}{l!} \end{aligned}$$

A questo punto, conviene introdurre le funzioni

$$b_l(V, T) \equiv \frac{Z_l^c}{V l!}$$

e porre  $x \equiv z/\lambda^3$ , in modo che l'equazione di stato diventa

$$\begin{aligned} \frac{p}{kT} &= \sum_{l=1}^{\infty} x^l b_l(V, T), \\ \frac{N}{V} &= \sum_{l=1}^{\infty} l x^l b_l(V, T). \end{aligned}$$

**Sviluppo del viriale**

Vogliamo usare quanto trovato per valutare i coefficienti dello sviluppo del viriale (si veda il primo capitolo) nel quale l'equazione di stato del gas vale

$$\frac{pV}{NkT} = \sum_{l=0}^{\infty} B_l(T) \left( \frac{N}{V} \right)^l$$

dove  $B_l$  si dice  **$l$ -esimo coefficiente del viriale**.

Per prima cosa passiamo al limite termodinamico ottenendo le funzioni  $b_l(T) = \lim b_l(V, T)$  (tale limite esiste perché nelle integrazioni  $f_{ij}$  ha range finito e l'unico integrale che porta un termine  $V$  è quello nella coordinata baricentro). Perciò

$$\begin{aligned} \frac{p}{kT} &= \sum_{l=1}^{\infty} x^l b_l(T), \\ \frac{N}{V} &= \sum_{l=1}^{\infty} l x^l b_l(T). \end{aligned}$$

Adesso, notando che  $b_1 = 1$ , abbiamo

$$\frac{pV}{NkT} = \sum_{l=0}^{\infty} B_l(T) \left( \sum_{j=1}^{\infty} j x^j b_j \right)^l = B_0(T) + B_1(T) (x + 2x^2 b_2 + \dots) + B_2(T) (x^2 + \dots) + O(x^3).$$

Secondo lo sviluppo in clusters,

$$\begin{aligned} \frac{pV}{NkT} &= \frac{xb_1 + x^2 b_2 + x^3 b_3 + \dots}{xb_1 + 2x^2 b_2 + 3x^3 b_3 + \dots} = \frac{1 + xb_2 + x^2 b_3 + \dots}{1 + 2xb_2 + 3x^2 b_3 + \dots} = \\ &= (1 + xb_2 + x^2 b_3 + O(x^3)) (1 - 2xb_2 - 3x^2 b_3 + 4x^2 b_2^2 + O(x^3)) \end{aligned}$$

dove si è usato

$$\frac{1}{1+y} = 1 - y + y^2 - y^3 + \dots$$

Espressione per i primi due coefficienti

Ne viene che (senza specificare la temperatura di cui i  $B$  e  $b$  sono funzione)

$$\begin{aligned} B_0 &= 1 \\ B_1 &= -b_2 \\ 2b_2B_1 + B_2 &= 2b_2 - 2b_3 \end{aligned}$$

cioè

$$\begin{aligned} B_0 &= 1 \\ B_1 &= -b_2 \\ B_2 &= 4b_2^2 - 2b_3 \end{aligned}$$

### III.5 Transizioni di fase

#### III.5.1 Transizioni di fase nel formalismo grancanonico

Vogliamo usare il formalismo dell'insieme grancanonico per studiare le transizioni di fase di un sistema classico.

Funzione di granpartizione

La termodinamica del sistema è codificata nella funzione di granpartizione,

$$\mathcal{Q}(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Q_N(T, V) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N e^{-F(T, V, N)/kT}.$$

Considerando un gas perfetto abbiamo visto che, qualora  $(\partial p/\partial V) \neq 0$ , le fluttuazioni in  $N$  sono molto piccole, perciò la serie per  $\mathcal{Q}$  si riduce al solo termine in cui compare  $\langle N \rangle$  e l'insieme grancanonico si riduce all'insieme canonico in cui il numero di particelle sia fissato a  $\langle N \rangle$ .

D'altra parte, le transizioni di fase di prima specie avvengono proprio per  $(\partial p/\partial V) = 0$ , in questo caso, come è fisicamente ovvio e come abbiamo dimostrato, le fluttuazioni in  $N$  divergono relevantissime e la serie non può essere ridotta a un solo addendo.

Per trattare il problema, tenendo conto del fatto che  $F$  è una variabile estensiva, introduciamo la funzione  $g(v, T)$ ,  $v \equiv V/N$ , di modo che

$$F(T, V, N) = -\frac{V}{\beta} g(v, T).$$

Allora

$$\frac{\partial F}{\partial V}(T, V, N) = -p = -\frac{1}{\beta} \left[ g(v, T) - v \frac{\partial}{\partial v} g(v, T) \right].$$

Fissiamo, fino ad avviso contrario, la temperatura  $T$  del sistema e, per semplicità, omettiamola, assieme a  $N$ , nelle notazioni. Allora

$$\begin{aligned} F(V) &= - \int_{V_0}^V dV' p(V'); \\ g(v) &= \frac{\beta}{V} \int_{V_0}^V dV' p(V') = \frac{\beta}{v} \int_{v_0}^v dv' p(v'). \end{aligned}$$

Deriviamo l'ultima espressione rispetto a  $1/v$  due volte. Ricaviamo

$$\begin{aligned} \frac{\partial g}{\partial (1/v)} &= -v^2 \frac{\partial g}{\partial v} = v^2 \frac{\beta}{v^2} \int_{v_0}^v dv' p(v') - v^2 \frac{\beta}{v} p(v) = \beta \int_{v_0}^v dv' p(v') - v\beta p(v) \\ \frac{\partial^2 g}{\partial (1/v)^2} &= -v^2 \left[ \beta p(v) - \beta p(v) - \beta v \frac{\partial p}{\partial v} \right] = \beta v^3 \frac{\partial p}{\partial v} \leq 0 \end{aligned}$$

sicché

$$\frac{\partial^2 g}{\partial (1/v)^2} \leq 0.$$

Detto questo, la funzione di granpartizione diviene

$$\mathcal{Q}(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \exp [N \log z + Vg(v, T)] = \sum_{N=0}^{\infty} \exp V \left( g(v, T) + \frac{1}{v} \log z \right).$$

Poniamo

$$\phi(v, T, z) \equiv g(v, T) + \frac{1}{v} \log z$$

e andiamo a cercarne i punti stazionari in  $v$ .

Abbiamo

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial (1/v)^2} = \frac{\partial^2 g}{\partial (1/v)^2} \leq 0,$$

da cui

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \phi}{\partial (1/v)^2} &= \frac{\partial}{\partial (1/v)} \left[ -v^2 \frac{\partial \phi}{\partial v} \right] = -v^2 \frac{\partial}{\partial v} \left[ -v^2 \frac{\partial \phi}{\partial v} \right] = -v^2 \left[ -2v \frac{\partial \phi}{\partial v} - v^2 \frac{\partial^2 \phi}{\partial v^2} \right] = \\ &= v^4 \left[ \frac{2}{v} \frac{\partial \phi}{\partial v} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial v^2} \right], \end{aligned}$$

infine,

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial v^2} + \frac{2}{v} \frac{\partial \phi}{\partial v} \leq 0,$$

sicché un qualsiasi punto stazionario è un massimo.

#### Esistenza di un massimo

Restringiamoci a considerare interazioni molecolari il cui potenziale sia a corto range e contenga un termine di repulsione a sfera dura, cioè diverga per  $r \rightarrow r_0$ . Un tale potenziale tiene conto del fatto che le molecole hanno diametro finito  $r_0$  e non possono compenetrarsi oltre a  $r_0$ . Da questo segue che in un volume  $V$  finito sono presenti al più  $N_0(V)$  molecole, di modo che per  $N > N_0(V)$ ,  $Q_N(V) = 0$  (visto che  $Q_N$  è proporzionale alla probabilità che il sistema contenga  $N$  molecole). La serie per la funzione di granpartizione si riduce così a un numero finito  $N_0(V)$  di termini per ogni  $V$  fissato. In altre parole, la funzione di granpartizione  $\mathcal{Q}(z, V)$  è un polinomio di grado  $N_0(V)$  in  $z$ . Se  $a$  è il volume di una molecola, per  $V$  sufficientemente grande,  $V = aN_0(V)$ .

Visto che

$$\mathcal{Q}(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \exp V \phi(v, T, z),$$

si ha per,  $v \geq a$ ,  $V \phi(v, T, z) \rightarrow -\infty$ , cioè  $\phi(v, T, z) \rightarrow -\infty$  per  $v \rightarrow a^+$ . Poiché se  $\phi$  è stazionaria ha ivi un massimo, o  $\phi$  è monotona crescente e diverge per  $v \rightarrow +\infty$ , oppure ammette almeno un massimo in  $\bar{v}$  (la non unicità dipende dal solo fatto che il massimo può non essere isolato, visto che non si possono avere massimi locali, altrimenti esisterebbero pure minimi locali). D'altra parte, visto che  $\mathcal{Q}$  è finita,  $\phi$  non può divergere per  $v \rightarrow +\infty$  ( $N = 0$ ), perciò il massimo  $\bar{v}$  esiste. Per fasi pure, il massimo  $\bar{v}$  è isolato, alle transizioni di fase  $\bar{v}$  non è isolato, ma il valore  $\phi_0(T, z)$  che massimizza  $\phi(v, T, z)$  è pari a  $\phi(\bar{v}, T, z)$ .

Per quanto detto,  $\bar{v}$  è individuato dalla sola condizione

$$\left. \frac{\partial \phi}{\partial v} \right|_{\bar{v}} = 0.$$

#### Limite di volume infinito

Prima di trovare  $\bar{v}$  notiamo che, posto

$$\phi'_0(V, T, z) = \max_{N \leq N_0(V)} \phi \left( \frac{V}{N}, T, z \right)$$

abbiamo

$$e^{V\phi'_0(V,T,z)} \leq \mathcal{Q}(V,T,z) \leq \frac{V}{a} e^{V\phi'_0(V,T,z)},$$

infine,

$$V\phi'_0(V,T,z) \leq -\frac{\Omega(V,T,z)}{kT} \leq V\phi'_0(V,T,z) + \log \frac{V}{a}$$

perciò,

$$\lim_{V \rightarrow +\infty} \frac{1}{V} \log \mathcal{Q}(V,T,z) = \lim_{V \rightarrow +\infty} -\frac{\Omega(V,T,z)}{VkT} = \lim_{V \rightarrow +\infty} \phi'_0(V,T,z) = \phi_0(T,z).$$

**Determinazione  
di  $\bar{v}$**

Vogliamo calcolare  $\bar{v}$ .

$$\begin{aligned} \phi(v,T,z) &= \frac{\beta}{v} \int_{v_0}^v dv' p(v') + \frac{1}{v} \log z \\ \frac{\partial}{\partial v} \phi(v,T,z) &= -\frac{\beta}{v^2} \int_{v_0}^v dv' p(v') + \frac{\beta}{v} p(v) - \frac{1}{v^2} \log z \end{aligned}$$

da cui

$$\int_{v_0}^{\bar{v}} dv' p(v') - \bar{v} p(\bar{v}) + kT \log z = 0$$

che può essere riscritta come

$$\left[ \int_{v_0}^{\bar{v}} dv' p(v') - (\bar{v} - v_0) p(\bar{v}) \right] - v_0 p(\bar{v}) = -kT \log z$$

**Comportamento  
di  $p_N$**

La probabilità, non normalizzata, che il sistema abbia  $N$  particelle vale

$$p_N = \exp V\phi\left(\frac{V}{N}, T, z\right).$$

Vogliamo studiare il comportamento di  $N \mapsto p_N$ , perciò ci occorre comprendere quello di  $\phi$ . Consideriamo una isoterma a  $T$  nel piano  $p, v$  che descriva il passaggio di stato da vapore a liquido nel tratto orizzontale compreso tra  $v_1$  e  $v_2$ . Nel tratto  $v_1 \leq v \leq v_2$  la pressione sia  $p_0$ . Come si vede, al variare di  $\bar{v}$  al di fuori di  $[v_1, v_2]$  si ottiene una  $z(\bar{v})$  iniettiva, mentre a ogni  $\bar{v} \in [v_1, v_2]$  corrisponde un solo valore di  $z$  pari a

$$\log z_0 = \beta v_1 p_0 - \int_{v_0}^{v_1} dv' \beta p(v')$$

Calcoliamo  $\phi$  per  $v \in [v_1, v_2]$ , abbiamo

$$\begin{aligned} \phi(v,T,z) &= \frac{1}{v} \left[ \int_{v_0}^{v_1} dv' \beta p(v') + \beta p_0 (v - v_1) + \log z \right] = \\ &= \frac{1}{v} \left[ \int_{v_0}^{v_1} dv' \beta p(v') - \beta p_0 v_1 + \log z \right] + \beta p_0 = \\ &= \frac{1}{v} \log \frac{z}{z_0} + \beta p_0. \end{aligned}$$

Questo ci consente di comprendere l'andamento qualitativo di  $\phi$ . Per  $v \in [v_1, v_2]$ , se  $z = z_0$ ,  $\phi$  ha valore costante pari a  $\beta p_0$ . Se  $z > z_0$ ,  $\phi$  è decrescente in  $v$ , mentre se  $z < z_0$ ,  $\phi$  è crescente in  $v$ .

Visto che  $z(\bar{v})$  è iniettiva, per  $\bar{v} \notin [v_1, v_2]$ , abbiamo che  $\bar{v}(z)$  è una funzione ben definita per  $z \neq z_0$ . In altri termini, se  $z \neq z_0$ ,  $\phi$  ha un solo massimo isolato.

Detto questo, abbiamo

- (i)  $z = z_0$ ,  $\phi$  raggiunge il massimo in ogni  $\bar{v} = v \in [v_1, v_2]$ ;
- (ii)  $z > z_0$ ,  $\phi$  ha massimo in  $\bar{v} < v_1$ , poi decresce sempre;
- (iii)  $z < z_0$ ,  $\phi$  cresce fino a  $\bar{v} > v_2$  poi decresce sempre.

Adesso che abbiamo il comportamento di  $\phi$ , vediamo quello di  $p$ . Per  $z \neq z_0$ ,  $p_N$  è

caratterizzata da un singolo picco molto acuto che diviene una vera e propria punta per  $V \rightarrow \infty$ . Il picco si trova in  $V/\bar{v}$ . Per  $z = z_0$ , tutti i valori di  $N$  nell'intervallo

$$\frac{V}{v_2} \leq N \leq \frac{V}{v_1}$$

sono ugualmente probabili e si hanno perciò le grandi fluttuazioni che caratterizzano la transizione di fase.

### III.5.2 I teoremi di Lee e Yang

**Analiticità** Immaginando un sistema di molecole a raggio finito (potenziale a nucleo duro), conservando la notazione della sottosezione precedente, abbiamo

$$Q_N(V, T) = 0, \quad N > N_0(V)$$

sicch , omettendo la temperatura che consideriamo fissata,

$$\mathcal{Q}(V, z) = 1 + zQ_1(V) + z^2Q_2(V) + \dots + z^{N_0(V)}Q_{N_0(V)}(V).$$

La funzione di granpartizione   un polinomio in  $z$  a coefficienti reali non negativi, perci  non possiede radici reali positive.

L'equazione di stato in forma parametrica  

$$\begin{aligned} \frac{p}{kT} &= \frac{1}{V} \log \mathcal{Q}(V, z), \\ \frac{1}{v} &= \frac{1}{V} z \frac{\partial}{\partial z} \log \mathcal{Q}(V, z), \end{aligned}$$

da cui la pressione   una funzione analitica di  $z$  e

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{V} \frac{zQ_1(V) + 2z^2Q_2(V) + \dots + N_0(V)z^{N_0(V)}Q_{N_0(V)}(V)}{1 + zQ_1(V) + \dots + z^{N_0(V)}Q_{N_0(V)}(V)}$$

da cui  $1/v$    una funzione analitica  $z$  in un intorno del semiasse reale. Notato che  $(1/v)(z)$    una funzione invertibile nell'intorno di  $v > 0$ , si conclude che  $z(v)$    analitica in un intorno di  $v > 0$ . Infine,  $p(v)$ , cio  l'equazione di stato,   analitica per ogni  $V$  finito.

**Significato del limite termodinamico**

Sperimentalmente, come abbiamo detto pi  volte, le transizioni di fase si traducono in singolarit  delle funzioni termodinamiche (si pensi a un gas di Van der Waals), perci , quanto ottenuto, sembra dimostrare che la meccanica statistica non   in grado di spiegare le transizioni di fase, dal momento che, a volume finito,  $p(v)$    comunque una funzione analitica. Il punto   che, sperimentalmente, una funzione discontinua   indistinguibile da una funzione analitica con gradienti enormi, perci  quanto trovato non contraddice nulla. Questa considerazione, unita al fatto che la situazione sperimentalmente   ben approssimata dal limite termodinamico, ci fa concludere che le transizioni di fase possono essere spiegate in termini di singolarit  solo passando al limite termodinamico. In questo senso, passare al limite termodinamico   solo un modo per evidenziare meglio quelle discontinuit  che sembrano apparire sperimentalmente e che a volume e numero di particelle finiti, ma grandi, sarebbero – come dice la teoria – solo enormi gradienti.

**Derivate di pressione e volume specifico**

Le equazioni parametriche di stato a volume finito mostrano che  $p > 0$  e che

$$\frac{\partial p}{\partial v} = \frac{\partial p}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial v} = \frac{\partial p}{\partial z} \frac{1}{(\partial v / \partial z)}$$

Ora,

$$\begin{aligned} \frac{\partial p}{\partial z} &= \frac{kT}{V} \frac{\partial}{\partial z} \log \mathcal{Q} = \frac{kT}{Vz} z \frac{\partial}{\partial z} \log \mathcal{Q} = \frac{kT}{vz} \\ \frac{\partial v}{\partial z} &= \frac{\partial}{\partial z} \frac{1}{1/v} = -v^2 \frac{\partial}{\partial z} \frac{1}{v}, \end{aligned}$$

ma

$$z \frac{\partial}{\partial z} \frac{1}{v} = z \frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial z} \frac{\sum N z^N Q_N(V)}{\mathcal{Q}(V)} = \frac{1}{V} \left[ \frac{\sum N^2 z^N Q_N(V)}{\mathcal{Q}^2(V)} - \left( \frac{\sum N z^N Q_N(V)}{\mathcal{Q}(V)} \right)^2 \right] =$$

$$= \frac{1}{V} [\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2] > 0$$

infine,

$$\frac{\partial p}{\partial z} > 0, \quad \frac{\partial v}{\partial z} < 0, \quad \frac{\partial p}{\partial v} < 0$$

e non si può avere il comportamento delle isoterme dei gas reali che cambiano fase.

**Limite termodinamico e teoremi di Lee-Yang**

Per avere la possibilità di singolarità, come abbiamo spiegato, dobbiamo passare al limite termodinamico,

$$\begin{aligned} \frac{p}{kT} &= \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \log \mathcal{Q}(V, z), \\ \frac{1}{v} &= \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} z \frac{\partial}{\partial z} \log \mathcal{Q}(V, z). \end{aligned}$$

Si noti che, nella seconda espressione, limite e derivata si scambiano solo se il limite è uniforme in  $z$ .

I teoremi di Lee e Yang ci dicono che le transizioni di fase sono regolate dal comportamento delle radici di  $\mathcal{Q}(V)$  nel piano complesso  $z$  e alla possibilità che esse si accumulino in un punto dell'asse reale.

Precisamente abbiamo

**Teorema III.6 (di Lee-Yang, I)**

*Il limite*

$$F_\infty(z) = \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \log \mathcal{Q}(V, z)$$

esiste per ogni  $z > 0$  ed è una funzione continua non decrescente di  $z$ . Il limite è indipendente dalla forma di  $V$ , se l'area della frontiera non va più velocemente di  $V^{2/3}$ .

**Teorema III.7 (di Lee-Yang, II)**

Sia  $R$  una regione (un aperto connesso) del piano complesso in  $z$  che contiene un segmento di  $z > 0$  e non comprende al suo interno alcuna radice di  $\mathcal{Q}(V, z)$  per ogni volume. Allora in  $R$  la quantità  $V^{-1} \log \mathcal{Q}(V, z)$  converge uniformemente per  $V \rightarrow \infty$  a  $F_\infty$  che è analitica in  $z$ .

**Conseguenze dei teoremi**

Una fase termodinamica è data da quei valori di  $z$  contenuti nell'interno in una singola regione  $R$  del tipo di quella descritta nel secondo teorema. Poiché se  $z$  appartiene all'interno di  $R$  la convergenza a  $F_\infty(z)$  è uniforme, abbiamo che si possono scambiare derivata e limite per ottenere

$$\begin{aligned} \frac{p}{kT} &= F_\infty(z), \\ \frac{1}{v} &= z \frac{\partial}{\partial z} F_\infty(z), \end{aligned}$$

che l'equazione di stato per  $z$  nel segmento reale contenuto in  $R$ .

Come si vede considerando il passaggio al limite, per  $z$  nell'interno di  $R$ , cioè per la fase considerata,

$$\begin{aligned} p &> 0 \\ \frac{\partial p}{\partial v} &< 0 \\ \frac{\partial}{\partial z} \frac{1}{v} &> 0 \end{aligned}$$

Se è possibile estendere  $R$  a tutto un intorno del semiasse reale positivo, i.e. se le radici di  $\mathcal{Q}$  non si accumulano in nessun punto del semiasse reale positivo, allora il sistema esiste in un singola fase e non avvengono mai transizioni.

Se invece esiste uno  $z_0 \in \mathbb{R}^+$  che è punto di accumulazione per le radici della funzione di granpartizione, possiamo considerare due regioni come sopra  $R_1$  e  $R_2$  i cui bordi si intersechino con il semiasse positivo in  $z_0$ . Per i valori di  $z$  sotto e sopra  $z_0$  il sistema si trova in due fasi diverse in cui la pressione è positiva e decrescente in  $v$  e la densità è decrescente in  $z$ .

La funzione  $p(z)$  resta continua anche in  $z_0$ , per il primo teorema, ma le sue derivate possono non esserlo, visto che si perde l'analiticità: in  $z_0$  si verifica una transizione di fase. Classif

**Classificazione di Ehrenfest**

La funzione  $p(z)$  è continua, coerentemente con le leggi della termodinamica secondo le quali il potenziale chimico di due fasi coesistenti è eguale, cioè  $\mu_1(p, T) = \mu_2(p, T)$ . Le transizioni si classificano nel modo seguente: si chiamano di prima specie quelle in cui la discontinuità di  $\mu$  appare alla derivata prima in  $p$  (o di  $p$  in  $z$ ), di seconda specie se la discontinuità è sulla derivata seconda e così via.

**Esempio** A titolo di esempio consideriamo un sistema che ha come funzione di granpartizione a temperatura  $T$

$$\mathcal{Q}(V, z) = \frac{(1+z)^V (1-z^V)}{1-z} = (1+z)^V \sum_{n=0}^{V-1} z^n.$$

Si ha  $z \neq -1$  (non fisico) e le radici di  $\mathcal{Q}$  coincidono con le radici  $V$ -esime dell'unità, perciò si accumulano in  $z = 1$ .

Abbiamo, se con  $p$  denotiamo  $p/kT$ ,

$$\begin{aligned} p &= \lim_{V \rightarrow +\infty} \frac{1}{V} \log \mathcal{Q}(V, z) = \lim_{V \rightarrow +\infty} \frac{1}{V} \left[ V \log(1+z) + \log \frac{1-z^V}{1-z} \right] = \\ &= \log(1+z) + \lim_{V \rightarrow +\infty} \frac{1}{V} \log \frac{1-z^V}{1-z} \end{aligned}$$

Se  $z < 1$ , allora

$$p = \log(1+z),$$

se  $z > 1$ , allora

$$p = \log(1+z) + \log z$$

e, come si vede,  $p$  è una funzione continua. La transizione è di prima specie, perché la discontinuità si presenta sulla derivata prima di  $p$  in  $z$ .

Per quanto riguarda  $v$ , per  $z < 1$

$$\frac{1}{v} = z \frac{\partial p}{\partial z} = \frac{z}{1+z}$$

mentre, per  $z > 1$

$$\frac{1}{v} = z \frac{\partial p}{\partial z} = \frac{z}{1+z} + 1$$

Come si vede,  $1/v$  è discontinua e si ha, per

$$\begin{aligned} \frac{1}{v} (1^-) &= \frac{1}{2} \\ \frac{1}{v} (1^+) &= \frac{3}{2} \end{aligned}$$

Allora, per  $v > 2$

$$z = \frac{1}{v-1} \implies p = \log \frac{v}{v-1}$$

per  $2/3 \leq v \leq 2$ ,  $p = \log 2$ , per  $1/2 \leq v \leq 2/3$ ,

$$p = \log \frac{v(v-1)}{(2v-1)^2}.$$

# Meccanica statistica quantistica

## IV.1 Statistiche quantistiche

### IV.1.1 Insiemi statistici

**Stati termici e  
insiemi statistici**

In generale, un sistema fisico è individuato dall'algebra delle sue osservabili, mentre gli stati di un sistema sono i funzionali positivi sull'algebra. Lo studio della meccanica statistica quantistica, come quella classica, segue dall'assunzione che in seguito alla termalizzazione, il sistema raggiunga degli stati, detti **stati termici**, che, fissata la rappresentazione dell'algebra delle osservabili su uno spazio  $\mathcal{H}$ , sono dati da certe matrici densità  $\rho$  funzioni (nel senso del teorema spettrale) della hamiltoniana e dipendenti da parametri esterni quali volume e temperatura.

Ne viene che la filosofia della statistica quantistica è la medesima di quella classica. I cambiamenti sono tecnici e riguardano il fatto che un insieme statistico (stato termico) non è più identificato con una misura nello spazio delle fasi, ma con una matrice densità (un operatore positivo a traccia finita o operatore classe traccia), di modo che, se  $A \in \mathcal{A}$ ,

$$\langle A \rangle = \frac{\text{Tr}(\rho A)}{\text{Tr}(\rho)}$$

rappresenta il valore teorico che reca una misura di  $A$  in seguito alla termalizzazione del sistema.

**Insieme  
microcanonico**

Se su  $\mathcal{H}_N$  rappresentiamo l'algebra delle osservabili di un sistema a  $N$  particelle, l'insieme statistico microcanonico è dato dalla seguente matrice densità su  $\mathcal{H}_N$

$$\rho_V^m = \chi_{(E, E+\Delta E)}(H_V),$$

dove  $H_V$  è la hamiltoniana dell'intero sistema quando esso sia confinato a stare in un volume  $V$  con condizioni al bordo date. Per ogni valore finito di  $V$ ,  $H_V$  ammette un set completo di autovalori (ha spettro solo discreto) e, preso l'intervallo in modo da intersecare lo spettro di  $H$ ,

$$\rho_V^m = \sum_{E_n \in \sigma(H_V) \cap (E, E+\Delta E)} P_{H_V}(E_n)$$

dove  $P_{H_V}$  è il proiettore sull'autospazio relativo a  $E_n$ . Se gli autovettori all'autovalore  $E_n$  sono  $|n, \alpha\rangle$  ( $\alpha$  tiene conto di eventuali degenerazioni di modo che  $|n, \alpha\rangle$  è una base ortonormale dell'autospazio all'autovalore  $E_n$ ), allora

$$\rho_V^m = \sum_{E_n \in \sigma(H_V) \cap (E, E+\Delta E)} |n, \alpha\rangle \langle n, \alpha|.$$

L'entropia del sistema è

$$S = k \log \text{Tr} \rho$$

di modo che l'entropia è sostanzialmente il logaritmo degli stati indipendenti di cui è formato il

sistema, in conformità al principio di Boltzmann che noi avevamo enunciato proprio in questa forma, passando poi al limite classico.

L'energia media è

$$U = e^{-S} \text{Tr}(\rho_V H_V).$$

**Insieme canonico** L'insieme canonico è definito attraverso la densità su  $\mathcal{H}_N$

$$\rho_{V,T}^c = e^{-H_V/kT}$$

che è un operatore a traccia finita, dal momento che gli autovalori  $E_n$  di  $H_V$  vanno come potenze di  $n$ .

Abbiamo

$$\rho_{V,T}^c = \sum_{E_n \in \sigma(H_V)} |n, \alpha\rangle e^{-E_n/kT} \langle n, \alpha|.$$

Infine, si definisce funzione di partizione

$$Q_N(V, T) = \text{Tr}(e^{-H_V/kT})$$

sicché

$$F(V, T, N) = -kT \log Q_N(V, T).$$

L'energia media vale

$$U = e^{-F/kT} \text{Tr}(\rho_{V,T}^c H_V).$$

**Insieme grancanonico** Per definire l'insieme grancanonico utilizziamo lo spazio di Fock definito  $\mathcal{H}_F$  definito come

$$\mathcal{H}_F = \bigoplus_{N=0}^{\infty} \mathcal{H}_N$$

Per convenzione, ammettiamo che  $\mathcal{H}_0$  sia unidimensionale, cioè sia isomorfo a  $\mathbb{C}$ . Su  $\mathcal{H}_F$  è ben individuato l'operatore numero  $\hat{N}$  come l'estensione lineare di

$$\hat{N}|_{\mathcal{H}_N} = N \mathbb{I}_{\mathcal{H}_N}.$$

Supponiamo, come nel caso classico, che l'evoluzione temporale conservi il numero di particelle. Ne viene che  $H$  commuta con l'operatore numero  $\hat{N}$ , sicché  $H$  è una funzione di  $\hat{N}$ , ossia

$$H = \sum_{N=0}^{\infty} H_N P_{\mathcal{H}_N},$$

dove  $P_{\mathcal{H}_N}$  è il proiettore su  $\mathcal{H}_N$ . In altri termini,

$$H|_{\mathcal{H}_N} = H_N.$$

In queste condizioni definiamo l'insieme statistico grancanonico come la matrice densità  $\rho$  su  $\mathcal{H}_F$  come

$$\rho_{V,T,\mu}^g = e^{\beta\mu\hat{N}} e^{-\beta H}$$

sicché

$$\rho_{V,T,\mu}^g|_{\mathcal{H}_n} = e^{\beta(\mu n - H)} = e^{\beta\mu n} \rho_{V,T}^c = z^n \rho_{V,T,n}^c$$

La funzione di granpartizione vale

$$\mathcal{Q}(V, T, \mu) = \text{Tr}(\rho_{V,T,\mu}^g) = \sum_{n=0}^{\infty} z^n \text{Tr}_{\mathcal{H}_n}(\rho_{V,T,n}^c) = \sum_{n=0}^{\infty} z^n Q_n(V, T).$$

Si pone poi

$$\Omega(V, T, \mu) = -kT \log \mathcal{Q}(V, T, \mu).$$

#### IV.1.2 La rappresentazione di Fock

**Sistemi a  $N$  particelle**

Dato un sistema di  $N$  particelle identiche, se  $\mathcal{H}_1$  è la rappresentazione dell'algebra delle osservabili per una singola particella, allora il sistema complessivo si rappresenta su

$$\mathcal{H}_N = \mathcal{H}_1 \otimes \dots \otimes \mathcal{H}_N.$$

Preso un set completo di osservabili compatibili e la sua base ortonormale  $|\alpha\rangle \in \mathcal{H}_1$  associata, per una singola particella  $\mathcal{H}_1$ , possiamo costruire la **base simmetrica** di  $\mathcal{H}_N$  come

$$|\alpha_{i_1}\rangle \dots |\alpha_{i_N}\rangle.$$

A ogni elemento  $\sigma \in \mathcal{S}_N$ ,  $N$ -esimo gruppo delle permutazioni, si associa un operatore di  $\mathcal{H}_N$  talché

$$\sigma |\alpha_{i_1}\rangle \dots |\alpha_{i_N}\rangle = |\alpha_{i_{\sigma(1)}}\rangle \dots |\alpha_{i_{\sigma(N)}}\rangle.$$

**Principio di spin e statistica**

Ora, in teoria dei campi, si dimostra la validità del **principio di spin e statistica**, secondo cui gli stati ammissibili in  $\mathcal{H}_N$  per un sistema di particelle identiche di spin intero (bosoni) formano un sottospazio di  $\mathcal{H}_N$  i cui vettori sono completamente simmetrici sotto permutazione, cioè sono mandati in sé da ciascun  $\sigma \in \mathcal{S}_N$ , mentre per un sistema di particelle identiche di spin semi-intero, i vettori ammessi sono quelli completamente antisimmetrici, cioè autovettori di ogni  $\sigma$  all'autovalore  $\varepsilon(\sigma)$ , parità della permutazione (numero di scambi di cui è composto  $\sigma$ ).

**Costruzione dello spazio di Hilbert del sistema**

In quanto segue, vogliamo formalizzare in modo conveniente il principio di spin e statistica. A questo scopo, costruiamo una rappresentazione dell'algebra su due nuovi spazi di Hilbert,  $\mathcal{H}_{\text{bos}}$  per i bosoni e  $\mathcal{H}_{\text{fer}}$  per i fermioni. Vedremo che sarà possibile immergere  $\mathcal{H}_{\text{sym}}$  in  $\mathcal{H}_{\text{bos}}$  e  $\mathcal{H}_{\text{alt}}$  in  $\mathcal{H}_{\text{fer}}$ , in modo da identificare il significato fisico dei vettori dei due nuovi spazi di Hilbert.

Prima di procedere, notiamo che una base di  $\mathcal{H}_{\text{sym}}$  o  $\mathcal{H}_{\text{alt}}$  si ottiene in modo naturale costruendo vettori con le giuste proprietà di simmetria a partire da successioni a un numero finito di termini  $\{n_\alpha\}$  di numeri di occupazione, dove ciascun  $n_\alpha$  è pari al numero di componenti del vettore prodotto tensore in  $\mathcal{H}_F$  eguali a  $|\alpha\rangle$ . Dal momento che vige il principio di spin e statistica, a ogni successione  $\{n_\alpha\}$  corrisponde uno e un solo vettore in  $\mathcal{H}_F$ , ricavato simmetrizzando o antisimmetrizzando un qualsiasi vettore associato a  $\{n_\alpha\}$ . La collezione  $\{|\{n_\alpha\}\rangle\}$  dei vettori simmetrici o alternanti individuati dalle successioni dei numeri di occupazione, forma una base in  $\mathcal{H}_{\text{sym}}$  o  $\mathcal{H}_{\text{alt}}$ . Si noti che per sistemi fermionici la successione dei numeri di occupazione deve essere a valori in  $\{0, 1\}$ , poiché stati caratterizzati da due componenti (del prodotto tensore) eguali non sono antisimmetrici (essendo lasciati in sé dallo scambio di tali componenti).

**Sistemi bosonici**

Per ogni possibile numero quantico  $\alpha$  in  $\mathcal{H}_1$ , consideriamo un ipotetico oscillatore armonico i cui autostati  $|n\rangle_\alpha$  siano individuati da  $n \in \mathbb{N}$ . Definiamo poi l'operatore

$$\hat{n}_\alpha |n\rangle_\alpha \equiv n |n\rangle_\alpha.$$

Siano  $a_\alpha$  e  $a_\alpha^*$  gli operatori di discesa e salita per gli stati  $|n\rangle_\alpha$ , allora

$$\begin{aligned} [a_\alpha, a_\alpha^*] &= 1 \\ a_\alpha |0\rangle_\alpha &= 0 \\ |n\rangle_\alpha &= \frac{1}{\sqrt{n!}} (a_\alpha^*)^n |0\rangle_\alpha \end{aligned}$$

Con le regole di commutazione fissate, abbiamo

$$\hat{n}_\alpha = a_\alpha^* a_\alpha.$$

Chiamiamo  $V_\alpha$  lo spazio generato dalla collezione  $|n\rangle_\alpha$  che diviene una base ortonormale per  $V_\alpha$ . Definiamo poi lo spazio  $\mathcal{H}_{\text{bos}}$  dato da

$$\mathcal{H}_{\text{bos}} \equiv \bigotimes_{\alpha} V_\alpha.$$

Quindi, introduciamo il vettore di vuoto (o stato fondamentale) di  $\mathcal{H}_{\text{bos}}$  ponendo

$$|0\rangle \equiv \bigotimes_{\alpha} |0\rangle_\alpha.$$

Infine, sia l'operatore **numero**

$$\hat{N} = \sum_{\alpha} \hat{n}_{\alpha},$$

per cui

$$\hat{N} |0\rangle = 0.$$

Il sottospazio  $\mathcal{H}'_{\text{bos}}$  di  $\mathcal{H}_{\text{bos}}$  sul quale è ben definito  $\hat{N}$ , cioè sul quale il valor medio di  $\hat{N}$  non è infinito, risulta isomorfo a  $\mathcal{H}_{\text{sym}}$ , come si vede introducendo la corrispondenza

$$|\{n_{\alpha}\}\rangle \leftrightarrow \prod_{\alpha} \frac{1}{\sqrt{n_{\alpha}!}} (a_{\alpha}^*)^{n_{\alpha}} |0\rangle$$

che definisce un operatore unitario tra  $\mathcal{H}'_{\text{bos}}$  e  $\mathcal{H}_{\text{sym}}$ , dal momento che

$$\prod_{\alpha} \frac{1}{\sqrt{n_{\alpha}!}} (a_{\alpha}^*)^{n_{\alpha}} |0\rangle$$

è una base ortonormale di  $\mathcal{H}_{\text{sym}}$ . Come si vede, i vettori di  $\mathcal{H}_{\text{sym}}$  sono simmetrici, grazie alle regole di commutazione

$$\begin{aligned} [a_{\alpha}, a_{\beta}^*] &= \delta_{\alpha\beta}; \\ [a_{\alpha}, a_{\beta}] &= [a_{\alpha}^*, a_{\beta}^*] = 0. \end{aligned}$$

La relazione introdotta consente di interpretare fisicamente i vettori di  $\mathcal{H}'_{\text{bos}}$  identificandoli coi corrispondenti in  $\mathcal{H}_{\text{sym}}$ . Si osservi che  $\mathcal{H}_{\text{bos}}$  differisce da  $\mathcal{H}'_{\text{bos}}$  perché contiene stati a un numero infinito di particelle, cioè che corrispondono a successioni infinite dei numeri di occupazione. Ne viene che, a differenza di  $\mathcal{H}'_{\text{bos}}$ , lo spazio  $\mathcal{H}_{\text{bos}}$  è non separabile.

Come si vede l'operatore numero in  $\mathcal{H}_{\text{bos}}$  è il trasformato dell'operatore numero definito nella sottosezione precedente in  $\mathcal{H}_{\text{F}}$ , essendo

$$\begin{aligned} \hat{N} |\{n_{\alpha}\}\rangle &= \left( \sum_{\alpha} n_{\alpha} \right) |\{n_{\alpha}\}\rangle \\ \hat{N} \prod_{\alpha} \frac{1}{\sqrt{n_{\alpha}!}} (a_{\alpha}^*)^{n_{\alpha}} |0\rangle &= \hat{N} \bigotimes_{\alpha} |n_{\alpha}\rangle_{\alpha} = \sum_{\alpha} \hat{n}_{\alpha} \bigotimes_{\alpha} |n_{\alpha}\rangle_{\alpha} = \\ &= \left( \sum_{\alpha} n_{\alpha} \right) \bigotimes_{\alpha} |n_{\alpha}\rangle_{\alpha} \end{aligned}$$

#### Sistemi fermionici

Operiamo una costruzione analoga per un sistema di fermioni. Stavolta le nostre successioni di occupazione  $\{n_{\alpha}\}$  sono a valori in  $\{0, 1\}$ , per il principio di esclusione di Pauli.

Introduciamo lo spazio bidimensionale  $V_{\alpha}$  caratterizzato dai possibili valori di  $n_{\alpha}$ . Una base di  $V_{\alpha}$  sarà

$$\begin{aligned} |0\rangle_{\alpha} &= \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_{\alpha}; \\ |1\rangle_{\alpha} &= \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_{\alpha}. \end{aligned}$$

Definiamo

$$a_{\alpha} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}_{\alpha}, \quad a_{\alpha}^* = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}_{\alpha},$$

allora

$$\begin{aligned} \{a_{\alpha}, a_{\alpha}^*\} &= a_{\alpha} a_{\alpha}^* + a_{\alpha}^* a_{\alpha} = \mathbb{I}_2, \\ a_{\alpha}^2 &= 0, \quad (a_{\alpha}^*)^2 = 0, \\ a_{\alpha} |0\rangle &= 0, \\ |1\rangle_{\alpha} &= a_{\alpha}^* |0\rangle_{\alpha} \\ \hat{n}_{\alpha} &\equiv a_{\alpha}^* a_{\alpha} \end{aligned}$$

Come prima, definiamo lo spazio degli stati del sistema come

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_{\text{fer}} &= \bigotimes_{\alpha} V_{\alpha} \\ |0\rangle &= \bigotimes_{\alpha} |0\rangle_{\alpha}.\end{aligned}$$

Una corrispondenza analoga a quella del caso dei bosoni tra gli elementi di  $\mathcal{H}_{\text{fer}}$  e quelli di  $\mathcal{H}_{\text{alt}}$  non è più possibile, dal momento che gli operatori  $a_{\alpha}^*$  commutano tra loro, dando perciò origine a stati simmetrici.

Per avere operatori anticommutanti, cominciamo con il definire

$$\eta_i = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}_1 \otimes \dots \otimes \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}_{i-1} \otimes \mathbb{I} \otimes \dots$$

e poniamo

$$\begin{aligned}b_i &= \eta_i a_i = a_i \eta_i \\ b_i^* &= a_i^* \eta_i^* = a_i^* \eta_i = \eta_i a_i^*.\end{aligned}$$

Notiamo che

$$\eta_i^2 = \mathbb{I}, \quad \eta_i^* = \eta_i,$$

e

$$\begin{aligned}\{b_i, b_j^*\} &= \delta_{ij} \\ \{b_i, b_j\} &= \{b_i^*, b_j^*\} = 0.\end{aligned}$$

Detto questo, consideriamo la corrispondenza

$$|\{n_{\alpha} | 1 = n_{\alpha_1} = \dots = n_{\alpha_m}\}\rangle \leftrightarrow b_{\alpha_1}^* \dots b_{\alpha_m}^* |0\rangle,$$

definito  $\mathcal{H}'_{\text{fer}}$  come il sottospazio generato dai vettori del tipo  $b_{\alpha_1}^* \dots b_{\alpha_m}^* |0\rangle$ , concludiamo che  $\mathcal{H}'_{\text{fer}}$  è isomorfo a  $\mathcal{H}_{\text{alt}}$ .

Notiamo che

$$\hat{n}_{\alpha} = b_{\alpha}^* b_{\alpha} = a_{\alpha}^* a_{\alpha}$$

e, posto

$$\hat{N} = \sum_{\alpha} \hat{n}_{\alpha}$$

otteniamo

$$\begin{aligned}\hat{N} |\{n_{\alpha} | 1 = n_{\alpha_1} = \dots = n_{\alpha_m}\}\rangle &= m |\{n_{\alpha} | 1 = n_{\alpha_1} = \dots = n_{\alpha_m}\}\rangle \\ \hat{N} b_{\alpha_1}^* \dots b_{\alpha_m}^* |0\rangle &= \hat{N} |1\rangle_{\alpha_1} \dots |1\rangle_{\alpha_m} = \sum_{\alpha} \hat{n}_{\alpha} |1\rangle_{\alpha_1} \dots |1\rangle_{\alpha_m} = \\ &= m |1\rangle_{\alpha_1} \dots |1\rangle_{\alpha_m}\end{aligned}$$

sicché la definizione di operatore numero è in accordo con quella data in  $\mathcal{H}_{\text{F}}$ .

Nel calcolo delle tracce nell'insieme gran-canonicò è molto più conveniente usare le basi naturali di  $\mathcal{H}_{\text{bos}}$  e  $\mathcal{H}_{\text{fer}}$ , anziché quelle di  $\mathcal{H}_{\text{sym}}$  o  $\mathcal{H}_{\text{alt}}$ .

Le rappresentazioni  $\mathcal{H}_{\text{bos}}$  e  $\mathcal{H}_{\text{fer}}$  si dicono **rappresentazioni di Fock**.

### IV.1.3 Insieme gran-canonicò per sistemi debolmente interagenti

Il formalismo gran-canonicò è molto più semplice da studiare considerando gli spazi di Hilbert per bosoni o fermioni costruiti precedentemente e isomorfi a  $\mathcal{H}_{\text{sym}}$  e  $\mathcal{H}_{\text{alt}}$ , le cui basi sono invece utili per lo studio dell'insieme micro-canonicò.

Per i sistemi debolmente interagenti la hamiltoniana è

$$H = \sum_{i=1}^N H(i) + \text{piccole correzioni}$$

dove  $H(i)$  dipende solo dalle variabili della particella  $i$ -esima. Trascurando le piccole correzioni che garantiscono la termalizzazione, ma che non influiscono nel limite termodinamico, possiamo diagonalizzare  $H$ , diagonalizzando ciascuna  $H(i)$ . Se il sistema è formato da particelle identiche,  $H$  deve essere invariante sotto scambio, perciò le  $H(i)$  sono tutte eguali in forma (cambiano solo le variabili che vi compaiono).

In  $\mathcal{H}_1$ , allora, sia data la base degli autostati della hamiltoniana  $H(1)$  di singola particella, cioè, consentendo ripetizioni nei valori di  $E_\alpha$ , valga

$$H(1)|\alpha\rangle = E_\alpha|\alpha\rangle.$$

Nella nostra rappresentazione, allora

$$H = \sum_\alpha E_\alpha \hat{n}_\alpha,$$

infatti,

$$H|\{n_\alpha\}\rangle = \left( \sum_\alpha n_\alpha E_\alpha \right) |\{n_\alpha\}\rangle$$

$$\sum_\alpha E_\alpha \hat{n}_\alpha \bigotimes_\alpha |n_\alpha\rangle_\alpha = \sum_\alpha E_\alpha n_\alpha \bigotimes_\alpha |n_\alpha\rangle_\alpha = \left( \sum_\alpha E_\alpha n_\alpha \right) \bigotimes_\alpha |n_\alpha\rangle_\alpha$$

Calcolo della  
funzione di  
granpartizione

Si tratta allora di calcolare

$$\mathcal{Q}(V, T, z) = \text{Tr} \left( z^{\hat{N}} e^{-H/kT} \right)$$

ricordando che  $\hat{N} = \sum_\alpha \hat{n}_\alpha$ .

Calcoliamo tale traccia usando come base ortonormale  $\bigotimes_\alpha |n_\alpha\rangle_\alpha$ . Notiamo che

$$\begin{aligned} \text{Tr}_{\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2} A_1 \otimes A_2 &= \sum_{i,j} \langle j | \langle i | A_1 \otimes A_2 | i \rangle | j \rangle = \\ &= \sum_i \sum_j \langle j | A_2 | j \rangle \langle i | A_1 | i \rangle = \sum_i \langle i | A_1 | i \rangle \sum_j \langle j | A_2 | j \rangle = \\ &= \left( \text{Tr}_{\mathcal{H}_1} A_1 \right) \left( \text{Tr}_{\mathcal{H}_2} A_2 \right) = \prod_i \text{Tr}_{\mathcal{H}_i} A_i \end{aligned}$$

Ora,

$$z^{\hat{N}} e^{-H/kT} = \bigotimes_\alpha z^{\hat{n}_\alpha} e^{-E_\alpha \hat{n}_\alpha / kT},$$

visto che, come abbiamo dimostrato,

$$\begin{aligned} \hat{N} \bigotimes_\alpha |n_\alpha\rangle_\alpha &= \left( \sum_\alpha n_\alpha \right) \bigotimes_\alpha |n_\alpha\rangle_\alpha, \\ H \bigotimes_\alpha |n_\alpha\rangle_\alpha &= \left( \sum_\alpha E_\alpha n_\alpha \right) \bigotimes_\alpha |n_\alpha\rangle_\alpha, \end{aligned}$$

perciò

$$\begin{aligned} z^{\hat{N}} e^{-H/kT} \bigotimes_\alpha |n_\alpha\rangle_\alpha &= z^{\sum n_\alpha} e^{-\sum n_\alpha E_\alpha / kT} \bigotimes_\alpha |n_\alpha\rangle_\alpha = \bigotimes_\alpha z^{n_\alpha} e^{-n_\alpha E_\alpha / kT} |n_\alpha\rangle_\alpha = \\ &= \bigotimes_\alpha z^{\hat{n}_\alpha} e^{-\hat{n}_\alpha E_\alpha / kT} \bigotimes_\alpha |n_\alpha\rangle_\alpha. \end{aligned}$$

Infine,

$$\begin{aligned} \mathcal{Q}(V, T, z) &= \prod_\alpha \text{Tr}_{V_\alpha} \left( z^{\hat{n}_\alpha} e^{-E_\alpha \hat{n}_\alpha / kT} \right) = \prod_\alpha \sum_n \langle n |_\alpha z^{\hat{n}_\alpha} e^{-E_\alpha \hat{n}_\alpha / kT} | n \rangle_\alpha = \\ &= \prod_\alpha \sum_n z^n e^{-E_\alpha n / kT} \end{aligned}$$

Granpotenziale

Per un sistema di bosoni la somma su  $n$  corre su  $\mathbb{N}$ , per un sistema di fermioni la somma

corre su  $\{0, 1\}$ , perciò, per i bosoni

$$\mathcal{Q}(V, T, z) = \prod_{\alpha} \sum_{n=0}^{\infty} z^n e^{-E_{\alpha} n/kT} = \prod_{\alpha} \sum_{n=0}^{\infty} \left( z e^{-E_{\alpha}/kT} \right)^n = \prod_{\alpha} \frac{1}{1 - z e^{-E_{\alpha}/kT}},$$

per i fermioni

$$\mathcal{Q}(V, T, z) = \prod_{\alpha} \left( 1 + z e^{-E_{\alpha}/kT} \right).$$

Notiamo che per i bosoni deve essere

$$z e^{-E_0/kT} < 1$$

dove  $E_0$  è l'autovalore più basso di  $H(1)$ , posto  $E_0 = 0$ , abbiamo  $z < 1$ , da cui  $\mu < 0$ .

Per il granpotenziale del sistema ricaviamo

$$\frac{\Omega(z, T, V)}{kT} = -\log \mathcal{Q}(V, T, z) = \pm \sum_{\alpha} \log \left( 1 \mp z e^{-E_{\alpha}/kT} \right)$$

dove il primo segno riguarda i bosoni e il secondo i fermioni.

**Statistiche di Bose-Einstein e Fermi-Dirac**

Si voglia calcolare l'occupazione media dello stato  $|\alpha\rangle$ . Si tratta di determinare il valor medio di  $\hat{n}_{\alpha}$ . Cioè

$$\langle n_{\alpha} \rangle = \frac{\text{Tr}(\hat{n}_{\alpha} \rho^{\mathcal{G}})}{\mathcal{Q}(V, T, z)}.$$

Determiniamo il numeratore,

$$\begin{aligned} \text{Tr}(\hat{n}_{\alpha} \rho^{\mathcal{G}}) &= \left( \prod_{\beta \neq \alpha} \sum_n \langle n |_{\beta} z^{\hat{n}_{\beta}} e^{-E_{\beta} \hat{n}_{\beta}/kT} | n \rangle_{\beta} \right) \left( \sum_n \langle n |_{\alpha} \hat{n}_{\alpha} z^{\hat{n}_{\alpha}} e^{-E_{\alpha} \hat{n}_{\alpha}/kT} | n \rangle_{\alpha} \right) = \\ &= \left( \prod_{\beta \neq \alpha} \sum_n z^{n_{\beta}} e^{-E_{\beta} n_{\beta}/kT} \right) \left( \sum_n \langle n |_{\alpha} n z^n e^{-E_{\alpha} n/kT} | n \rangle_{\alpha} \right) = -kT \frac{\partial}{\partial E_{\alpha}} \mathcal{Q}(V, T, z) = \\ &= \frac{\partial}{\partial E_{\alpha}} \Omega(V, T, z) \end{aligned}$$

Infine,

$$\langle n_{\alpha} \rangle = -kT \frac{1}{\mathcal{Q}(V, T, z)} \frac{\partial}{\partial E_{\alpha}} \mathcal{Q}(V, T, z) = \frac{\partial}{\partial E_{\alpha}} \Omega(V, T, z)$$

Dunque,

$$\begin{aligned} \langle n_{\alpha} \rangle &= \pm kT \sum_{\beta} \frac{\partial}{\partial E_{\alpha}} \log \left( 1 \mp z e^{-E_{\beta}/kT} \right) = \frac{1}{1 \mp z e^{-E_{\alpha}/kT}} = \frac{1}{z^{-1} e^{E_{\alpha}/kT} \mp 1} = \\ &= \frac{1}{e^{(E_{\alpha} - \mu)/kT} \mp 1} \end{aligned}$$

il primo segno individua la **statistica di Bose-Einstein**, il secondo segno, la **Fermi-Dirac**.

Entrambe le statistiche, che individuano l'occupazione media di uno stato, possono essere determinate anche nel formalismo dell'insieme microcanonico.

Abbiamo determinato le statistiche quantistiche: la Bose-Einstein e la Fermi-Dirac. Esse individuano l'occupazione media nello spazio degli stati quantistici di singola particella. Per poterle confrontare con il risultato classico, ci occorre determinare la densità media di particelle nello spazio delle fasi di singola particella, che è l'analogo classico delle statistiche quantistiche: quello che otterremo è la statistica di Boltzmann.

**Statistica di Boltzmann**

Un conto analogo nel caso classico, reca alla statistica di Boltzmann. Sia ancora

$$H = \sum_i H(i) + \text{piccole correzioni},$$

con le  $H(i)$  tutte uguali in forma a  $H(1)$ .

Nel formalismo grancanonico classico,

$$\begin{aligned}\mathcal{Q}(V, T, z) &= \sum_n z^n Q_n(V, T) = \sum_n z^n \int \frac{1}{n!} \prod_{i=1}^n \frac{d^3 \mathbf{p}_i d^3 \mathbf{q}_i}{h^3} e^{-H(i)/kT} = \\ &= \sum_n \frac{z^n}{n!} \left( \int \frac{d^3 \mathbf{p} d^3 \mathbf{q}}{h^3} e^{-H(1)/kT} \right)^n = \exp \left( z \int \frac{d^3 \mathbf{p} d^3 \mathbf{q}}{h^3} e^{-H(1)/kT} \right)\end{aligned}$$

Il valor medio del numero di particelle vale

$$\begin{aligned}\langle N \rangle &= kT \frac{\partial}{\partial \mu} \log \mathcal{Q}(V, T, \mu) = kT \int \frac{d^3 \mathbf{p} d^3 \mathbf{q}}{h^3} e^{-H(1)/kT} \frac{\partial}{\partial \mu} e^{\mu/kT} = \\ &= z \int \frac{d^3 \mathbf{p} d^3 \mathbf{q}}{h^3} e^{-H(1)/kT} = \int dN(\mathbf{p}, \mathbf{q})\end{aligned}$$

sicché, l'occupazione media dello stato classico di singola particella  $(\mathbf{p}, \mathbf{q})$  è

$$dN(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = z e^{-H(1)/kT} \frac{d^3 \mathbf{p} d^3 \mathbf{q}}{h^3}$$

che si dice **statistica di Boltzmann**.

**Limite classico** Come si vede, le statistiche di Bose e Fermi si riducono alla statistica di Boltzmann per  $z \rightarrow 0$ ,

$$n_\alpha \equiv \langle n_\alpha \rangle = \frac{z}{e^{E_\alpha/kT} \pm z} \underset{z \rightarrow 0}{\approx} z e^{-E_\alpha/kT}.$$

#### IV.1.4 Gas di Bose e gas di Fermi

**Densità degli stati**

Nel caso di un gas debolmente interagente non relativistico,

$$H(1) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m}.$$

Poiché  $H$  commuta con l'impulso, una base di  $\mathcal{H}_1$  è data dagli autostati dell'impulso e di altre osservabili che con l'impulso formano un set completo (per esempio, lo spin),

$$|\alpha\rangle = |\text{impulso, spin, altri no. quantici}\rangle.$$

Per una particella in una scatola di lato  $L$ , l'impulso lungo un lato è tale che, per ogni intero  $n \geq 1$

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{2L}{n} \implies p = n \frac{\pi \hbar}{L},$$

sicché, per ogni tripletta  $\mathbf{n} \in \mathbb{N}^3$  di numeri positivi, otteniamo un autovalore dell'impulso

$$\mathbf{p}_\mathbf{n} = \frac{\pi \hbar}{L} \mathbf{n}$$

Sia  $|\mathbf{n}\rangle$  l'autostato di  $\mathbf{p}$  all'autovalore  $\mathbf{p}_\mathbf{n}$ , cioè

$$\mathbf{p} |\mathbf{n}\rangle = \mathbf{p}_\mathbf{n} |\mathbf{n}\rangle = \frac{\pi \hbar}{L} \mathbf{n} |\mathbf{n}\rangle$$

allora

$$H(1) |\mathbf{n}\rangle = \frac{\mathbf{p}_\mathbf{n}^2}{2m} |\mathbf{n}\rangle = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} |\mathbf{n}|^2 |\mathbf{n}\rangle.$$

La somma su  $|\alpha\rangle \equiv |\mathbf{n}, \sigma\rangle$  è una somma sulle componenti  $n_1, n_2$  e  $n_3$  di  $\mathbf{n}$ , oltre che una somma sugli altri numeri quantici  $\sigma$ . Passando al limite di volume infinito,  $L \rightarrow \infty$ , gli autovalori  $\mathbf{p}_\mathbf{n}$  si infittiscono e possiamo confondere la somma con un integrale

$$\sum_{\substack{\mathbf{n} \in \mathbb{N}^3 \\ n_i \geq 1}} \sum_{\sigma} \mapsto \int_{n_i \geq 0} d^3 \mathbf{n} \sum_{\sigma}$$

d'altra parte, passando all'autovalore dell'impulso nella variabile di integrazione

$$d^3\mathbf{n} = \left(\frac{L}{\pi\hbar}\right)^3 d^3\mathbf{p}.$$

Poiché nell'integrale in  $\mathbf{p}$  compare una funzione pari, anziché integrare su  $p_i \geq 0$ , possiamo integrare sull'intero spazio degli impulsi e dividere il risultato per 8. Dunque,

$$\sum_{\substack{\mathbf{n} \in \mathbb{N}^3 \\ n_i \geq 1}} \sum_{\sigma} \mapsto V \int \frac{d^3\mathbf{p}}{h^3} \sum_{\sigma} = \int \frac{d^3\mathbf{q} d^3\mathbf{p}}{h^3} \sum_{\sigma}$$

Se la hamiltoniana non dipende dalle osservabili che completano l'impulso a un insieme completo, abbiamo che la somma su  $\sigma$  nel calcolo della funzione di granpartizione reca solo un fattore  $g$ , numero degli indici  $\sigma$  che compaiono nella somma, perciò

$$\sum_{\substack{\mathbf{n} \in \mathbb{N}^3 \\ n_i \geq 1}} \sum_{\sigma} \mapsto g \int \frac{d^3\mathbf{q} d^3\mathbf{p}}{h^3},$$

Ad esempio, se un set completo è dato da impulso e spin lungo una data direzione, per particelle di spin  $s$ , abbiamo  $g = 2s + 1$ .

**Gas non relativistico**

Se denotiamo

$$E(p) = \frac{p^2}{2m},$$

abbiamo, per un gas non relativistico,

$$\Omega(V, T, \mu) = \mp kT \frac{gV}{h^3} \int d^3\mathbf{p} \log \left[ 1 \pm \exp\left(\frac{\mu - E(|\mathbf{p}|)}{kT}\right) \right]$$

dove, d'ora in poi, il primo segno compete ai fermioni e il secondo ai bosoni. Passando a coordinate sferiche

$$d^3\mathbf{p} = 4\pi p^2 dp = 4\pi\sqrt{2}m^{3/2}\sqrt{E} dE$$

sicché

$$\Omega(V, T, \mu) = \mp kT \frac{4\pi\sqrt{2}m^{3/2}gV}{h^3} \int_0^{+\infty} dE \sqrt{E} \log \left[ 1 \pm \exp\left(\frac{\mu - E}{kT}\right) \right]$$

integrando per parti,  $E^{1/2} = 2/3DE^{3/2}$ , otteniamo

$$\Omega(V, T, \mu) = -\frac{2m^{3/2}gV}{3\sqrt{2}\pi^2\hbar^3} \int_0^{+\infty} dE \frac{E^{3/2}}{e^{E/kT} e^{-\mu/kT} \pm 1}.$$

L'altra equazione che dobbiamo considerare è

$$\begin{aligned} N &= -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\right)_{T,V} = \pm kT \frac{4\pi\sqrt{2}m^{3/2}gV}{h^3} \frac{\partial}{\partial\mu} \int_0^{+\infty} dE \sqrt{E} \log \left[ 1 \pm \exp\left(\frac{\mu - E}{kT}\right) \right] = \\ &= \frac{4\pi\sqrt{2}m^{3/2}gV}{h^3} \int_0^{+\infty} dE \sqrt{E} \exp\left(\frac{\mu - E}{kT}\right) \left[ 1 \pm \exp\left(\frac{\mu - E}{kT}\right) \right]^{-1} = \\ &= \frac{m^{3/2}gV}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3} \int_0^{+\infty} dE \frac{E^{1/2}}{e^{E/kT} e^{-\mu/kT} \pm 1} \end{aligned}$$

Ricapitolando

$$\left\{ \begin{array}{l} \Omega(V, T, \mu) = -\frac{2m^{3/2}gV}{3\sqrt{2}\pi^2\hbar^3} \int_0^{+\infty} dE \frac{E^{3/2}}{e^{E/kT} e^{-\mu/kT} \pm 1} \\ N = \frac{m^{3/2}gV}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3} \int_0^{+\infty} dE \frac{E^{1/2}}{e^{E/kT} e^{-\mu/kT} \pm 1} \end{array} \right.,$$

perciò, posto

$$N = \int_0^{+\infty} dN_E,$$

abbiamo

$$dN_E = \frac{m^{3/2} g V}{\sqrt{2\pi^2 \hbar^3}} \frac{E^{1/2}}{e^{E/kT} e^{-\mu/kT} \pm 1}$$

$$pV = -\Omega(V, T, \mu) = \frac{2}{3} \int_0^{+\infty} dN_E E = \frac{2}{3} U,$$

cioè

$$pV = \frac{2}{3} U.$$

Cambiamo ancora variabile ponendo

$$y \equiv \frac{E}{kT},$$

allora

$$\left\{ \begin{array}{l} \Omega(V, T, \mu) = -\frac{2}{3} \frac{m^{3/2} (kT)^{5/2} g V}{\sqrt{2\pi^2 \hbar^3}} \int_0^{+\infty} dy \frac{y^{3/2}}{e^{y} e^{-\mu/kT} \pm 1} \\ N = \frac{m^{3/2} (kT)^{3/2} g V}{\sqrt{2\pi^2 \hbar^3}} \int_0^{+\infty} dy \frac{y^{1/2}}{e^{y} e^{-\mu/kT} \pm 1} \end{array} \right. ,$$

ricordando la definizione della **lunghezza d'onda termica**, abbiamo

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

perciò

$$\frac{m^{3/2} (kT)^{3/2}}{\sqrt{2\pi^2 \hbar^3}} = \frac{1}{\sqrt{2\pi^2}} \left( \frac{\sqrt{2\pi} \sqrt{2\pi m k T}}{h} \right)^3 = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\lambda^3},$$

sicché

$$\left\{ \begin{array}{l} \Omega(V, T, \mu) = -\frac{2}{3} kT \frac{2g}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{V}{\lambda^3} \right) \int_0^{+\infty} dy \frac{y^{3/2}}{e^{y} e^{-\mu/kT} \pm 1} \\ N = \frac{2g}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{V}{\lambda^3} \right) \int_0^{+\infty} dy \frac{y^{1/2}}{e^{y} e^{-\mu/kT} \pm 1} \end{array} \right. .$$

Ricaviamo

$$\Omega(V, T, \mu) = VT^{5/2} f\left(\frac{\mu}{T}\right),$$

dunque  $\Omega$  è una funzione omogenea di grado 5/2 nelle variabili  $T$  e  $\mu$ , i.e.

$$\Omega(V, \lambda T, \lambda \mu) = \lambda^{5/2} \Omega(V, T, \mu).$$

**Isoentropiche** Dal momento che

$$\frac{S}{V} = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{V, \mu}$$

$$\frac{N}{V} = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{V, T}$$

abbiamo che l'entropia specifica e la densità numerica sono funzioni di grado 3/2 in  $T$  e  $\mu$ . Ne deriva che  $S/N$  è omogenea di grado di zero in  $T$  e  $\mu$ , quindi

$$S = Ng \left( \frac{\mu}{T} \right).$$

In una isoentropica (adiabatica reversibile),  $\mu/T$  è costante. Poiché

$$\frac{N}{V} = T^{3/2} \tilde{g} \left( \frac{\mu}{T} \right)$$

in una isoentropica  $VT^{3/2}$  è costante. Infine, visto che

$$p = T^{5/2} f\left(\frac{\mu}{T}\right),$$

in una isoentropica  $pV^{5/3}$  è costante e ritroviamo l'indice adiabatico  $\gamma = 5/3$ .

**Limite classico** Abbiamo detto che il limite classico si ottiene per  $z \rightarrow 0$ . Consideriamo allora la situazione fisica in cui  $z \ll 1$ . Le statistiche quantistiche divengono

$$\frac{1}{z^{-1}e^y \pm 1} = \frac{z}{e^y \pm z} = \frac{ze^{-y}}{1 \pm ze^{-y}} \approx ze^{-y} (1 \mp ze^{-y}),$$

allora

$$N \approx \frac{2g}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{V}{\lambda^3}\right) \int_0^{+\infty} dy y^{1/2} ze^{-y} (1 \mp ze^{-y})$$

il termine dominante, che è eguale per le due statistiche, reca

$$\frac{N}{V} \lambda^3 \approx \frac{2g}{\sqrt{\pi}} z \int_0^{+\infty} dy y^{1/2} e^{-y} = gz = ge^{\mu/kT}.$$

Ne segue che  $z \ll 1$  se e solo se

$$\left(\frac{N}{V}\right)^{1/3} \lambda \equiv \frac{\lambda}{\ell} \ll 1$$

cioè se la lunghezza d'onda termica è molto più piccola della distanza media tra le molecole che diviene pure la condizione di classicità del sistema.

Sempre in queste condizioni,

$$\Omega \approx -\frac{2}{3}kT \frac{2g}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{V}{\lambda^3}\right) \int_0^{+\infty} dy y^{3/2} e^{-y} (1 \mp ze^{-y}),$$

visto che

$$\begin{aligned} \int_0^{+\infty} dy y^{3/2} e^{-y} &= \frac{3}{4}\sqrt{\pi} \\ \int_0^{+\infty} dy y^{3/2} e^{-2y} &= \frac{3}{4} \frac{\sqrt{\pi}}{2^{5/2}} \end{aligned}$$

concludiamo

$$\begin{aligned} \Omega &\approx -\frac{2}{3}kT \frac{2g}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{V}{\lambda^3}\right) z \frac{3}{4}\sqrt{\pi} \left(1 \mp \frac{z}{2^{5/2}}\right) = \\ &= -kTg \left(\frac{V}{\lambda^3}\right) z \left(1 \mp \frac{z}{4\sqrt{2}}\right) \\ N &\approx g \left(\frac{V}{\lambda^3}\right) z \left(1 \mp \frac{z}{2\sqrt{2}}\right) \end{aligned}$$

sicché

$$pV = -\Omega \approx NkT \left(1 \pm \frac{1}{4\sqrt{2}} \frac{N}{V} \frac{\lambda^3}{g}\right)$$

da cui

$$\frac{pV}{NkT} \approx 1 \pm \frac{1}{4\sqrt{2}} \frac{\lambda^3}{g} \left(\frac{N}{V}\right)$$

di modo che

$$\pm \frac{1}{4\sqrt{2}} \frac{\lambda^3}{g}$$

rappresenta la prima correzione quantistica del viriale. Come suggerisce l'analisi del principio di Pauli, a parità di volume e temperatura, i fermioni esercitano una pressione maggiore sulle pareti.

## IV.1.5 Gas di Fermi

Come abbiamo dimostrato, per un gas di Fermi,

$$\begin{aligned}\Omega(V, T, \mu) &= -kT \frac{gV}{\lambda^3} \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \int_0^{+\infty} dy \frac{zy^{3/2}}{e^y + z} \equiv -kT \frac{gV}{\lambda^3} f_{5/2}(z) \\ N &= \frac{gV}{\lambda^3} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{+\infty} dy \frac{zy^{1/2}}{e^y + z} \equiv \frac{gV}{\lambda^3} f_{3/2}(z)\end{aligned}$$

avendo introdotto le funzioni  $f_{5/2}$  e  $f_{3/2}$ .

**Sviluppo  $z \ll 1$**  Notiamo che negli integrali che definiscono  $f_{a/2+1}$  ( $a = 1, a = 3$ ) compare

$$e^{-y} y^{a/2} \frac{1}{1 + ze^{-y}} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-y} y^{a/2} (-ze^{-y})^n$$

che è una serie di funzioni a  $z$  fissata per  $y \in \mathbb{R}^+$ . Ora, la serie converge totalmente se  $z < 1$ , infatti

$$\sum_{n=0}^{\infty} \sup_{y \in \mathbb{R}^+} |e^{-y} y^{a/2} (-ze^{-y})^n| \leq M \sum_{n=0}^{\infty} \sup_{y \in \mathbb{R}^+} |ze^{-y}|^n \leq M \sum_{n=0}^{\infty} |z|^n < \infty,$$

dove

$$M \equiv \sup_{y \in \mathbb{R}^+} |e^{-y} y^{a/2}|,$$

perciò, si ha convergenza totale se  $z < 1$ . Visto che si ha convergenza totale, si ha convergenza uniforme e si possono scambiare il segno di serie e quello di integrale, dunque,

$$f_{a/2+1}(z) = C_a z \int_0^{+\infty} dy \frac{e^{-y} y^{a/2}}{1 + ze^{-y}} = C_a z \sum_{n=0}^{\infty} (-z)^n \int_0^{+\infty} dy y^{a/2} e^{-(n+1)y},$$

cambiando variabile,  $(n+1)y \equiv t$ ,

$$\begin{aligned}f_{a/2+1}(z) &= C_a z \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-z)^n}{(n+1)^{a/2+1}} \int_0^{+\infty} dt t^{a/2} e^{-t} = \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{z^{n+1}}{(n+1)^{a/2+1}} = \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{z^n}{n^{a/2+1}}.\end{aligned}$$

Notiamo pure che, sempre per  $z < 1$ ,

$$f_{a/2}(z) = \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{z^n}{n^{a/2}} = z \frac{\partial}{\partial z} f_{a/2+1}(z).$$

Tale relazione vale in realtà per ogni  $z$ :

$$\begin{aligned}z \frac{\partial}{\partial z} (f_{a/2+1}(z)) &= C_a z \int_0^{+\infty} dy \frac{y^{a/2}}{e^y + z} \left(1 - \frac{z}{e^y + z}\right) = \\ &= C_a z \int_0^{+\infty} dy \frac{y^{a/2} e^y}{(e^y + z)^2} = -C_a z \int_0^{+\infty} dy y^{a/2} D \frac{1}{e^y + z} = \\ &= \frac{a}{2} C_a z \int_0^{+\infty} dy \frac{y^{a/2-1}}{e^y + z} = f_{a/2}(z).\end{aligned}$$

**Andamento di  $f_{3/2}$**  La relazione

$$N = \frac{gV}{\lambda^3} f_{3/2}(z)$$

deve essere invertita di modo che si possa sostituire  $z(N)$  nell'equazione per il granpotenziale. Affinché questo sia possibile,  $f_{3/2}(z)$  deve essere monotona e deve avere immagine in  $[0, +\infty[$ . Poiché  $f_{3/2}(0) = 0$ , si tratta di mostrare che  $f'_{3/2}(z) > 0$  e che  $f_{3/2}(z) \rightarrow +\infty$ , per  $z \rightarrow +\infty$ . Abbiamo

$$f_{3/2}(z) = \frac{2z}{\sqrt{\pi}} \int_0^{+\infty} dy \frac{y^{1/2}}{e^y + z}$$

Ora, l'integranda è maggiorata, per ogni  $z$ , da  $\sqrt{y}e^{-y}$ , mentre la derivata sotto segno è maggiorata da  $\sqrt{y}e^{-2y}$ , visto che entrambe le funzioni sono sommabili sul dominio di integrazione, concludiamo

$$\begin{aligned} f'_{3/2}(z) &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{+\infty} dy \frac{y^{1/2}}{e^y + z} - \frac{2z}{\sqrt{\pi}} \int_0^{+\infty} dy \frac{y^{1/2}}{(e^y + z)^2} = \\ &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{+\infty} dy y^{1/2} \frac{e^y + z - z}{(e^y + z)^2} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{+\infty} dy y^{1/2} \frac{e^y}{(e^y + z)^2} > 0. \end{aligned}$$

**Sviluppo  $z \gg 1$**  Per seguire uno sviluppo per  $z \gg 1$ , eseguiamo il seguente cambio di variabile,  $y = x \log z$

$$\int_0^{+\infty} dy \frac{y^{a/2}}{e^{y-\log z} + 1} = (\log z)^{a/2+1} \int_0^{+\infty} dx \frac{x^{a/2}}{e^{(x-1)\log z} + 1}$$

Occupiamoci dell'integrale,

$$\int_0^{+\infty} dx \frac{x^{a/2}}{ze^{x-1} + 1} = \int_0^1 dx \frac{x^{a/2}}{e^{(x-1)\log z} + 1} + \int_1^{+\infty} dx \frac{x^{a/2}}{e^{(x-1)\log z} + 1}.$$

Vediamo il primo addendo. Si ha  $x-1 < 1$  quasi ovunque, sicché, il limite sotto segno è  $x^{a/2}$  quasi ovunque, inoltre, poiché

$$e^{(x-1)\log z} + 1 \geq 1,$$

per il teorema della convergenza dominata, abbiamo

$$\lim_{z \rightarrow +\infty} \int_0^1 dx \frac{x^{a/2}}{e^{(x-1)\log z} + 1} = \frac{2}{a+2}.$$

Passiamo al secondo addendo. Ora, il limite sotto segno è nullo, d'altra parte, per  $z > 1$ ,

$$\frac{x^{a/2}}{ze^{x-1} + 1} \leq \frac{x^{a/2}}{ze^{x-1}} \leq \frac{x^{a/2}}{e^{x-1}}$$

che è sommabile, infine

$$\lim_{z \rightarrow +\infty} \int_1^{+\infty} dx \frac{x^{a/2}}{ze^{x-1} + 1} = \frac{2}{a+2}.$$

Ne abbiamo

$$f_{3/2}(z) \underset{z \rightarrow \infty}{\approx} \frac{4}{3\sqrt{\pi}} (\log z)^{3/2},$$

da cui  $f_{3/2}(z)$  diverge come volevamo, e

$$f_{5/2}(z) \underset{z \rightarrow \infty}{\approx} \frac{8}{15\sqrt{\pi}} (\log z)^{5/2},$$

In queste condizioni, che si realizzano ad esempio per  $T = 0$ ,

$$\begin{aligned} \Omega &= -kTg \frac{V}{\lambda^3} \frac{8}{15\sqrt{\pi}} (\log z)^{5/2} \\ N &= g \frac{V}{\lambda^3} \frac{4}{3\sqrt{\pi}} (\log z)^{3/2} \end{aligned}$$

Ne abbiamo

$$\begin{aligned} \log z &= \left( \frac{3\sqrt{\pi} N \lambda^3}{4 V g} \right)^{2/3} \equiv \frac{\mu_F}{kT} \\ \mu_F &= \frac{h^2}{2\pi m kT} kT \left( \frac{3\sqrt{\pi} N}{4g V} \right)^{2/3} = \frac{h^2}{2m} \left( \frac{6\pi^2 N}{g V} \right)^{2/3} \end{aligned}$$

$\mu_F$  si dice **potenziale chimico di Fermi**, e rappresenta il potenziale chimico del sistema a  $T = 0$ . L'equazione di stato vale

$$p = -\frac{\Omega}{V} = kT \frac{g}{\lambda^3} \frac{8}{15\sqrt{\pi}} (\log z)^{5/2} = \frac{2}{5} \frac{N}{V} kT \frac{gV}{\lambda^3 N} \frac{4}{3\sqrt{\pi}} (\log z)^{5/2} =$$

$$= \frac{2}{5} \frac{N}{V} kT \log z = \frac{2}{5} \frac{N}{V} \mu_F = \frac{1}{5} \left( \frac{6\pi^2}{g} \right)^{2/3} \frac{\hbar^2}{m} \left( \frac{N}{V} \right)^{5/3}.$$

**Interpretazione  
fisica**

Il gas di Fermi degenerare, cioè a  $T = 0$ , corrisponde alla situazione di energia minima. Tutti i livelli più bassi sono occupati in modo massimale. Ne viene che gli addendi della somma sugli stati  $\mathbf{n}$  e su  $\sigma$  portano contributo uno finché non si sono utilizzate tutte le particelle. Passando al limite di livelli continui, si ottiene

$$N = \int_0^{p_F} dN_p = \int_0^{p_F} \frac{gV}{2\pi^2 \hbar^3} p^2 dp,$$

allora, l'impulso e l'energia dell'ultimo livello occupato valgono

$$\begin{aligned} \frac{gV}{6\pi^2 \hbar^3} p_F^3 &= N \implies p_F = \left( \frac{6\pi^2}{g} \right)^{1/3} \hbar \left( \frac{N}{V} \right)^{1/3} \\ E_F &= \frac{p_F^2}{2m} = \left( \frac{6\pi^2}{g} \right)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{N}{V} \right)^{2/3} = \mu_F. \end{aligned}$$

Il fatto che  $E_F = \mu_F$  è ragionevole, infatti, il potenziale chimico coincide con l'energia da dare a un elettrone per aggiungerlo al sistema e, nelle condizioni dette, tale energia è proprio  $E_F$ . Notiamo che

$$pV = \frac{2}{3} U \implies U = \frac{3}{5} \left( \frac{6\pi^2}{g} \right)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m} N \left( \frac{N}{V} \right)^{2/3}$$

A basse temperature,  $kT \ll E_F$ , l'energia di agitazione termica,  $kT$ , è così bassa che solo gli elettroni in prossimità del livello di Fermi possono muoversi, gli altri essendo bloccati dal principio di esclusione, coerentemente con quanto detto la Fermi-Dirac approssima la funzione caratteristica dell'intervallo  $[0, E_F]$ . Questo suggerisce pure che il potenziale chimico a basse temperature coincida approssimativamente con  $\mu_F$ .

**Basse  
temperature**

Vogliamo riprodurre formalmente quanto detto sopra. Sia  $T_F$ , **temperatura di Fermi**, tale che  $kT_F = E_F$ . Siamo allora interessati a considerare temperature piccole rispetto alla temperatura di Fermi.

In generale, si tratterà di calcolare

$$I = \int_0^{+\infty} dE \frac{f(E)}{e^{(E-\mu)/kT} + 1}.$$

Poniamo  $x = (E - \mu)/kT$ , abbiamo

$$\begin{aligned} I &= kT \int_{-\mu/kT}^{+\infty} dx \frac{f(\mu + kTx)}{e^x + 1} = kT \int_0^{\mu/kT} dx \frac{f(\mu - kTx)}{e^{-x} + 1} + kT \int_0^{+\infty} dx \frac{f(\mu + kTx)}{e^x + 1} = \\ &= kT \int_0^{\mu/kT} dx f(\mu - kTx) - kT \int_0^{\mu/kT} dx \frac{f(\mu - kTx)}{e^x + 1} + kT \int_0^{+\infty} dx \frac{f(\mu + kTx)}{e^x + 1} \end{aligned}$$

Cambiamo variabile nel primo addendo, ponendo  $y \equiv \mu - kTx$ , abbiamo

$$\int_0^{\mu} dy f(y).$$

Nel secondo addendo, visto che  $\mu \approx \mu_F = kT_0$ , l'estremo di integrazione va a  $+\infty$ . Poiché l'errore nel sostituire  $\mu/kT$  con infinito è ordine  $e^{-\mu/kT} \approx e^{-T_0/T}$  esso non incide su nessun coefficiente dello sviluppo in serie di potenze di  $T_0/T$ , perciò il secondo e il terzo addendo divengono, nello sviluppo fino all'ordine tre,

$$2(kT)^2 \int_0^{+\infty} dx \frac{f'(\mu)x}{e^x + 1} + \frac{(kT)^4}{3} \int_0^{+\infty} dx \frac{f'''(\mu)x^3}{e^x + 1},$$

infine,

$$\begin{aligned} I &= \int_0^{\mu} dx f(x) + 2(kT)^2 f'(\mu) \int_0^{+\infty} dx \frac{x}{e^x + 1} + \frac{1}{3} (kT)^4 f'''(\mu) \int_0^{+\infty} dx \frac{x^3}{e^x + 1} + \dots = \\ &= \int_0^{\mu} dx f(x) + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 f'(\mu) + \frac{7\pi^4}{360} (kT)^4 f'''(\mu) + \dots \end{aligned}$$

dove il primo termine riproduce il risultato per  $T = 0$  discusso sopra.

Abbiamo

$$\begin{aligned}\Omega &= -\frac{1}{(kT)^{3/2}} \frac{gV}{\lambda^3} \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \int_0^{+\infty} dE \frac{E^{3/2}}{e^{E/kT} e^{-\mu/kT} + 1}, \\ N &= \frac{1}{(kT)^{3/2}} \frac{gV}{\lambda^3} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{+\infty} dE \frac{E^{1/2}}{e^{E/kT} e^{-\mu/kT} + 1},\end{aligned}$$

Usando gli sviluppi di sopra, se  $\Omega_0(V, \mu) \equiv \Omega(V, T = 0, \mu)$  e  $N_0 \equiv N(V, T = 0, \mu)$

$$\begin{aligned}\Omega &= \Omega_0 - (kT)^{1/2} \frac{gV}{\lambda^3} \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \frac{\pi^2}{6} \frac{3}{2} \mu^{1/2} + \dots \\ N &= N_0 + (kT)^{1/2} \frac{gV}{\lambda^3} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{\pi^2}{6} \frac{1}{2} \mu^{-1/2} + \dots\end{aligned}$$

D'altra parte,

$$\begin{aligned}(kT)^{1/2} \frac{gV}{\lambda^3} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{\pi^2}{6} &= gV (kT)^{1/2} \frac{(mkT)^{3/2}}{2\sqrt{2}\pi\sqrt{\pi}\hbar^3} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{\pi^2}{6} = \\ &= gV \frac{m^{3/2} (kT)^2 \sqrt{2}}{\hbar^3} \frac{1}{12}\end{aligned}$$

Dunque,

$$\begin{aligned}\Omega &= \Omega_0 - gV \frac{m^{3/2} (kT)^2 \sqrt{2\mu}}{\hbar^3} \frac{1}{12} + \dots \\ N &= N_0 + gV \frac{m^{3/2} (kT)^2}{\hbar^3} \frac{1}{12\sqrt{2\mu}} + \dots\end{aligned}$$

visto che

$$N_0 = g \frac{V}{6\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \mu \right)^{3/2}$$

abbiamo

$$N = \frac{\sqrt{2}}{3} gV \frac{m^{3/2}}{\hbar^3} \left[ \frac{1}{\pi^2} \mu^{3/2} + \frac{(kT)^2}{8\mu^{1/2}} + \dots \right].$$

**Potenziale  
chimico a bassa  
temperatura**

Determiniamo lo sviluppo di  $\mu$ , abbiamo

$$\begin{aligned}\frac{\partial \mu}{\partial T} &= -\frac{\partial N / \partial T}{\partial N / \partial \mu} \\ \frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2} &= -\frac{(\partial^2 N / \partial T^2) (\partial N / \partial \mu) - (\partial N / \partial T) (\partial^2 N / \partial T \partial \mu)}{(\partial N / \partial \mu)^2}\end{aligned}$$

ma

$$\begin{aligned}\frac{\partial N}{\partial T} &= \frac{k^2 T}{4\mu^{1/2}}, \quad \frac{\partial^2 N}{\partial T^2} = \frac{k^2}{4\mu^{1/2}} \\ \frac{\partial N}{\partial \mu} &= \frac{3}{2\pi^2} \mu^{1/2} + \frac{(kT)^2}{8} \frac{1}{2\mu^{3/2}}, \quad \frac{\partial^2 N}{\partial T \partial \mu} = \frac{k^2 T}{4} \frac{1}{2\mu^{3/2}}\end{aligned}$$

Sicché

$$\begin{aligned}\frac{\partial \mu}{\partial T}(0) &= 0 \\ \frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2}(0) &= -\frac{4\pi^4}{9\mu_F} \frac{k^2}{4\mu_F^{1/2}} \frac{3}{2\pi^2} \mu_F^{1/2} = -\frac{\pi^2}{12} \frac{2k^2}{\mu_F}\end{aligned}$$

Infine,

$$\mu \approx \mu_F \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \frac{k^2 T^2}{\mu_F^2} \right] = \mu_F \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \frac{T^2}{T_F^2} \right].$$

## IV.1.6 Gas di Bose

**Proprietà di**  
 $G_{3/2}$  e  $G_{5/2}$

Un gas di bosoni, la cui energia minima sia presa eguale a zero, è caratterizzato da una fugacità minore di 1, perciò da un potenziale chimico negativo. Se la hamiltoniana, a parte piccole correzioni ininfluenti nel limite termodinamico, è quella di particella libera, abbiamo

$$\begin{aligned}\Omega &= -kTg \frac{V}{\lambda^3} \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \int_0^{+\infty} dy \frac{y^{3/2}}{e^{(y-\mu)/kT} - 1} \equiv -kTg \frac{V}{\lambda^3} G_{5/2}(z) \\ N &= g \frac{V}{\lambda^3} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{+\infty} dy \frac{y^{1/2}}{e^{(y-\mu)/kT} - 1} \equiv g \frac{V}{\lambda^3} G_{3/2}(z)\end{aligned}$$

Come per il gas di fermioni,

$$G_{3/2}(z) = z \frac{\partial}{\partial z} G_{5/2}(z),$$

inoltre, per  $z < 1$ ,

$$\begin{aligned}\int_0^{+\infty} dy \frac{y^{a/2}}{z^{-1}e^y - 1} &= z \int_0^{+\infty} dy \frac{e^{-y}y^{a/2}}{1 - ze^{-y}} = \sum_{n=0}^{\infty} z^{n+1} \int_0^{+\infty} dy y^{a/2} e^{-(n+1)y} = \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{z^{n+1}}{(n+1)^{a/2+1}} \int_0^{+\infty} dt t^{a/2} e^{-t}\end{aligned}$$

da cui, per  $z < 1$

$$\begin{aligned}G_{5/2}(z) &= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{z^n}{n^{5/2}} \\ G_{3/2}(z) &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{z^n}{n^{3/2}}\end{aligned}$$

Il limite per  $z \rightarrow 0$ , dal teorema della convergenza dominata, vale

$$G_{a/2}(1) \equiv \lim_{z \rightarrow 1} G_{a/2}(z) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^{a/2}} = \zeta\left(\frac{a}{2}\right)$$

dove  $\zeta$  è la funzione di Riemann. Abbiamo

$$G_{3/2}(1) \approx 2.612, \quad G_{5/2}(1) \approx 1.341.$$

Abbiamo  $G_{3/2}(0) = 0$  e (notato che per  $y > 0$ ,  $e^y - z > e^y - 1$ ), per  $z \leq 1 - \varepsilon$

$$\frac{\partial}{\partial z} G_{3/2}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{+\infty} dy \frac{\sqrt{y}e^{-y}}{(1 - ze^{-y})^2} > 0.$$

Passando al limite per  $z \rightarrow 1$  nella derivata, abbiamo  $G'_{3/2}(z) \rightarrow +\infty$ , perché l'integranda non è sommabile in un intorno dell'origine.

**Picco in  $z = 1$**

$G_{3/2}(z)$  è iniettiva, ma limitata, la qual cosa impedisce l'invertibilità dell'equazione per  $N$ . Questo fatto non è una contraddizione della teoria, ma nasce dall'errato conteggio degli stati che compare nelle formule per il granpotenziale e per  $N$ . Infatti, il formalismo grancanonico reca

$$N = \sum_{\alpha} \frac{1}{e^{(E_{\alpha}-\mu)/kT} - 1} = \frac{z}{1-z} + \sum_{\alpha \neq 0} \frac{1}{e^{(E_{\alpha}-\mu)/kT} - 1}$$

dove abbiamo isolato il contributo dovuto allo stato fondamentale. Nel passare dalla somma sugli stati all'integrale sullo spazio degli impulsi, quello che succede è che si perde il primo addendo. In altri termini,

$$\frac{N}{V} = \frac{1}{V} \frac{z}{1-z} + \frac{g}{\lambda^3} G_{3/2}(z).$$

Se si passa al limite termodinamico e poi al limite  $z \rightarrow 1$ , come abbiamo fatto sopra ricaviamo

l'equazione errata

$$\frac{N}{V} = \frac{g}{\lambda^3} G_{3/2}(1)$$

La procedura da tenere correttamente è la seguente. Per  $z < 1$ , il primo termine è ininfluenza nel limite termodinamico e abbiamo

$$\frac{N}{V} = \frac{g}{\lambda^3} G_{3/2}(z),$$

sicché, se  $N_{E=0}$  è l'occupazione del fondamentale, abbiamo  $N_{E=0} = 0$  per  $z < 1$ . Per  $z = 1$ , il primo termine non può essere trascurato e otteniamo l'equazione

$$\frac{N \lambda^3}{V g} = G_{3/2}(1) + \text{picco}$$

che si ottiene ponendo  $z = 1$  e poi passando al limite termodinamico. Il picco si ha in  $z = 1$  e corrisponde, come si vede disegnando la  $zV^{-1}/(1-z)$  all'aumentare di  $z$ , alla semiretta verticale che va da  $G_{3/2}(1)$  all'infinito.

In generale,

$$\frac{N \lambda^3}{V g} = G_{3/2}(z) + \text{picco}$$

dove il picco è dato dal contributo del fondamentale e  $G_{3/2}(z)$  dal contributo degli stati eccitati.

**Temperatura critica** Dunque, vale

$$\frac{N \lambda^3}{V g} \geq \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \Leftrightarrow z = 1$$

Abbiamo

$$\begin{aligned} z = 1 &\Leftrightarrow \frac{1}{g} \frac{N}{V} \frac{h^2}{(2\pi mkT)^{3/2}} \geq \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \\ &\Leftrightarrow T \leq \frac{\hbar^2}{mk} \left(\frac{N}{V} \frac{3.31}{g}\right)^{2/3} \end{aligned}$$

Si definisce  $T_0$ , temperatura critica, il valore di  $T$  per cui vale l'eguaglianza

$$T_0 \equiv \frac{\hbar^2}{mk} \left(\frac{N}{V} \frac{3.31}{g}\right)^{2/3}.$$

**Particelle nello stato fondamentale** Se  $N_{E>0}$  è il numero di particelle che occupano gli stati eccitati e  $N_{E=0}$  è l'occupazione del fondamentale, abbiamo,

$$\frac{N \lambda^3}{V g} = \frac{N_{E>0} \lambda^3}{V g} + \frac{N_{E=0} \lambda^3}{V g},$$

dove, come dimostrato sopra  $N_{E=0} \neq 0$  solo se  $z = 1$  e

$$\frac{N_{E>0} \lambda^3}{V g} = G_{3/2}(z)$$

Dunque, per  $z = 1$

$$\frac{N_{E>0} \lambda^3}{V g} = G_{3/2}(1) = \frac{N \lambda_0^3}{V g}$$

dove  $\lambda_0 = \lambda(T_0)$ , e

$$\frac{N \lambda^3}{V g} = \frac{N \lambda_0^3}{V g} + \frac{N_{E=0} \lambda^3}{V g},$$

sicché

$$N_{E=0} = \left(1 - \frac{\lambda_0^3}{\lambda^3}\right) N = \left[1 - \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2}\right] N.$$

Come si vede, a temperatura nulla, il fondamentale è l'unico stato occupato (entropia nulla, principio di Nernst), mentre per  $T > T_0$ ,  $z < 1$  e il fondamentale non contiene alcuna particella.

**Equazione di stato per  $T < T_0$**

A  $T < T_0$  si ha  $z = 1$  per ogni  $N$ , dunque, si ha una situazione simile a un cambiamento di fase. In effetti, in queste condizioni, il sistema viene detto **condensato di Bose**. Tutte le particelle assorbite dal sistema finiscono nel fondamentale, coerentemente col fatto che  $\mu = 0$ , e si ha dunque una sorta di condensazione nello spazio degli stati (come nel passaggio da vapore a liquido le particelle si raccolgono tutte sul fondo del recipiente, così, nello spazio degli stati, le particelle vanno tutte ad occupare lo stato fondamentale).

Per  $T < T_0$

$$pV = -\Omega = kTg \frac{V}{\lambda^3} \quad (1.341)$$

da cui

$$\frac{p\lambda^3}{kT} = 1.341g$$

sicché la pressione è indipendente dal volume (si parla propriamente di condensato) ed è proporzionale a  $T^{5/2}$ . L'entropia è la derivata del granpotenziale nella temperatura e perciò va come  $T^{3/2}$ .

L'energia del sistema a  $T < T_0$  vale

$$U = \frac{3}{2}pV = \frac{3}{2}kTg \frac{V}{\lambda^3} \quad (1.341) = \frac{gVm^{3/2}}{\sqrt{2\pi^2\hbar^3}} (kT)^{5/2} \frac{3}{4}\sqrt{\pi} \quad (1.341)$$

sicché il calore specifico va come  $T^{3/2}$ .

Si noti come la condensazione di Bose-Einstein è possibile se e solo se l'occupazione totale degli stati eccitati ammette un massimo finito (si dimostra che in una e due dimensioni questo non è il caso).

**Gas di Bose per  $T > T_0$**

Per  $T > T_0$ , abbiamo  $z < 1$  e

$$\frac{N}{V} \frac{\lambda^3}{g} = G_{3/2}(z)$$

## IV.2 Fotoni e corpo nero

### IV.2.1 Quantizzazione del campo elettromagnetico

**Quantizzazione di un'azione quadratica diagonale**

Dalla meccanica quantistica elementare sappiamo bene che i livelli energetici di un sistema descritto dall'azione

$$S = \int dt \sum_{\alpha} \left( \frac{1}{2} \dot{q}_{\alpha}^2 - \frac{\omega_{\alpha}^2}{2} q_{\alpha}^2 \right)$$

sono dati da

$$E_{n_{\alpha}} = \hbar\omega_{\alpha} \left( n_{\alpha} + \frac{1}{2} \right).$$

**Azione del campo elettromagnetico**

Il campo elettromagnetico ha densità di lagrangiana pari a

$$\mathcal{L} = -\frac{1}{4} F_{\mu\nu} F^{\mu\nu},$$

perciò la sua azione risulta

$$S = \int dt d^3\mathbf{x} \mathcal{L} = \int d^4x \left( -\frac{1}{4} F_{\mu\nu} F^{\mu\nu} \right).$$

Abbiamo

$$F_{\mu\nu} = \partial_{\mu} A_{\nu} - \partial_{\nu} A_{\mu}$$

dove  $A^{\mu}$  è il quadripotenziale. Per la libertà della scelta di gauge è sempre possibile prendere

$A^0 = 0$ . Allora

$$\begin{aligned} F_{\mu\nu}F^{\mu\nu} &= (\partial_\mu A_\nu - \partial_\nu A_\mu)(\partial^\mu A^\nu - \partial^\nu A^\mu) = \partial_\mu A_\nu \partial^\mu A^\nu - \partial_\mu A_\nu \partial^\nu A^\mu - \partial_\nu A_\mu \partial^\mu A^\nu + \partial_\nu A_\mu \partial^\nu A^\mu = \\ &= 2[\partial_\mu A_\nu \partial^\mu A^\nu - \partial_\mu A_\nu \partial^\nu A^\mu]. \end{aligned}$$

Allora

$$\int d^4x \left( -\frac{1}{4} F_{\mu\nu} F^{\mu\nu} \right) = -\frac{1}{2} \int d^4x \partial_\mu A_\nu \partial^\mu A^\nu + \frac{1}{2} \int d^4x \partial_\mu A_\nu \partial^\nu A^\mu$$

Consideriamo il secondo addendo e integriamo per parti due volte (girando prima  $\partial_\nu$  e poi  $\partial^\mu$ )

$$\int d^4x \partial_\mu A_\nu \partial^\nu A^\mu = - \int d^4x A^\mu \partial_\mu \partial^\nu A_\nu = \int d^4x \partial_\mu A^\mu \partial^\nu A_\nu,$$

infine,

$$S = \frac{1}{2} \int d^4x [\partial_\mu A^\mu \partial^\nu A_\nu - \partial_\mu A_\nu \partial^\mu A^\nu].$$

A questo punto, ricordandoci della condizione di gauge  $A^0 = 0$ , abbiamo, se  $A = (0, \mathbf{A})$ ,

$$\begin{aligned} S &= \frac{1}{2} \int d^4x [(\partial_i \mathbf{A}_i)(\partial_j \mathbf{A}_j) - (-\partial_0 \mathbf{A}_i \partial_0 \mathbf{A}_i + \partial_j \mathbf{A}_i \partial_j \mathbf{A}_i)] = \\ &= \int d^4x \left[ \frac{1}{2} \dot{\mathbf{A}}^2 + \frac{1}{2} (\partial_i \mathbf{A}_i)(\partial_j \mathbf{A}_j) - \frac{1}{2} \partial_j \mathbf{A}_i \partial_j \mathbf{A}_i \right] = \\ &= \int d^4x \left[ \frac{1}{2} \dot{\mathbf{A}}^2 + \frac{1}{2} (\text{div } \mathbf{A})^2 - \frac{1}{2} \partial_j \mathbf{A}_i \partial_j \mathbf{A}_i \right]. \end{aligned}$$

**Diagonal-  
izzazione  
dell'azione**

Passiamo alla trasformata di Fourier  $\tilde{\mathbf{A}}$ , allora

$$\mathbf{A}(\mathbf{x}, t) = \int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} \tilde{\mathbf{A}}(\mathbf{k}, t)$$

Valgono inoltre

$$\begin{aligned} \partial_i \mathbf{A}_j(\mathbf{x}, t) &= \int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} (-i) k_j \tilde{\mathbf{A}}_j(\mathbf{k}, t) \\ \int d^3\mathbf{x} \mathbf{A}_i(\mathbf{x}, t) \mathbf{A}_j(\mathbf{x}, t) &= \int d^3\mathbf{x} \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{d^3\mathbf{k}'}{(2\pi)^3} e^{-i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{x} + \mathbf{k}'\cdot\mathbf{x})} \tilde{\mathbf{A}}_i(\mathbf{k}, t) \tilde{\mathbf{A}}_j(\mathbf{k}', t) = \\ &= \int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{d^3\mathbf{k}'}{(2\pi)^3} (2\pi)^3 \delta(\mathbf{k} + \mathbf{k}') \tilde{\mathbf{A}}_i(\mathbf{k}, t) \tilde{\mathbf{A}}_j(\mathbf{k}', t) = \\ &= \int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \tilde{\mathbf{A}}_i(\mathbf{k}, t) \tilde{\mathbf{A}}_j(-\mathbf{k}, t) \end{aligned}$$

dunque,

$$\begin{aligned} S &= \frac{1}{2} \int dt \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \left[ \partial_t \tilde{\mathbf{A}}_i(\mathbf{k}, t) \partial_t \tilde{\mathbf{A}}_i(-\mathbf{k}, t) + k_i \tilde{\mathbf{A}}_i(\mathbf{k}, t) k_j \tilde{\mathbf{A}}_j(-\mathbf{k}, t) - k_j \tilde{\mathbf{A}}_i(\mathbf{k}, t) k_j \tilde{\mathbf{A}}_i(-\mathbf{k}, t) \right] = \\ &= \frac{1}{2} \int dt \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \left[ \partial_t \tilde{\mathbf{A}}_i(\mathbf{k}, t) \partial_t \tilde{\mathbf{A}}_i(-\mathbf{k}, t) - |\mathbf{k}|^2 \tilde{\mathbf{A}}_i(\mathbf{k}, t) \tilde{\mathbf{A}}_i(-\mathbf{k}, t) + k_i \tilde{\mathbf{A}}_i(\mathbf{k}, t) k_j \tilde{\mathbf{A}}_j(-\mathbf{k}, t) \right] \end{aligned}$$

Ora, poiché  $\mathbf{A}$  è reale,

$$\tilde{\mathbf{A}}(-\mathbf{k}, t) = \int d^3\mathbf{x} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} \mathbf{A}(\mathbf{x}, t) = \left( \int d^3\mathbf{x} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} \mathbf{A}(\mathbf{x}, t) \right)^* = \tilde{\mathbf{A}}^*(\mathbf{k}, t),$$

sicché

$$\begin{aligned} S &= \frac{1}{2} \int dt \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \left[ \partial_t \tilde{\mathbf{A}}_i(\mathbf{k}, t) \partial_t \tilde{\mathbf{A}}_i^*(\mathbf{k}, t) - |\mathbf{k}|^2 \tilde{\mathbf{A}}_i(\mathbf{k}, t) \tilde{\mathbf{A}}_i^*(\mathbf{k}, t) + k_i \tilde{\mathbf{A}}_i(\mathbf{k}, t) k_j \tilde{\mathbf{A}}_j^*(\mathbf{k}, t) \right] = \\ &= \frac{1}{2} \int dt \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \left[ \left| \partial_t \tilde{\mathbf{A}}_i(\mathbf{k}, t) \right|^2 - |\mathbf{k}|^2 \left| \tilde{\mathbf{A}}_i(\mathbf{k}, t) \right|^2 + k_i \tilde{\mathbf{A}}_i(\mathbf{k}, t) k_j \tilde{\mathbf{A}}_j^*(\mathbf{k}, t) \right] \end{aligned}$$

Introduciamo i vettori  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  e  $\mathbf{c}$  in modo che

$$\begin{aligned}\tilde{\mathbf{A}}(\mathbf{k}, t) &= \mathbf{a}(\mathbf{k}, t) + i\mathbf{b}(\mathbf{k}, t) \\ \mathbf{c}(\mathbf{k}, t) &= \mathbf{a}(\mathbf{k}, t) + \mathbf{b}(\mathbf{k}, t)\end{aligned}$$

dove le  $\mathbf{a}_j$  sono pari, le  $\mathbf{b}_j$  dispari e le  $\mathbf{c}_j$  non sono soggette ad alcun vincolo di parità. Tenendo conto del fatto che i termini  $\mathbf{a}_j \mathbf{b}_i$  integrano a zero essendo dispari, abbiamo

$$S = \frac{1}{2} \int dt \frac{d^3 \mathbf{k}}{(2\pi)^3} \left[ \dot{\mathbf{c}}_i(\mathbf{k}, t) \dot{\mathbf{c}}_i(\mathbf{k}, t) - |\mathbf{k}|^2 \mathbf{c}_i(\mathbf{k}, t) \mathbf{c}_i(\mathbf{k}, t) + k_i k_j \mathbf{c}_i(\mathbf{k}, t) \mathbf{c}_j(\mathbf{k}, t) \right].$$

Spazio di  
Hilbert per un  
sistema di fotoni

Fissato ogni vettore  $\mathbf{k}$ , fissiamo una terna ortogonale  $\boldsymbol{\varepsilon}^{(1)}(\mathbf{k})$ ,  $\boldsymbol{\varepsilon}^{(2)}(\mathbf{k})$ ,  $\hat{\mathbf{k}}$ , allora esistono le funzioni  $\ell$ ,  $Q^{(1)}$  e  $Q^{(2)}$  per cui

$$\mathbf{c}(\mathbf{k}, t) = \ell(\mathbf{k}, t) \hat{\mathbf{k}} + Q^{(1)}(\mathbf{k}, t) \boldsymbol{\varepsilon}^{(1)}(\mathbf{k}) + Q^{(2)}(\mathbf{k}, t) \boldsymbol{\varepsilon}^{(2)}(\mathbf{k}),$$

quindi

$$\begin{aligned}S &= \int dt \frac{d^3 \mathbf{k}}{(2\pi)^3} \left\{ \frac{1}{2} [\dot{\ell}(\mathbf{k}, t)]^2 + \frac{1}{2} [\dot{Q}^{(1)}(\mathbf{k}, t)]^2 + \frac{1}{2} [\dot{Q}^{(2)}(\mathbf{k}, t)]^2 + \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{2} |\mathbf{k}|^2 [Q^{(1)}(\mathbf{k}, t)]^2 - \frac{1}{2} |\mathbf{k}|^2 [Q^{(2)}(\mathbf{k}, t)]^2 \right\}^2\end{aligned}$$

La variabile  $\ell$  non è propagante ed è responsabile del potenziale coulombiano. Trascurando quindi  $\ell$ , la quantizzazione dell'azione quadratica ricordata sopra, ci dice che fissata  $\mathbf{k}$  e fissata una delle due polarizzazioni possibili ( $\alpha$  nell'azione per un numero finito di gradi di libertà di sopra) si ottengono infiniti stati indicizzati da  $n_{\mathbf{k}, i}$ . Passando al prodotto tensore degli spazi di Hilbert associati a ciascuna scelta di  $\mathbf{k}, i$ , otteniamo una rappresentazione di Fock bosonica del campo elettromagnetico, i cui stati di singola particella si dicono **fotoni**. Sempre dalla quantizzazione, troviamo che l'energia di singolo fotone vale  $\hbar\omega$ , dove  $\omega = c|\mathbf{k}|$ , avendo posto l'impulso pari a  $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ .

## IV.2.2 Gas di fotoni

Gas di fotoni

Nella sottosezione precedente abbiamo descritto lo spazio di Hilbert per un sistema di fotoni. Siamo allora in grado di studiare, con il formalismo fin qui costruito, un gas termalizzato di fotoni (**corpo nero**). Visto che il numero di fotoni non è una costante del moto, procederemo al nostro studio statistico usando l'ensemble canonico. La funzione di partizione del sistema vale allora

$$Q(T, V) = \text{Tr} e^{-H/kT}$$

dove la hamiltoniana è

$$H = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{i=1}^2 a^*(\mathbf{k}, i) a(\mathbf{k}, i) \hbar\omega = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{i=1}^2 \hat{n}(\mathbf{k}, i) \hbar\omega.$$

Per il calcolo della traccia, riconoscendo che  $\mathbf{k}, i \equiv \alpha$

$$Q(T, V) = \text{Tr} e^{-H/kT} = \prod_{\mathbf{k}, i} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\hbar\omega/kT}$$

dunque,

$$\log Q(T, V) = - \sum_{\mathbf{k}} \sum_{i=1}^2 \log \left( 1 - e^{-\hbar\omega/kT} \right) = -2 \sum_{\mathbf{k}} \log \left( 1 - e^{-\hbar\omega/kT} \right)$$

Se il gas è contenuto in una scatola di volume  $V$ , allora i valori possibili per  $\mathbf{k}$  sono

$$\frac{n_i 2\pi}{L} = L$$

da cui

$$\mathbf{k} = \frac{\pi}{L} \mathbf{n}$$

essendo  $\mathbf{n} \in \mathbb{N}_+^3$ . La somma sui possibili valori di  $\mathbf{k}$  è allora una somma su  $\mathbf{n}$ . Al limite termodinamico, la somma si confonde con un integrale su  $\mathbf{n}$ . Cambiando variabile, abbiamo

$$\int d^3 \mathbf{n} = \frac{1}{8} \frac{V}{\pi^3} \int d^3 \mathbf{k} = \frac{1}{8} \frac{4\pi V}{\pi^3} \int dk k^2 = \frac{1}{2} \frac{V}{\pi^2 c^3} \int d\omega \omega^2.$$

Infine,

$$\begin{aligned} \log Q(T, V) &= -\frac{V}{\pi^2 c^3} \int d\omega \omega^2 \log(1 - e^{-\hbar\omega/kT}) \\ \frac{F(T, V)}{kT} &= -\log Q(T, V) = \frac{V}{\pi^2 c^3} \int d\omega \omega^2 \log(1 - e^{-\hbar\omega/kT}) \end{aligned}$$

**Legge di Planck** Per calcolare l'energia interna del sistema, abbiamo

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log Q(\beta, V) = \frac{V}{\pi^2 c^3} \int d\omega \omega^2 \log(1 - e^{-\hbar\omega\beta}) = \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3} \int d\omega \frac{\omega^3}{e^{\hbar\omega\beta} - 1}$$

L'energia per unità di volume e unità di pulsazione vale

$$u_\omega(\omega, T) = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\hbar\omega\beta} - 1}$$

che è la ben nota **formula di Planck**.

Il numero di fotoni per unità di volume vale

$$N(T) = \int d\omega \frac{u_\omega(\omega, T)}{\hbar\omega} = \frac{1}{\pi^2 c^3} \int d\omega \frac{\omega^2}{e^{\hbar\omega\beta} - 1} = \frac{(kT)^3}{\pi^2 \hbar^3 c^3} \int dy \frac{y^2}{e^y - 1} \approx 2.404 \frac{(kT)^3}{\pi^2 \hbar^3 c^3}.$$

**Legge di Rayleigh-Jeans**

Ad alte temperature,  $\hbar\omega \ll kT$

$$u_\omega(\omega, T) = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} kT$$

che è la legge di Rayleigh-Jeans.

**Legge di Wien**

A basse temperature,  $\hbar\omega \gg kT$ , abbiamo

$$u_\omega(\omega, T) = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \omega^3 e^{-\hbar\omega/kT}$$

**Legge dello spostamento di Wien**

La funzione  $u_\omega(\omega, T)$  ha un massimo in  $\omega_m$  dato dalla radice dell'equazione

$$\begin{aligned} 3\omega (e^{\hbar\omega\beta} - 1) - \hbar\beta\omega^2 e^{\hbar\omega\beta} &= 0 \\ 3(\hbar\beta\omega) (e^{\hbar\omega\beta} - 1) - (\hbar\beta\omega)^2 e^{\hbar\omega\beta} &= 0 \end{aligned}$$

Posto

$$x \equiv \hbar\omega\beta,$$

abbiamo

$$\omega_m = \frac{kT\bar{x}}{\hbar}$$

dove  $\bar{x}$  è tale che

$$3(e^{\bar{x}} - 1) - \bar{x}^2 e^{\bar{x}} = 0.$$

Ne viene che  $\omega_m$  è proporzionale a  $T$ , **legge dello spostamento di Wien**.

**Energia libera**

L'energia libera vale

$$F(T, V) = \frac{(kT)^4 V}{\pi^2 \hbar^3 c^3} \int dy y^2 \log(1 - e^{-y}) = -\frac{(kT)^4 V}{3\pi^2 \hbar^3 c^3} \int dy \frac{y^3}{e^y - 1} = -\frac{\pi^2 (kT)^4 V}{45 (\hbar c)^3}.$$

Si noti come  $F$  e  $U$  siano proporzionali a  $VT^4$ . Ne segue che  $S$  è proporzionale a  $VT^3$ . Poiché anche  $N$  è proporzionale a  $VT^3$ , in una isoentropica (adiabatica reversibile) il numero di fotoni è costante.

### IV.3 Calore specifico dei solidi

## IV.3.1 Teoria di Einstein

## Modello di Einstein

Riducendo le interazioni alle piccole oscillazioni, un solido può essere schematizzato come un gas di atomi oscillanti attorno alle loro posizioni di equilibrio disposte ai vertici di un reticolo cristallino. Affinché il reticolo cristallino sia riconoscibile, cioè il materiale sia allo stato solido, le oscillazioni devono essere molto più piccole della distanza interatomica. Se  $\mathbf{q}_i$  è il vettore posizione dell'atomo  $i$ -esimo rispetto alla posizione d'equilibrio, nell'approssimazione di campo medio,

$$H = \sum_{i=1}^N \left( \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 \mathbf{q}_i^2 \right)$$

dove l'approssimazione di campo medio consiste nel ritenere  $\omega$  uguale per tutti gli atomi del reticolo. Come abbiamo visto, la hamiltoniana scritta, nel formalismo classico, reca al risultato

$$C_V = 3Nk$$

che si ottiene subito dal teorema di equipartizione dell'energia notando che i gradi di libertà quadratici di  $H$  sono  $6N$ . L'equazione  $C_V = 3Nk$  si chiama **legge di Dulong e Petit** ed è valida solo ad alte temperature, dal momento che  $C_V$  non scende a zero, per  $T \rightarrow 0$ .

Nel formalismo quantistico, si ha che  $H$  descrive un insieme statistico di oscillatori armonici tridimensionali isotropi alla pulsazione  $\omega$ . Il modello di solido che ne segue è dovuto ad Einstein.

Usando l'insieme canonico, abbiamo

$$Q(T, V) = \text{Tr} e^{-H/kT}$$

La traccia deve essere calcolata su  $\mathcal{H}_N$ , poiché  $H$  è separata nella somma di  $N$  hamiltoniane ciascuna agente su un singolo  $\mathcal{H}_1$ , abbiamo che  $e^{-H/kT}$  è fattorizzato, sicché

$$\text{Tr} e^{-H/kT} = \prod_{i=1}^N \text{Tr}_{\mathcal{H}_1} e^{-H(1)/kT} = \left( \text{Tr}_{\mathcal{H}_1} e^{-H(1)/kT} \right)^N.$$

Ora,

$$\begin{aligned} \text{Tr}_{\mathcal{H}_1} e^{-H(1)/kT} &= \sum_{n_1, n_2, n_3} e^{-(n_1+1/2)\hbar\omega/kT} e^{-(n_2+1/2)\hbar\omega/kT} e^{-(n_3+1/2)\hbar\omega/kT} = e^{-3\hbar\omega/2kT} \left( \sum_n e^{-n\hbar\omega/kT} \right)^3 \\ &= e^{-3\hbar\omega/2kT} \left( \frac{1}{1 - e^{-\hbar\omega/kT}} \right)^3 \end{aligned}$$

da cui

$$Q(T, V) = e^{-3N\hbar\omega/2kT} \left( \frac{1}{1 - e^{-\hbar\omega/kT}} \right)^{3N}$$

e

$$F(T, V) = -kT \log Q(T, V) = \frac{3}{2} N \hbar \omega + 3NkT \log \left( 1 - e^{-\hbar\omega/kT} \right).$$

Dunque,

$$U(T, V) = F - T \frac{\partial F}{\partial T} = \frac{3}{2} N \hbar \omega + 3N \frac{\hbar \omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}$$

e, infine,

$$C_V = 3N \frac{(\hbar\omega)^2}{kT^2} \frac{e^{\hbar\omega/kT}}{(e^{\hbar\omega/kT} - 1)^2} = 3Nk \left( \frac{\hbar\omega}{kT} \right)^2 \frac{e^{\hbar\omega/kT}}{(e^{\hbar\omega/kT} - 1)^2}$$

che è l'espressione di Einstein per il calore specifico di un corpo solido.

## Andamento asintotico

Per  $kT \gg \hbar\omega$ , abbiamo

$$C_V \approx 3Nk$$

che riproduce la legge di Dulong e Petit, mentre, per  $kT \ll \hbar\omega$ ,

$$C_V \approx 3Nk \left( \frac{\hbar\omega}{kT} \right)^2 e^{-\hbar\omega/kT}$$

il calore specifico si annulla esponenzialmente, la qual cosa è contraria all'andamento sperimentale per cui  $C_V \approx \alpha T^3$ .

**Problema del  $T^3$**

Il problema della teoria di Einstein si ha per  $T \rightarrow 0$ . D'altra parte, che la schematizzazione einsteiniana fosse troppo brutale, poteva essere intuito dal fatto che la hamiltoniana  $H$  non è invariante per traslazione, e a una qualsiasi traslazione del sistema corrisponde un aumento dell'energia interna, il ché è assurdo. Il modo giusto per procedere, dovuto a Debye, è quello di considerare i modi normali delle piccole oscillazioni del sistema, cioè abbandonare l'approssimazione di campo medio e considerare le frequenze diverse.

### IV.3.2 Teoria di Debye

**Il metodo di Debye**

Sia  $T$  molto al di sotto della temperatura di fusione del solido, sicché, se  $\mathbf{Y}_i$  descrive lo spostamento dell'atomo  $i$ -esimo dalla posizione d'equilibrio,  $|\mathbf{Y}_i| \ll d$ ,  $d$  passo reticolare. Considerando l'involuppo di tutti i vertici dei vettori  $\mathbf{Y}_i$ , possiamo considerare una lunghezza d'onda per le oscillazioni del sistema. La teoria di Debye è valida per  $\lambda \gg d$ . Si noti, peraltro, che la struttura reticolare impone l'esistenza di una lunghezza d'onda minima, dell'ordine di  $d$ , e perciò di una frequenza massima che chiameremo **frequenza di taglio**.

Nel caso di grandi lunghezze d'onda, possiamo dimenticare la struttura reticolare del sistema, di modo che si può porre

$$\mathbf{Y}_i(t) \mapsto \mathbf{Y}(\mathbf{x}, t)$$

e  $\mathbf{Y}$  viene a essere un campo.

Possiamo sviluppare la lagrangiana  $\mathcal{L}$  del campo in potenze di  $\mathbf{Y}$  e delle sue derivate. Assumendo l'isotropia del solido e limitandoci ai termini più bassi la lagrangiana più generale che possiamo scrivere è

$$\mathcal{L} = \int d^3\mathbf{x} \left\{ \frac{\alpha}{2} \dot{\mathbf{Y}}_j(\mathbf{x}, t) \dot{\mathbf{Y}}_j(\mathbf{x}, t) - \frac{\beta}{2} \frac{\partial}{\partial x_k} \mathbf{Y}_j(\mathbf{x}, t) \frac{\partial}{\partial x_k} \mathbf{Y}_j(\mathbf{x}, t) - \frac{\gamma}{2} \frac{\partial}{\partial x_k} \mathbf{Y}_k(\mathbf{x}, t) \frac{\partial}{\partial x_k} \mathbf{Y}_k(\mathbf{x}, t) \right\}$$

Consideriamo il caso in cui  $\gamma = 0$ , allora, introdotto  $\mathbf{A} \equiv \sqrt{\alpha} \mathbf{Y}$ , abbiamo

$$S = \int dt d^3\mathbf{x} \left\{ \frac{1}{2} \dot{\mathbf{A}}_j(\mathbf{x}, t) \dot{\mathbf{A}}_j(\mathbf{x}, t) - \frac{u^2}{2} \frac{\partial}{\partial x_k} \mathbf{A}_j(\mathbf{x}, t) \frac{\partial}{\partial x_k} \mathbf{A}_j(\mathbf{x}, t) \right\}$$

e  $u$  deve avere le dimensioni di una velocità.

**Equazione del moto e quantizzazione**

L'equazione del moto per il campo  $\mathbf{A}$ , che si ottiene ponendo  $\delta S = 0$ , è

$$\left( -\frac{\partial^2}{\partial t^2} + u^2 \frac{\partial}{\partial x_k} \frac{\partial}{\partial x_k} \right) \mathbf{A}(\mathbf{x}, t) = 0,$$

cioè è l'equazione delle onde.

Procedendo come nel caso dei fotoni alla quantizzazione di  $\mathbf{A}$ , troviamo stavolta che lo spazio di Hilbert è dato dal prodotto diretto di spazi caratterizzati da un dato vettore d'onda  $\mathbf{k}$  e da 3 polarizzazioni (tutte le componenti di  $\mathbf{A}$  propagano). L'energia di un fonone vale  $\hbar u |\mathbf{k}| = \hbar\omega(\mathbf{k})$  dove  $\omega(\mathbf{k}) = u |\mathbf{k}|$ .

**Densità degli stati**

La quantizzazione del vettore d'onda reca, ancora una volta, in una scatola di dimensione  $L$ ,

$$\mathbf{n} = \frac{L}{\pi} \mathbf{k},$$

perciò, sostituendo alla somma su  $\mathbf{n}$  l'integrale e sommando poi sulle polarizzazioni, abbiamo, cambiando variabile,

$$g \int d^3\mathbf{n} = 3 \int d^3\mathbf{n} = \frac{3}{8} \frac{V}{\pi^3} \int d^3\mathbf{k} = \frac{3}{2} \frac{V}{\pi^2} \int dk k^2 = \frac{3}{2} \frac{V}{\pi^2 u^3} \int d\omega \omega^2.$$

D'altra parte,

$$g \int d^3\mathbf{n}$$

è pari al numero di modi normali di oscillazione del sistema. Dalla teoria delle piccole oscillazioni, sappiamo che tale numero eguaglia il numero di gradi di libertà del sistema, perciò

$$3N = g \int d^3 \mathbf{n} = \frac{3}{2} \frac{V}{\pi^2 u^3} \int_0^{\omega_m} d\omega \omega^2$$

dove  $\omega_m$  è la frequenza di taglio che avevamo introdotto precedentemente. Allora

$$9N = \frac{3}{2} \frac{V \omega_m^3}{\pi^2 u^3},$$

dunque,

$$g \int d^3 \mathbf{n} = \frac{3}{2} \frac{V}{\pi^2 u^3} \int d\omega \omega^2 = \frac{9N}{\omega_m^3} \int d\omega \omega^2.$$

**Insieme canonico** Usando il formalismo canonico, otteniamo, come per i fotoni,

$$Q(T, V) = \prod_{\mathbf{n}, i} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\hbar\omega/kT}$$

$$\log Q(T, V) = \frac{9N}{\omega_m^3} \int_0^{\omega_m} d\omega \omega^2 \log \frac{1}{1 - e^{-\hbar\omega/kT}}$$

L'energia interna vale

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log Q(\beta, V) = \frac{9N}{\omega_m^3} \frac{\partial}{\partial \beta} \int_0^{\omega_m} d\omega \omega^2 \log(1 - e^{-\hbar\omega\beta}) =$$

$$= \frac{9N\hbar}{\omega_m^3} \int_0^{\omega_m} d\omega \frac{\omega^3}{e^{\hbar\omega\beta} - 1}.$$

Poniamo

$$x \equiv \frac{\hbar\omega}{kT},$$

allora

$$U = \frac{9N}{\omega_m^3} \frac{(kT)^4}{\hbar^3} \int_0^{T_D/T} dx \frac{x^3}{e^x - 1}$$

dove

$$T_D = \frac{\hbar\omega_m}{k}$$

è la **temperatura di Debye**.

**Andamento asintotico** Riscriviamo l'energia interna come

$$U = 9NkT \left( \frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{T_D/T} dx \frac{x^3}{e^x - 1} = 3NkTD \left( \frac{T_D}{T} \right)$$

se  $D$  è la funzione definita da

$$D(y) = \frac{3}{y^3} \int_0^y dx \frac{x^3}{e^x - 1}.$$

Infine,

$$C_V = 3Nk \left[ D \left( \frac{T_D}{T} \right) - \frac{T_D}{T} D' \left( \frac{T_D}{T} \right) \right]$$

Per  $y \rightarrow +\infty$ ,  $D(y)$  va come  $y^{-3}$ , sicché  $C_V$  va come  $T^3$ . Lo sviluppo corretto porta a

$$C_V \underset{T \gg T_D}{\approx} 3Nk \left\{ 1 - \frac{1}{20} \left( \frac{T_D}{T} \right)^2 + \dots \right\}$$

$$C_V \underset{T \ll T_D}{\approx} \frac{12}{5} \pi^4 Nk \left( \frac{T}{T_D} \right)^3 + \dots$$

# Bibliografia

- [1] Guadagnini, E. (2000), *Meccanica statistica*, Università di Pisa;
- [2] Huang, K. (1987), *Statistical Mechanics*, Wiley;
- [3] Landau, L. D. e Lifshitz, E. M. (1977), *Meccanica Statistica (Parte Prima)*, MIR-Editori Riuniti;
- [4] Khintchine, A. I. (1949), *Mathematical Foundations of Statistical Mechanics*, Dover;
- [5] Lanford, O. E. (1973), *Entropy and Equilibrium States in Classical Statistical Mechanics*, in A. Lenard (ed.), *Statistical Mechanics and Mathematical Problems*, Springer Lectures Notes in Physics;
- [6] Malament, D. B. e Zabell, S. L. (1980), *Why Gibbs Phase Averaging Works - the Role of Ergodicity*, in *Philosophy of Science* **47**, pp. 339-349;
- [7] Vranas, P. B. M. (1998), *Epsilon Ergodicity and the success of Equilibrium Statistical Mechanics*, in *Philosophy of Science* **65**, pp. 688-708.
- [8] van Lith, J. (2001), *Ergodic Theory, Interpretations of Probability and the Foundations of Statistical Mechanics*, (preprint), deve comparire in *Studies in Histories and Philosophy of Modern Physics*, dicembre 2001.
- [9] Thirring, W. (1983), *A course in Mathematical Physics 4: Quantum Mechanics of Large Systems*, Springer-Verlag;
- [10] Sewell, G. L., *Quantum Theory of Collective Phenomena*, Oxford Science Publications;
- [11] Ruelle, D. (1969), *Statistical Mechanics: Rigorous Results*, Benjamin;
- [12] Fasano, A. e Marmi, S. (1994), *Meccanica Analitica con Elementi di Meccanica Statistica*, Bollati Boringhieri.