

ELEMENTI DI MECCANICA STATISTICA

Roberto Soldati

<i>Prologo</i>	4
<i>Introduzione</i>	7
I. Equilibrio termico e medie temporali	
I.1. Misure invarianti nello spazio delle fasi	17
I.2. Un modello classico per la struttura della materia	22
I.3. Grandezze macroscopiche all'equilibrio termico	25
I.4. Forze generalizzate e viriale	29
I.5. Medie temporali e medie in fase	32
I.6. Il problema ergodico	34
I.7. Variabili normali e tendenza all'equilibrio termodinamico	39
Problemi	43
Esercizi	55
II. Sistemi isolati: l'insieme microcanonico	
II.1. Insiemi statistici e teorema di Liouville	58
II.2. L'insieme microcanonico	63
II.3. Pressione e valori medi di forze generalizzate	65
II.4. Teoremi di equipartizione e del viriale	68
II.5. Il gas ideale	72
II.6. Sistemi debolmente interagenti	74
II.7. Funzioni di stato termodinamiche	77
Problemi	86
Esercizi	95
III. Sistemi chiusi: l'insieme canonico	
III.1. Sistemi in contatto con un termostato	96
III.2. Pressione ed energia media nell'insieme canonico	99
III.3. Richiami di termodinamica classica	102
III.4. La base statistica dei principi della termodinamica	105
III.5. L'entropia nell'insieme canonico	108
Problemi	111
Esercizi	123
Appendice A. Probabilità e formule asintotiche	126
Appendice B. Insieme canonico	131
Appendice C. Indipendenza statistica	134

IV. Sistemi fisici elementari all'equilibrio

IV.1. Gas ideali	139
IV.2. Gas reale diluito	144
IV.3. Sistemi magnetici	149
IV.4. Modello classico per un solido cristallino	152
IV.4. Esercizio 1.	163
IV.4. Esercizio 2.	164
IV.5. Radiazione elettromagnetica all'equilibrio in una cavità	166
Problemi	177
Esercizi	183

V. Sistemi aperti: l'insieme grancanonico

V.1. Potenziali termodinamici come funzioni omogenee	184
V.2. Sistemi in contatto con un serbatoio	189
V.3. Funzioni di stato termodinamiche	195
V.4. Fluttuazioni del numero di particelle	197
Problemi	202
Esercizi	218

VI. Meccanica Statistica Quantistica

VI.1. Stati misti e operatore densità	219
VI.2. Insiemi statistici in Meccanica Quantistica	225
VI.3. Teorema di Nerst	232
VI.4. Proprietà di simmetria degli stati	237
VI.5. Gas quantistici ideali	245
Problemi	251

VII. Ideal Fermi–Dirac systems

VII.1. Density of the states and equation of state	261
VII.2. Low and high degeneracy expansions	268
VII.3. An example: the ideal gas of free particles	272
Problems	278

VIII. Magnetic properties of ideal Fermi–Dirac systems

VIII.1. The Landau's problem	302
VIII.2. The density of the states	307
VIII.3. Magnetic properties	311
Appendix D: evaluation of integral representations	316
Problems	320

IX. Ideal Bose–Einstein systems

IX.1. The phonon quantum field	330
--	-----

IX.2. Thermal equilibrium of a solid crystal	339
Appendix E: frequency spectrum ν	346
IX.3. Thermal equilibrium of the radiation quantum field	347
IX.4. Bose–Einstein condensation	356
IX.5. Ideal boson gas in a harmonic trap	363
IX.6. Bose–Einstein condensation in momentum space	367
IX.7. Elementary excitations in liquid helium and superfluidity	373
Problems	384

X. Phase transitions

X.1. The ferromagnetic continuous phase transition	399
X.1a The Weiss’ model of the ferromagnetism	400
X.1b The hysteresis cycle	406
X.1c Chemical potential and domain walls energy	410
X.1d The critical indices of the Weiss’ model	415
X.2. The sublimation discontinuous phase transition	421

PROLOGO

La meccanica statistica classica si propone di derivare le leggi della termodinamica dei sistemi macroscopici a partire dall'ipotesi atomica per la struttura della materia e dalle leggi della dinamica classica cui si suppone obbediscano i costituenti elementari, o molecole, dei sistemi stessi. Per macroscopico si intende tipicamente un sistema meccanico, cioè una porzione di materia, costituito da un numero enorme di molecole: per esempio, un cm^3 di gas rarefatto in condizioni normali (1 atm a 0°C) contiene circa 2.7×10^{19} molecole.

I frutti dell'imponente lavoro teorico, che ebbe origine dalle straordinarie intuizioni di Ludwig Boltzmann e che si protrae incessantemente da più di un secolo, formano una delle più profonde e vive acquisizioni della conoscenza umana. Risulta infatti difficilmente immaginabile che, ai giorni nostri, una conoscenza seppure elementare dei fondamenti statistici della termodinamica non faccia parte del *necessaire* culturale di un individuo scientificamente bene educato.

Scopo del presente modesto contributo è quello di offrire una sorta di primo sillabario o abbecedario ad uno studente del primo biennio dei corsi di laurea in fisica, matematica ed ingegneria per potersi avvicinare a codesta disciplina. Le nozioni che si richiedono sono quelle che abitualmente si impartiscono nei corsi di analisi matematica, fisica generale e meccanica razionale. Recentemente, lo studio degli elementi di meccanica statistica è stato inserito nel programma del corso di meccanica razionale nel nuovo ordinamento del corso di laurea in fisica. Inoltre, nell'affrontare moltissimi argomenti entro l'ambito di un corso come istituzioni di fisica teorica, una buona familiarità con gli elementi di meccanica statistica classica appare altresì irrinunciabile. Non bisogna dimenticare che, storicamente, fu proprio l'inadeguatezza della meccanica statistica classica, nella spiegazione di molte delle proprietà della materia all'equilibrio termico, a determinare la scoperta, lo sviluppo e gli spettacolari successi della teoria dei quanti. Infine ma non ultimo, l'inserimento dei corsi semestrali, sempre nell'ambito del nuovo ordinamento del corso di laurea in fisica, fa dei fondamenti della termodinamica statistica classica il naturale pilastro di una prima parte semestrale in un corso di meccanica statistica: è stata principalmente quest'ultima esigenza didattica a spingermi verso l'elaborazione (per me piuttosto faticosa) di questo piccolo contributo.

Il germe, da cui è scaturito questo lavoro, è costituito da appunti dattiloscritti di Marco Toller, a lungo professore ordinario di fisica teorica all'Università di Trento e ora ritiratosi, con cui ho avuto la fortuna di collaborare nei primi anni della mia attività scientifica. Già nella metà degli anni '70, egli inseriva sostanzialmente questo materiale nei corsi di meccanica razionale ed istituzioni di fisica teorica da lui tenuti mostrandosi, come in molte altre occasioni durante la sua lunga carriera di ricercatore e didatta, un vero innovatore. Ricordo con molto piacere il senso di illuminazione, entusiasmo e curiosità che la lettura e lo studio di quegli appunti suscitarono in me, allora, fresco di laurea. Mi riterrei molto gratificato se questo lavoro potesse riprodurre, anche parzialmente, analoghi effetti su qualche spirito giovane ed affamato di comprendere per spingerlo, poi, a cimentarsi con le numerose opere di altissimo livello esistenti in materia (alcune delle quali citate nella bibliografia alla fine dei paragrafi).

Sono poi riconoscente a Sandro Graffi, professore ordinario di meccanica razionale dell'Università di Bologna, per la sua attenta e critica lettura del manoscritto così come per le conseguenti stimolanti discussioni.

Desidero infine esprimere il mio profondo ringraziamento a Paola Giacconi per il suo prezioso aiuto nell'elaborazione dei problemi ed esercizi, non che a Mattia Luzzi per la sua paziente ed essenziale opera di controllo delle formule nei problemi ed esercizi. Considero questi ultimi, infatti, parte integrante cruciale del presente lavoro in quanto difficilmente, da parte del neofita, si può familiarizzare con il soggetto, tutt'altro che di rapida digestione, senza l'abitudine alla impostazione ed alla soluzione di più o meno semplici quesiti concreti.

Settembre 1996

Roberto Soldati

Il pensiero attende che un giorno il ricordo
di ciò che é stato perduto lo ridesti
e lo trasformi in teoria.

Non c'è correzione, per quanto marginale o insignificante,
che non valga la pena di effettuare.
Di cento correzioni, ognuna può sembrare meschina e pedante;
insieme, possono determinare un nuovo livello del testo.

Theodor W. Adorno

*A Paola,
stella polare nelle mie tenebre,
balsamo lieve per i miei dolori,
rifugio sereno nelle mie tempeste.*

INTRODUZIONE

L'osservazione empirica pone il seguente quesito fondamentale, indicato talvolta come *legge zero della termodinamica*: in quale senso un sistema meccanico isolato, che consiste di un grandissimo numero N di particelle, raggiunge lo stato di equilibrio termodinamico, in cui tutte le variabili macroscopiche acquistano valori praticamente stazionari, a meno di piccole fluttuazioni. Storicamente, la soluzione di questo problema fu alla base della creazione della meccanica statistica da parte di Ludwig Boltzmann, il quale, per primo, seppe indicare in che modo il comportamento irreversibile di un sistema macroscopico possa essere riconciliabile con un modello meccanico microscopico rigorosamente reversibile.

Un apparente conflitto con le leggi della dinamica classica era suggerito dal cosiddetto *teorema di ricorrenza* di Poincaré. Consideriamo un sistema meccanico formato da N costituenti elementari identici, che chiameremo *atomi* o *molecole*, ognuno dei quali possieda f gradi di libertà, in modo che $n = Nf$ sia il numero di gradi di libertà complessivo del sistema. Supponiamo poi che il sistema meccanico in oggetto sia *isolato*, cioè tale che la sua energia totale e il suo impulso totale non cambino nel tempo e che non siano presenti nel sistema vincoli dipendenti dal tempo. Sia poi $(p_1, \dots, p_n; q_1, \dots, q_n)$ un sistema di coordinate canoniche che descriva gli stati del sistema meccanico. Per un sistema meccanico isolato, il moto della sua *immagine* o *punto rappresentativo* nello spazio delle fasi Γ di dimensione $2n$ resta sulla superficie ad energia costante $H(p_1, \dots, p_n; q_1, \dots, q_n) = E$, dove H è la funzione di Hamilton ed E l'energia totale; il moto è limitato negli impulsi dalla energia totale finita E e dalla energia potenziale attrattiva limitata inferiormente, nelle coordinate dal volume finito entro cui le molecole sono racchiuse. Per un siffatto sistema meccanico, a partire da un punto P sulla superficie ad energia costante, il teorema afferma che, per ogni regione intorno a P , esiste un intervallo temporale τ entro cui il punto rappresentativo del sistema ritornerà nella regione medesima.

La soluzione che Boltzmann e Gibbs diedero dell'apparente paradosso fu la seguente: *esistono due livelli per la osservazione e la descrizione di un sistema, quello molecolare o microscopico e quello termodinamico o macroscopico*. L'equilibrio termico di un sistema è una nozione macroscopica, la cui descrizione è caratterizzata da un piccolo numero, piccolo rispetto ad N , di quantità macroscopiche; per la sua descrizione non è necessario, e neppure utile, conoscere con precisione il cammino della sua immagine sulla superficie ad energia costante. Una illustrazione elementare, ma illuminante, dei concetti sopra esposti è data dalla trattazione di Boltzmann del sistema macroscopico più semplice: un gas diluito. Nel seguito di questa Premessa farò essenzialmente riferimento alle considerazioni contenute nel primo capitolo del libro di G. E. Uhlenbeck e G. W. Ford (1963): *Lectures in Statistical Mechanics*, American Mathematical Society, Providence.

Consideriamo dunque una mole di gas monoatomico di atomi puntiformi, in condizioni tali per cui si possano trascurare le forze interatomiche – si veda a proposito la Nota 1. alla fine del paragrafo. Le proprietà macroscopiche di un tale sistema, che supporremo isolato, sono determinate dalla energia totale E , dal volume V del recipiente in cui è racchiuso e dalla distribuzione degli N punti che rappresentano le coordinate e gli impulsi degli N atomi del gas nello spazio delle fasi μ a 6 dimensioni di un singolo atomo: chiameremo questa la

μ -distribuzione. Per assegnare la μ -distribuzione di un numero finito N di punti, si deve dividere lo spazio μ (limitato in quanto V ed E sono fissati) in un grande numero M di celle *fisicamente infinitesime* $\omega_1, \dots, \omega_M$ e determinare, ad ogni istante, i numeri N_1, \dots, N_M di atomi in queste celle. Con il termine *fisicamente infinitesime* si suole indicare la seguente approssimazione: da una parte, i numeri di occupazione N_i delle celle devono essere molto grandi, macroscopici. Di conseguenza, avremo evidentemente che $M \ll fN$. D'altra parte, essendo $E \pm \Delta E$ il valore misurato della energia totale con relativo errore, la variazione dei valori dell'energia dei singoli atomi all'interno di ogni cella deve essere così piccola che, comunque si scelga l'energia di un atomo della cella come riferimento, l'energia totale risultante resti in accordo con il valore misurato entro l'errore sperimentale. Dal punto di vista empirico macroscopico, è dunque più appropriato considerare uno *strato energetico*, termine con cui indichiamo la regione nello spazio delle fasi Γ compresa fra le due superfici ad energia costante di energie $E \pm \Delta E$.

Risulta evidente che la μ -distribuzione (descrizione macroscopica) descrive lo stato del gas con molto minore dettaglio di quanto non accada se invece si specificano le coordinate del punto rappresentativo (descrizione microscopica). Infatti, mentre ogni immagine individua una sola μ -distribuzione, è semplice vedere che ad una fissata μ -distribuzione corrisponde una intera regione nello spazio delle fasi Γ , il cui volume è dato da

$$W = N! \prod_{i=1}^M \frac{\omega_i^{N_i}}{N_i!} \quad . \quad (1)$$

Prova. La μ -distribuzione $\{(N_i, \omega_i)\}$, $i = 1, \dots, M$ non cambia se muoviamo gli atomi all'interno delle rispettive celle, da cui il fattore

$$\omega_1^{N_1} \omega_2^{N_2} \dots \omega_M^{N_M} \quad .$$

Inoltre, la μ -distribuzione non varia se si scambiano due atomi tra due diverse celle, ciò che dà il fattore

$$\frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_M!} \quad ,$$

da cui segue la (1). C.V.D.

I numeri di occupazione N_k sono poi ovviamente vincolati a soddisfare le relazioni

$$\sum_{k=1}^M N_k = N \quad , \quad \sum_{k=1}^M N_k \epsilon_k = E \quad , \quad (2)$$

dove ϵ_k è la energia di riferimento per i singoli atomi della k -esima cella; si osservi che è sempre possibile scegliere le ϵ_k tali da soddisfare la seconda delle equazioni (2), grazie alla approssimazione di celle fisicamente infinitesime. Le porzioni di strato energetico che corrispondono alle diverse μ -distribuzioni occuperanno un volume dello spazio delle fasi Γ , la cui misura sarà indicata con $W[\{N_i; \omega_i\}]$. Chiameremo la quantità $W[\{N_i; \omega_i\}]$ *estensione in fase* dello stato macroscopico o μ -distribuzione $\{N_i; \omega_i\}$. Vale allora il seguente

Teorema: se i numeri d'occupazione N_k sono molto grandi $\forall k = 1, \dots, M$, si ha allora che la *distribuzione di Maxwell-Boltzmann* $\{N_i^*; \omega_i\}$

$$N_i^* = A\omega_i e^{-\beta\epsilon_i} \quad , \quad (3)$$

dove A e β sono costanti, corrisponde ad un volume di misura $W_*[\{N_i^*; \omega_i\}]$ che occupa la quasi totalità dello strato energetico.

Prova. Dalla formula asintotica di *de Moivre–Stirling* per la funzione gamma di Eulero

$$\begin{aligned} \ln \Gamma(z) &= z \ln z - z - \frac{1}{2} \ln z + \ln \sqrt{2} \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{m}{(m+2)(m+1)} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(z+n)^{m+1}} \\ &\underset{|z| \rightarrow \infty}{\sim} z \ln z - z + O(\ln z) \quad , \end{aligned} \quad (4)$$

tenendo conto che $N_i! = \Gamma(N_i + 1)$, si ricava l'espressione del termine dominante per la quantità $\ln W[\{N_i; \omega_i\}]$, nel limite di grandi numeri d'occupazione delle cellette e cioè

$$\ln W \underset{N \rightarrow \infty}{\sim} N \ln N - \sum_{i=1}^M N_i \ln \frac{N_i}{\omega_i} \quad . \quad (5)$$

Cerchiamo i punti stazionari di quest'ultima espressione, tenendo conto dei vincoli (2): introduciamo a questo scopo la funzione ausiliaria

$$\begin{aligned} \psi(\alpha, \beta; N_1, \dots, N_M) &= N \ln N - \sum_{i=1}^M N_i \ln \frac{N_i}{\omega_i} \\ &+ \alpha \left(\sum_{i=1}^M N_i - N \right) - \beta \left(\sum_{i=1}^M N_i \epsilon_i - E \right) \quad , \end{aligned} \quad (6)$$

da cui si ricava subito

$$\frac{\partial \psi}{\partial N_i} = - \ln \frac{N_i}{\omega_i} - 1 + \alpha - \beta \epsilon_i \quad , \quad (7)$$

da cui ancora i valori stazionari

$$\ln \frac{N_i^*}{\omega_i} = \alpha - 1 - \beta \epsilon_i \quad , \quad (8)$$

e pertanto

$$N_i^* = A\omega_i e^{-\beta\epsilon_i} \quad , \quad A = e^{\alpha-1} \quad . \quad (9)$$

Le derivate seconde ci assicurano che i valori stazionari corrispondono ad un massimo estremamente pronunciato e stretto – vedi Nota 2. – in quanto

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial N_i \partial N_j} = - \frac{1}{N_i} \delta_{ij} \quad ; \quad (10)$$

dunque

$$\ln W = \ln W_* - \frac{1}{2} \sum_{k=1}^M \frac{(N_k - N_k^*)^2}{N_k^*} + \dots \quad , \quad (11)$$

e pertanto

$$\frac{W}{W_*} \stackrel{N \rightarrow \infty}{\sim} \prod_{k=1}^M \exp \left\{ - \frac{(N_k - N_k^*)^2}{2N_k^*} \right\} \quad (12)$$

da cui si evince che i numeri di occupazione delle cellette seguono una distribuzione normale la cui semi-larghezza relativa è ordine $O(N_i^*)^{-1/2}$ per la generica i -esima celletta.

Tipicamente $N \sim N_A \equiv \text{numero di Avogadro} = 6,02 \times 10^{23}$ molecole per mole e, di conseguenza, la conclusione è che la distribuzione di Maxwell–Boltzmann data da $\{N_i^*; \omega_i\}$ [James Clerk Maxwell (1860): *Phil. Mag.* **19**, 19; *ibid.* **20**, 1; Ludwig Boltzmann (1868): *Wien. Ber.* **58**, 517] insieme agli stati macroscopici *essenzialmente* di tipo Maxwell–Boltzmann, cioè quelli per cui

$$\sum_{k=1}^M \frac{(N_k - N_k^*)^2}{N_k^*} \leq 1 \quad , \quad (13)$$

occupano nel loro insieme la quasi totalità dello strato energetica.

C.V.D.

Possiamo allora identificare la collezione delle μ -distribuzioni che soddisfano la (13) con lo stato di equilibrio termico del gas, mentre tutte le altre μ -distribuzioni corrisponderanno a stati macroscopici di non equilibrio del sistema. Infatti, se si **assume** che, nel moto del punto rappresentativo sulla superficie compresa tra le due superfici ad energia costante $E - \Delta E$ ed $E + \Delta E$, non vi sia alcuna preferenza per una qualunque porzione della regione stessa e che, nel corso del tempo, ogni parte accessibile venga raggiunta, allora è estremamente plausibile che il periodo di tempo $t(\Omega)$, durante il quale l'immagine si trova all'interno di una regione Ω sia essenzialmente determinato dalla misura stessa di Ω .

Si può quindi comprendere come non vi sia incompatibilità tra tempo di *ricorrenza* e tempo di *rilassamento*: il primo corrisponde al tempo impiegato dall'immagine per visitare la superficie ad energia costante e ritornare in prossimità del punto di partenza, in accordo con il teorema di Poincarè, il secondo corrisponde invece al tempo impiegato da una osservabile fisica macroscopica per raggiungere il suo valore d'equilibrio termico. Ora, per un cm^3 di idrogeno a 0°C , il tempo di ricorrenza si può ragionevolmente stimare dell'ordine [si veda G. Gallavotti (1995): *Meccanica Statistica*, Quaderni CNR, Firenze, p. 15]

$$\tau_{\text{ricorrenza}} \simeq 10^{-14} \times 10^{10^{19}} \text{ secondi} \quad , \quad (14)$$

un periodo enormemente più lungo dell'età dell'Universo, attualmente ritenuta pari a $t_0 = 13,7 \pm 0.2$ Gyr. D'altra parte, il tempo di rilassamento sarà, per quanto sopra esposto, proporzionale a $(\overline{W} - W_*)$, dove con \overline{W} si indica la misura dell'intero strato energetico. Risulta dunque del tutto plausibile una relazione del tipo $\tau_{\text{rilassamento}} = \varepsilon \tau_{\text{ricorrenza}}$, dove $\varepsilon \simeq [(\overline{W} - W_*)/W_*]$ tende molto rapidamente a zero con il crescere del numero dei gradi di libertà del sistema.

Nel fondamentale lavoro di Ludwig Boltzmann (1872): *Wien. Ber.* **66**, 275, viene stabilita la formula che connette l'entropia $S(T, V)$ di uno stato di equilibrio termodinamico di un gas perfetto con la corrispondente estensione in fase dello stato macroscopico di Maxwell-Boltzmann, e cioè

$$S = k \ln W_* \quad (15)$$

ove $k = 1,380\,650\,5(24) \times 10^{-23} \text{ J }^\circ\text{K}^{-1}$ è la costante di Boltzmann. Abbiamo infatti che nel limite del continuo risulta (si veda la Nota 3.)

$$N_i^* \approx dN = (N/V)(2\pi mkT)^{-3/2} \exp\{-\mathbf{p}^2/2mkT\} d^3r d^3p \quad (16)$$

da cui

$$\begin{aligned} S(T, V) &= Nk \ln N - Nk(2\pi mkT)^{-3/2} \int d^3p \exp\{-\mathbf{p}^2/2mkT\} \\ &\times \left\{ \ln N - \ln V - \frac{3}{2} \ln(2\pi mkT) - \frac{\mathbf{p}^2}{2mkT} \right\} \\ &= Nk \ln V + C_V \ln T + \text{costante} \end{aligned} \quad (17)$$

in accordo con la ben nota formula della termodinamica classica [si veda, per esempio, Enrico Fermi (1972): *Termodinamica*, Boringhieri, Torino, eq. (14.8) p. 72]. Il fatto che l'entropia di un sistema isolato non possa mai diminuire in qualunque trasformazione ha dunque un'interpretazione molto chiara dal punto di vista statistico.

Abbiamo già sottolineato la differenza sostanziale tra il concetto dinamico o microscopico e quello termodinamico o macroscopico di stato di un sistema. Per definire lo stato microscopico del sistema è necessario avere una conoscenza dettagliata della posizione e del movimento di tutti gli $n = fN$ gradi di libertà che compongono il sistema. Lo stato macroscopico del sistema, invece, è definito assegnando un numero molto minore di parametri $M \ll fN$, vale a dire i numeri di occupazione delle cellette $\{N_i; \omega_i\}$, $i = 1, 2, \dots, M$. Ne segue quindi che ad un determinato stato termodinamico corrisponde un numero enorme di stati dinamici del sistema meccanico in oggetto.

La meccanica statistica fissa pertanto alcuni criteri per assegnare il numero W di stati dinamici che corrispondono a un dato stato termodinamico. Di conseguenza, con la meccanica statistica si introduce per la prima volta in Fisica il concetto di **probabilità di uno stato termodinamico**: questo numero compreso tra zero e uno, è dato dal rapporto W/\overline{W} , vale a dire dal rapporto tra il numero di stati dinamici che concorrono a formare lo stato termodinamico in oggetto ed il numero totale degli stati dinamici accessibili al sistema quasi-isolato. Dal punto di vista della meccanica statistica risulta che in un sistema isolato avvengono spontaneamente solo quelle trasformazioni che portano il sistema meccanico a stati termodinamici di maggiore probabilità; lo stato macroscopico più stabile del sistema sarà allora lo stato termodinamico di probabilità massima compatibile con la fissata energia totale del sistema, vale a dire la condizione di equilibrio che, nel caso del gas diluito, corrisponde all'insieme degli stati macroscopici individuati dalla (13).

Come abbiamo visto, la suddivisione in cellette dello spazio delle fasi di un sistema meccanico ci permette di calcolare l'estensione in fase W mediante l'analisi combinatoria e quindi, grazie alla formula di Boltzmann, di dare una definizione statistica dell'entropia di

uno stato di equilibrio termico. Si deve tuttavia osservare che il valore di W , e quindi anche il valore dell'entropia, dipende dalla dimensione delle cellette che si è scelta arbitrariamente; se si prendono cellette di dimensioni piccolissime, al limite infinitesime, si trova allora che sia W sia S divengono infinitamente grandi e negativi. Si può facilmente vedere che, se si cambiano le ω_i , anche W viene ad essere variato per un fattore moltiplicativo. Ma dalla relazione di Boltzmann $S = k \ln W_*$, segue che un fattore indeterminato in W_* genera una costante additiva indeterminata nell'entropia S . Queste considerazioni ci fanno vedere che la meccanica statistica classica non può portare a una determinazione della costante dell'entropia.

L'arbitrarietà associata a W , e quindi anche all'entropia, nella descrizione classica può essere eliminata ricorrendo ai principi della meccanica quantistica; e ciò in quanto detta teoria introduce la discretizzazione dei possibili valori dell'energia per una sistema meccanico macroscopico che corrisponde a una porzione di materia. Nel caso del gas diluito, si può dimostrare che questa discretizzazione equivale, ai fini della statistica, a una suddivisione dello spazio μ in cellette di volume h^f , dove h è la costante di Planck ($h = 6,626\,069\,3(11) \times 10^{-27}$ erg s) ed f il numero di gradi di libertà della singola molecola.

Nella meccanica statistica basata sulla teoria quantistica scompare ogni indeterminazione nella definizione del numero degli stati dinamici W corrispondenti a un dato stato termodinamico. Secondo la relazione di Boltzmann, che rimane inalterata nel passaggio alla meccanica quantistica, il valore di W che corrisponde a $S = 0$ è $W = 1$. Quindi, interpretato statisticamente, il *teorema di Nerst*, o terzo principio della termodinamica, asserisce che *allo stato termodinamico di un sistema, nel limite dello zero assoluto, corrisponde un solo stato dinamico possibile, precisamente lo stato di minima energia del sistema o stato fondamentale*. Si può infatti dimostrare in meccanica quantistica che nei solidi cristallini e nell'elio liquido, che corrispondono agli stati di aggregazione possibili della materia in prossimità dello zero assoluto, lo stato fondamentale è unico ed è separato dal primo stato eccitato da un salto finito di energia.

Note.

1. Consideriamo un volume V di gas che, all'equilibrio termico a temperatura assoluta T , soddisfi l'equazione di stato dei gas perfetti $pV = nRT$, dove n è il numero di moli del gas, p la pressione esercitata dal gas sulle pareti del contenitore mentre R rappresenta la costante fenomenologica dei gas $R = 8,314 \text{ J } ^\circ\text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. In condizioni normali o standard, vale a dire per $T = 273,15 \text{ } ^\circ\text{K}$ e $p = 101\,325 \text{ Pa}$, il valore sperimentale del volume molare, cioè il volume occupato da una mole di gas perfetto, è pari a $22,413\,996(39) \times 10^3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Tenendo conto del fatto che una mole di qualunque sostanza contiene un numero di Avogadro di molecole $N_A = 6,022\,141\,5(10) \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, ne segue che ogni molecola di un gas perfetto in condizioni standard ha a disposizione uno spazio libero equivalente ad una sfera di volume $v = 37,218 \times 10^{-21} \text{ cm}^3$, detto *volume molecolare* o *volume atomico* del gas perfetto in condizioni standard, il cui raggio è pari a $r_* = 20,5 \text{ \AA}$. D'altro canto, un potenziale d'interazione atomico realistico è quello ottenuto per la prima volta da Lennard-Jones, J.E. (1924) *Proc. Roy. Soc. London A* **106**, p. 463, vale a dire:

$$\phi(r) = 4\varepsilon \left\{ \left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right\}$$

dove r indica la distanza fra gli atomi e, tipicamente, $\varepsilon \sim 10^{-4} \div 10^{-2} \text{ eV}$, $r_0 \sim 1 \text{ \AA}$. Per esempio, nel caso dell'argon si trova sperimentalmente che $r_0 = 3,82 \text{ \AA}$, $\varepsilon = 1,03 \times 10^{-2} \text{ eV}$. Di conseguenza, appare evidente che l'energia di interazione attrattiva tra due atomi posti a una distanza r_* risulta data da

$$\phi(r_*) \approx -4\varepsilon \left(\frac{r_0}{r_*} \right)^6$$

e quindi dell'ordine di $10^{-10} \div 10^{-8} \text{ eV}$, mentre l'energia cinetica media kT risulta in condizioni standard dell'ordine di $26 \times 10^{-3} \text{ eV}$. Questo mostra chiaramente che nel gas perfetto l'interazione tra le molecole è del tutto trascurabile.

Un'ulteriore considerazione che rafforza quella sopra esposta e che porta alla stessa conclusione è la seguente. Cominciamo con l'osservare che per potere parlare di gas in senso macroscopico è necessario considerare un numero sufficientemente grande di molecole, in modo che la conoscenza delle proprietà fisiche del sistema sia ragionevolmente accurata e non intervengano in modo essenziale i dettagli della sua struttura microscopica. Siamo così condotti a definire, a una fissata temperatura e pressione, un volume minimo al di sotto del quale il gas non può essere più considerato un sistema macroscopico. Tale volume minimo può essere fissato richiedendo, ad esempio, che le fluttuazioni della densità e della pressione siano sufficientemente piccole.

Le fluttuazioni della pressione $\Delta p/p$, in un volume contenente in media N molecole, sono dell'ordine $1/\sqrt{N}$, avendo assunto per le fluttuazioni una distribuzione normale gaussiana. Se ragionevolmente prendiamo $\Delta p/p \sim 10^{-3}$ (di quest'ordine di grandezza sono, percentualmente, le differenze fra un gas reale ed un gas perfetto, in condizioni standard) si ottiene che il *minimo campione macroscopico* di gas contiene circa 10^6 molecole. Usando l'equazione di stato per il gas perfetto $pV = NkT$, dove $k = 1,380\,650\,5(24) \times 10^{-23} \text{ J}$

$^{\circ}\text{K}^{-1}$ è la costante di Boltzmann, si vede che questo numero corrisponde – in condizioni normali di pressione e temperatura – a un volume $V_0 = 3,6 \times 10^{-14} \text{ cm}^3$, cioè a un cubo di $3,3 \times 10^{-5} \text{ cm}$ di lato. Tenendo conto che, nelle stesse condizioni, il valore che si ottiene per il libero cammino medio è $\lambda \sim 10^{-4} \text{ cm}$, possiamo concludere ancora che per volumi di gas almeno dell'ordine di V_0 gli urti tra le molecole possono essere trascurati e che quindi un gas reale si comporterà praticamente come un gas perfetto.

2. Se $x = \bar{x}$ è un punto di massimo relativo per la curva $f(x)$, si definisce *semi-larghezza assoluta* σ della curva nell'intorno del massimo la quantità

$$\sigma = \sqrt{\left| \frac{f(\bar{x})}{f''(\bar{x})} \right|} \quad (18)$$

mentre la *semi-larghezza relativa* della curva nell'intorno del massimo è data da σ/\bar{x} . Se $f(x) = \exp\{\psi(x)\}$ abbiamo

$$\sigma = |\psi''(\bar{x})|^{-1/2} . \quad (19)$$

In particolare, per la gaussiana normalizzata risulta

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left\{-\frac{(x-\bar{x})^2}{2\sigma^2}\right\} . \quad (20)$$

3. Nel limite del continuo le dimensioni delle cellette divengono infinitesime; potremo allora, come intuitivamente evidente, sostituire gli indici discreti con variabili continue e le sommatorie con integrali. Valgono allora le seguenti corrispondenze e approssimazioni

$$\begin{aligned} i, j, k, \dots &\longrightarrow (\mathbf{r}, \mathbf{p}) = (\mathbf{r}, m\mathbf{v}) \\ \omega_i &\approx d^3r d^3p \\ N_i^* &\approx dN = A d^3r d^3p \exp\left\{-\beta \frac{\mathbf{p}^2}{2m}\right\} \\ \sum_{i=1}^M N_i^* &\longrightarrow \int dN \end{aligned}$$

Tali corrispondenze e approssimazioni portano alle relazioni

$$N = AV \int d^3p \exp\left\{-\beta \frac{\mathbf{p}^2}{2m}\right\} \quad (22)$$

$$E = AV \int d^3p \frac{\mathbf{p}^2}{2m} \exp\left\{-\beta \frac{\mathbf{p}^2}{2m}\right\} \quad (23)$$

da cui

$$A = \frac{N}{V} \left(\frac{\beta}{2\pi m} \right)^{3/2}, \quad \beta = \frac{3N}{2E} . \quad (24)$$

Inoltre, dalla teoria cinetica elementare si deduce che $3PV = 2E$ da cui, tenendo conto dell'equazione di stato dei gas perfetti, si ha $\beta = 1/kT$. In conclusione potremo scrivere

$$\begin{aligned}
 k \ln W_* &\stackrel{N \rightarrow \infty}{\sim} Nk \ln N - k \sum_{i=1}^M N_i^* \ln \frac{N_i^*}{\omega_i} \approx \\
 &Nk \ln N - Nk(2\pi mkT)^{-3/2} \int d^3p \exp\{-\mathbf{p}^2/2mkT\} \\
 &\times \left\{ \ln N - \ln V - \frac{3}{2} \ln(2\pi mkT) - \frac{\mathbf{p}^2}{2mkT} \right\} \\
 &= Nk \left\{ 1 + \ln V + \frac{3}{2} \ln(2\pi mkT) \right\} \\
 &= Nk \ln V + \frac{3}{2} Nk \ln T + Nk \left[1 + \frac{3}{2} \ln(2\pi mk) \right] \\
 &= Nk \ln V + \frac{3}{2} Nk \ln T + \text{costante} .
 \end{aligned}$$

Grandezze atomiche caratteristiche.

Densità molecolare di un gas ideale in condizioni standard	$2,6867772 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$
Energia termica media kT a $300 \text{ }^\circ\text{K}$	$2,585 \times 10^{-2} \text{ eV}$
Energia coulombiana e^2/r a distanza di 1 \AA	$14,4 \text{ eV}$
Energia magnetica $B\mu_B$ a 1 T	$5,788381804(39) \times 10^{-5} \text{ eV}$
Lunghezza d'onda termica media per $m = 1$ u e $T = 273,15 \text{ }^\circ\text{K}$	$1,06 \text{ \AA}$
Densità di elettroni nel sodio	$1,26 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$
Energia di Fermi per il sodio	$3,14 \text{ eV}$
Temperatura di Fermi per il sodio	$3,64 \times 10^4 \text{ }^\circ\text{K}$
Volume atomico del rame	$1,2 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$