

SISTEMI ISOLATI: L'INSIEME MICROCANONICO

II.1. Insiemi statistici e teorema di Liouville.

Nel capitolo precedente, abbiamo basato la trattazione della Meccanica Statistica sul concetto di media temporale, secondo la via originariamente seguita da Boltzmann. Vogliamo ora brevemente illustrare un'altra via per la trattazione della Meccanica Statistica dei sistemi all'equilibrio, fondata sul concetto degli insiemi statistici, introdotto da Boltzmann e sviluppato successivamente da Gibbs.

Consideriamo un sistema macroscopico di cui sia noto, ad un dato istante, il suo *stato macroscopico* descritto dall'insieme dei valori di un certo numero di grandezze fisiche macroscopiche operativamente misurabili come: la densità media, la densità delle varie componenti chimiche, il campo di velocità in un fluido, quello delle deformazioni in un solido, la densità di energia cinetica e di energia interna, la densità di carica e di corrente, la polarizzazione elettrica e magnetica, la pressione, la temperatura, la suscettività, il calore specifico, etc. etc.. La conoscenza all'istante iniziale dei valori di queste grandezze dà, evidentemente, una informazione molto meno ricca che non l'assegnazione delle coordinate e dei momenti di tutte le particelle del sistema, ciò che descrive lo *stato microscopico* del sistema stesso. Effettivamente, un numero enorme di stati microscopici iniziali è compatibile con la descrizione macroscopica sopra specificata.

Vale la pena osservare che la descrizione macroscopica non ha un carattere univoco ed assoluto in quanto, per la sua stessa natura, dipende dal tipo e dalla raffinatezza degli

strumenti di misura, nonché dall'abilità dello sperimentatore. Ciò non di meno, essa costituisce la sola descrizione operativamente ben definita in termini di osservabili, cioè grandezze fisiche sperimentalmente misurabili. D'altro canto, la descrizione microscopica, fondata sulla dinamica atomica e molecolare, è invero formulata in modo univoco ed assoluto in termini di quantità matematicamente ben definite ma, tuttavia, non accessibili direttamente all'osservazione. Sarà quest'ultima, pertanto, quella suscettibile di modificazioni drastiche e profonde, come si realizza nel passaggio dalla meccanica classica alla odierna teoria dei quanti.

Immaginiamo allora un numero grandissimo di copie del sistema considerato, in corrispondenza con ogni possibile stato microscopico compatibile con un dato stato macroscopico che supponiamo assegnato; ognuna di esse può coincidere, ad un dato istante, con il sistema fisico considerato. Questo insieme di copie si chiama *insieme statistico* relativo al sistema fisico considerato. L'introduzione dell'insieme statistico, detto anche *insieme rappresentativo*, è utile per rappresentare matematicamente una situazione in cui non si ha una conoscenza precisa delle condizioni iniziali. In questa situazione noi abbiamo, in realtà, un solo sistema fisico ma non conosciamo quale punto nello spazio delle fasi al tempo t lo rappresenti e, dunque, dobbiamo ragionare su tutti i punti rappresentativi compatibili con lo stato macroscopico nella loro totalità.

Da un punto di vista geometrico, l'insieme statistico è rappresentato da una distribuzione di punti nello spazio delle fasi Γ_{2n} del sistema, che è caratterizzata da una funzione densità $\rho(q, p; t)$ tale che

$$\rho[q(t), p(t); t] d^n q d^n p$$

dia il numero di copie del sistema contenute nell'elemento di volume $d^n q d^n p$ intorno a (q, p) al tempo t . Al passare del tempo, i punti rappresentativi si muovono percorrendo diverse

traiettorie. Notiamo incidentalmente che traiettorie diverse non si incontrano mai. Infatti, se due traiettorie avessero un punto in comune, potremmo considerare questo come una condizione iniziale; dato che la condizione iniziale determina univocamente il moto, le due traiettorie devono coincidere. Il moto dei punti rappresentativi nello spazio delle fasi si può interpretare come il moto delle particelle che costituiscono un fluido di densità ρ .

Vale allora il *Teorema di Liouville*:

$$\frac{d\rho}{dt} \equiv \frac{\partial\rho}{\partial t} + \{\rho, H\} = 0 \quad . \quad (1.1)$$

Prova. Introduciamo nello spazio delle fasi i seguenti vettori a $2n$ componenti

$$\mathbf{z} \equiv (z_1, \dots, z_{2n}) = (q_1, \dots, q_n; p_1, \dots, p_n) \quad ; \quad (1.2a)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{V}(\mathbf{z}) &\equiv [V_1(\mathbf{z}), \dots, V_{2n}(\mathbf{z})] \\ &= \left(\frac{\partial H}{\partial p_1}, \dots, \frac{\partial H}{\partial p_n}; -\frac{\partial H}{\partial q_1}, \dots, -\frac{\partial H}{\partial q_n} \right) \quad ; \end{aligned} \quad (1.2b)$$

allora le equazioni di Hamilton si possono scrivere nella seguente forma vettoriale

$$\frac{d\mathbf{z}}{dt} = \mathbf{V}(\mathbf{z}) \quad . \quad (1.3)$$

Si noti che le componenti del vettore \mathbf{z} sono le coordinate del punto (q, p) . La velocità di un punto rappresentativo nello spazio delle fasi dipende solo dalla sua posizione ed è data da $\mathbf{V}(\mathbf{z})$: per questo motivo, il moto del punto rappresentativo nello spazio delle fasi è detto *stazionario*. Si osservi inoltre che $\mathbf{V}(\mathbf{z})$ si può considerare come un campo vettoriale nello spazio delle fasi.

Consideriamo ora nello spazio delle fasi una superficie a $2n - 1$ dimensioni di area infinitesima dS ed indichiamo con \mathbf{n} il versore normale a tale superficie. Il numero di punti rappresentativi che attraversano la superficie nell'intervallo di tempo dt è il numero di punti contenuti in un prisma di base dS e di altezza $\mathbf{n} \cdot \mathbf{V}dt$, cioè si ha

$$d\mathcal{N} = \mathbf{n} \cdot \mathbf{V}\rho \, dt dS \quad . \quad (1.4)$$

Consideriamo ora una regione \mathcal{R} nello spazio delle fasi racchiusa da una superficie S ed orientiamo verso l'esterno la normale \mathbf{n} ad un elemento di questa superficie. Il numero di punti rappresentativi contenuti in \mathcal{R} è

$$\mathcal{N}(t; [\mathcal{R}]) \equiv \int_{\mathcal{R}} \rho(\mathbf{z}, t) d^{2n}z \quad ; \quad (1.5)$$

se eguagliamo la derivata temporale di questo numero al numero di punti rappresentativi che attraversano la superficie per unità di tempo (considerando con il segno positivo quelli che entrano e con il segno negativo quelli che escono), otteniamo:

$$\frac{d}{dt} \mathcal{N}(t; [\mathcal{R}]) = \frac{d}{dt} \int_{\mathcal{R}} \rho(\mathbf{z}, t) d^{2n}z = - \oint_S \rho \mathbf{V} \cdot \mathbf{n} dS \quad . \quad (1.6)$$

Scambiando integrazione e derivazione ed utilizzando il teorema della divergenza ricaviamo

$$\int_{\mathcal{R}} d^{2n}z \left[\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{V}) \right] = 0 \quad . \quad (1.7)$$

Siccome la regione \mathcal{R} è arbitraria e l'integrando è supposto continuo, possiamo concludere che

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{V}) = 0 \quad . \quad (1.8)$$

Questa è l'equazione di continuità che esprime la conservazione del numero di particelle. Essa è del tutto simile all'equazione che esprime la conservazione della massa o della carica elettrica, a parte il numero di dimensioni dello spazio. Ricordando la definizione di divergenza, si ha

$$\begin{aligned} \nabla \cdot (\rho \mathbf{V}) &= \sum_{i=1}^{2n} \frac{\partial(\rho V_i)}{\partial z_i} = \\ &= \sum_{i=1}^{2n} V_i \frac{\partial \rho}{\partial z_i} + \rho \sum_{i=1}^{2n} \frac{\partial V_i}{\partial z_i} = \mathbf{V} \cdot \nabla \rho + \rho \nabla \cdot \mathbf{V} \quad . \end{aligned} \quad (1.9)$$

Dato che

$$\begin{aligned} \frac{d\rho}{dt} &= \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{2n} \dot{z}_i \frac{\partial \rho}{\partial z_i} \\ &= \frac{\partial \rho}{\partial t} + \mathbf{V} \cdot \nabla \rho \quad , \end{aligned} \quad (1.10)$$

dalla (1.8) e dalla (1.9) si ottiene un'altra forma dell'equazione di continuità

$$\frac{d\rho}{dt} + \rho \nabla \cdot \mathbf{V} = 0 \quad . \quad (1.11)$$

Se il moto dei punti rappresentativi è regolato da equazioni hamiltoniane si ha dalla (1.2b)

$$\nabla \cdot \mathbf{V} = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial p_i} - \frac{\partial^2 H}{\partial p_i \partial q_i} \right) = 0 \quad (1.12)$$

e dunque abbiamo dimostrato il teorema di Liouville. C.V.D.

L'insieme dei punti rappresentativi, cioè l'insieme delle copie del sistema fisico considerato, si muove al trascorrere del tempo come un fluido incompressibile.

II.2. L'insieme microcanonico.

Nel paragrafo precedente abbiamo introdotto un insieme costituito da \mathcal{N} copie del sistema fisico considerato, rappresentate da \mathcal{N} punti $P_1, \dots, P_{\mathcal{N}}$ nello spazio delle fasi. Come già osservato, un tale insieme statistico può servire per rappresentare matematicamente una situazione in cui non abbiamo una conoscenza completa delle condizioni iniziali, cioè dello stato microscopico del sistema. In questa situazione, noi abbiamo in realtà un solo sistema fisico, ma non sappiamo quale degli \mathcal{N} punti nello spazio delle fasi lo rappresenti e dunque dobbiamo ragionare su tutti gli \mathcal{N} punti.

Se abbiamo una grandezza (macroscopica) $f(q, p)$ potremo considerare il suo valor medio, relativamente all'insieme statistico, definito da

$$\langle f(t) \rangle = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{i=1}^{\mathcal{N}} f[P_i(t)] = \frac{1}{\mathcal{N}} \int d^{2n}z f[\mathbf{z}(t)] \rho[\mathbf{z}(t); t] \quad . \quad (2.1)$$

Si noti che dal teorema di Liouville segue subito che

$$\mathcal{N} = \int d^{2n}z \rho[\mathbf{z}(t); t] = \int d^{2n}z \rho[\mathbf{z}(0); 0] \quad , \quad (2.2)$$

cioè, ovviamente, il numero di copie del sistema si conserva al trascorrere del tempo.

Per descrivere un sistema all'equilibrio termodinamico è naturale considerare insiemi rappresentativi *stazionari*, per i quali cioè

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \quad \Longleftrightarrow \quad \{\rho, H\} = 0 \quad . \quad (2.3)$$

In questo caso, i valori medi delle grandezze (macroscopiche) risultano indipendenti dal tempo e potremo pertanto cercare di porli in relazione con le corrispondenti medie temporali discusse nel precedente capitolo.

Se consideriamo in particolare un sistema perfettamente isolato di energia totale E , dalla formula (5.3) del Cap.I, vediamo che il secondo membro dell'eguaglianza si può vedere

come una media eseguita rispetto ad un particolare insieme statistico, in cui tutti i punti rappresentativi stanno sulla superficie ergodica S_E distribuiti in modo tale che il numero di punti contenuti nell'elemento di superficie $d\Sigma$ intorno a $(q, p) \in S_E$ sia dato da

$$d\mathcal{N} = C_{\mathcal{N}} \frac{d\Sigma}{|\nabla H(q, p)|}, \quad (q, p) \in S_E, \quad (2.4)$$

dove $C_{\mathcal{N}}$ è una costante arbitraria che scompare nell'espressione (2.1) per il valor medio.

L'insieme statistico così definito si chiama *microcanonico* e rappresenta una situazione ideale in cui si conosce esattamente l'energia del sistema. Più concretamente, se consideriamo un sistema macroscopico *quasi isolato* la cui energia è nota a meno dell'errore sperimentale e compresa entro l'intervallo $E \pm \Delta E$, potremo caratterizzare il suo stato di equilibrio termodinamico attraverso il seguente

Postulato fondamentale:

quando un sistema macroscopico quasi isolato ha raggiunto l'equilibrio termodinamico, ogni stato microscopico possibile per il sistema è a priori ugualmente probabile.

Il corrispondente insieme rappresentativo sarà descritto dalla *distribuzione microcanonica*

$$\rho_m(q, p) = \begin{cases} \text{costante}, & \text{se } E - \Delta E \leq H(q, p) \leq E + \Delta E; \\ 0, & \text{altrove.} \end{cases} \quad (2.5)$$

I valori medi di una grandezza macroscopica $f(q, p)$ all'equilibrio termodinamico saranno dati dalla (5.3) del Cap.I nel caso ideale di un sistema perfettamente isolato oppure, per un sistema quasi isolato, da

$$\langle f \rangle = \frac{\int d^n q d^n p f(q, p) \rho_m[H(q, p)]}{\int d^n q d^n p \rho_m[H(q, p)]}. \quad (2.6)$$

Risulta evidente che il postulato di cui sopra, suggerito dalla evidenza sperimentale, appare equivalente alla assunzione della ipotesi ergodica che permette il calcolo delle medie temporali attraverso la (5.3) del Cap.I.

II.3. Pressione e valori medi di forze generalizzate.

Come vedremo nei prossimi capitoli, nella maggioranza dei casi è più opportuno nei calcoli utilizzare insiemi statistici diversi dal microcanonico. Tuttavia, è utile dare un esempio di calcolo di media microcanonica, cioè il calcolo del valor medio della forza F che si esercita sul pistone considerato nei paragrafi I.3. e I.4.. Lo stesso metodo si può usare per il calcolo del valor medio di una qualunque forza esterna generalizzata.

Dalle formule (4.3) e (5.4) del Cap.I abbiamo

$$\langle F \rangle = - \frac{(\partial/\partial E) \int d^n q d^n p (\partial H/\partial \alpha) \vartheta[E - H(q, p; \alpha)]}{(\partial/\partial E) \int d^n q d^n p \vartheta[E - H(q, p; \alpha)]} . \quad (3.1)$$

Consideriamo la funzione

$$\chi(x) = \begin{cases} 0, & \text{per } x \leq 0; \\ x, & \text{per } x \geq 0, \end{cases}$$

ed osserviamo che, nel senso delle distribuzioni,

$$\begin{aligned} \vartheta(x) &= \frac{d}{dx} \chi(x) \quad ; \\ \vartheta(E - H) \frac{\partial H}{\partial \alpha} &= - \frac{\partial}{\partial \alpha} \chi(E - H) \quad . \end{aligned}$$

Abbiamo dunque

$$\begin{aligned} - \frac{d}{dE} \int d^n q d^n p \frac{\partial H}{\partial \alpha} \vartheta(E - H) &= \frac{\partial}{\partial E} \frac{\partial}{\partial \alpha} \int d^n q d^n p \chi(E - H) \\ &= \frac{\partial}{\partial \alpha} \int d^n q d^n p \vartheta(E - H) \quad . \end{aligned}$$

Se indichiamo con

$$\Omega(E, n; \alpha) \equiv \int d^n q d^n p \vartheta[E - H(q, p; \alpha)] \quad (3.2)$$

il volume racchiuso dalla superficie ergodica S_E , abbiamo infine

$$\langle F \rangle = \frac{(\partial/\partial \alpha) \Omega(E, n; \alpha)}{(\partial/\partial E) \Omega(E, n; \alpha)} . \quad (3.3)$$

Nel caso in cui non siano presenti campi esterni, potremo anche usare, per descrivere la posizione del pistone, il volume V racchiuso nel cilindro, invece del parametro α . In tal caso, la hamiltoniana H dipende dal parametro V e così pure la grandezza Ω . Dato che, indicando con p la pressione e con A l'area del pistone, si ha

$$p = \frac{\langle F \rangle}{A} \quad , \quad \frac{dV}{d\alpha} = A \quad ,$$

potremo scrivere la (3.3) nella forma

$$p = \frac{(\partial/\partial V)\Omega(E, n, V)}{(\partial/\partial E)\Omega(E, n, V)} \quad . \quad (3.4)$$

Nel caso in cui la hamiltoniana del sistema dipenda da un certo numero di parametri esterni $\alpha_1, \dots, \alpha_r$, la (3.4) si estende immediatamente al caso del valore medio della i -esima forza generalizzata

$$\langle F_i \rangle = \frac{(\partial/\partial \alpha_i)\Omega(E, n; \alpha_1, \dots, \alpha_r)}{(\partial/\partial E)\Omega(E, n; \alpha_1, \dots, \alpha_r)} \quad , \quad i = 1, \dots, r \quad . \quad (3.5)$$

Vogliamo ora accennare ad una interessante conseguenza di quest'ultima equazione. Supponiamo che i parametri α_i varino nel tempo in maniera uniforme e molto lenta, in modo che nel calcolo del lavoro si possano sostituire la forza F e le forze generalizzate F_i con i rispettivi valori medi. In tal caso avremo

$$\delta E = - \sum_{i=1}^r F_i \delta \alpha_i \approx - \sum_{i=1}^r \langle F_i \rangle \delta \alpha_i$$

e dunque

$$\begin{aligned} \delta \Omega(E, n; \alpha_1, \dots, \alpha_r) &\equiv \frac{\partial \Omega}{\partial E} \delta E + \sum_{i=1}^r \frac{\partial \Omega}{\partial \alpha_i} \delta \alpha_i \\ &= \sum_{i=1}^r \left[- \langle F_i \rangle \frac{\partial \Omega}{\partial E} + \frac{\partial \Omega}{\partial \alpha_i} \right] \delta \alpha_i = 0 \quad . \end{aligned} \quad (3.6)$$

Si vede allora che, quando si varia in maniera uniforme e molto lenta uno qualunque dei parametri contenuti nella hamiltoniana, la grandezza $\Omega(E, n; \alpha_1, \dots, \alpha_r)$ resta costante. Si

dice che Ω è un *invariante adiabatico*. Dal punto di vista termodinamico, la trasformazione considerata è adiabatica, perchè non si ha scambio di calore (in quanto il sistema è isolato) ed è reversibile perchè il sistema, data la lentezza della trasformazione, resta sempre molto vicino all'equilibrio termodinamico.

II.4. Teoremi di equipartizione e del viriale.

Osserviamo ora che nei sistemi che ci interessano, come quello descritto dal modello classico per la struttura della materia del paragrafo I.2., l'energia cinetica è una funzione omogenea di secondo grado nei momenti canonici p_1, \dots, p_n e dunque vale la formula

$$T = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^n \frac{\partial H}{\partial p_j} p_j = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^n \dot{q}_j p_j \quad . \quad (4.1)$$

Si vede che a ciascun grado di libertà si può associare un contributo all'energia cinetica pari a

$$\frac{1}{2} p_j \frac{\partial H}{\partial p_j} \quad . \quad (4.2)$$

Nel caso in cui si utilizzino coordinate cartesiane e p_j sia una componente della quantità di moto di una particella di massa m , l'espressione (4.2) vale evidentemente $p_j^2/2m$.

Vogliamo ora calcolare il valor medio dell'energia cinetica associata ad un grado di libertà

$$\left\langle \frac{1}{2} p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} \right\rangle = \frac{(\partial/\partial E) \int d^n q d^n p \vartheta(E-H) p_i (\partial H/\partial p_i)}{2(\partial/\partial E) \Omega(E, n; \alpha_1, \dots, \alpha_r)} \quad . \quad (4.3)$$

Introducendo la funzione χ definita dalla formula (3.1) si ha

$$\frac{\partial}{\partial p_i} \chi(E-H) = -\vartheta(E-H) \frac{\partial H}{\partial p_i}$$

e dunque, integrando per parti rispetto a p_i ,

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} dp_i \vartheta(E-H) p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} &= - \int_{-\infty}^{+\infty} dp_i p_i \frac{\partial}{\partial p_i} \chi(E-H) \\ &= - p_i \chi(E-H) \Big|_{p_i=-\infty}^{p_i=+\infty} + \int_{-\infty}^{+\infty} dp_i \chi(E-H) \quad . \end{aligned}$$

Il primo termine dell'ultima espressione si annulla perchè quando $|p_i|$ diventa grande, $E-H$

diventa negativo e $\chi(E - H)$ si annulla. Integrando rispetto alle altre variabili si ha dunque

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial E} \int d^n q d^n p \vartheta(E - H) p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} &= \\ \frac{\partial}{\partial E} \int d^n q d^n p \chi(E - H) &= \\ \int d^n q d^n p \vartheta(E - H) &= \Omega(E, n; \alpha_1, \dots, \alpha_r) \end{aligned}$$

e sostituendo nella (4.3) si ottiene infine

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{1}{2} p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} \right\rangle &= \frac{(1/2)\Omega(E, n; \alpha_1, \dots, \alpha_r)}{(\partial/\partial E)\Omega(E, n; \alpha_1, \dots, \alpha_r)} \\ &= \frac{1}{2(\partial/\partial E) \ln \Omega(E, n; \alpha_1, \dots, \alpha_r)} \quad . \end{aligned} \quad (4.4)$$

Si vede che questo valor medio non dipende dall'indice i , cioè i vari termini che compaiono nella somma (4.1) hanno tutti lo stesso valor medio. In altre parole, l'energia cinetica in media si equipartisce tra i vari gradi di libertà. Questo è il teorema di equipartizione dell'energia cinetica. Nel caso in cui il sistema sia composto di particelle identiche tra loro, la equipartizione segue da ovvii ragionamenti di simmetria. Il risultato è però valido anche nel caso in cui le particelle che compongono il sistema abbiano masse diverse, oppure per sistemi composti di molecole poliatomiche che hanno gradi di libertà di rotazione e vibrazione.

Passiamo ora alla dimostrazione del teorema del viriale. A tale proposito, osserviamo che per un sistema meccanico arbitrario definiremo il viriale di Clausius con formula

$$\mathcal{V} \equiv - \sum_{i=1}^n q_i \frac{\partial H}{\partial q_i} ,$$

che rappresenta la ovvia generalizzazione della formula (4.12) del Cap.I. Consideriamo allora la quantità

$$\begin{aligned} \omega(E, n; \alpha_1, \dots, \alpha_r) \left\langle q_i \frac{\partial H}{\partial q_j} \right\rangle &= \\ \frac{\partial}{\partial E} \int d^n q d^n p \vartheta(E - H) q_i \frac{\partial H}{\partial q_j} & , \end{aligned} \quad (4.5)$$

dove abbiamo definito

$$\omega(E, n; \alpha_1, \dots, \alpha_r) \equiv \frac{\partial}{\partial E} \Omega(E, n; \alpha_1, \dots, \alpha_r) \quad . \quad (4.6)$$

Ragionando analogamente al caso dell'equipartizione dell'energia cinetica otteniamo

$$\begin{aligned} \omega(E, n; \alpha_1, \dots, \alpha_r) \left\langle q_i \frac{\partial H}{\partial q_j} \right\rangle = & \\ - \frac{\partial}{\partial E} \int d^n q d^n p q_i \frac{\partial}{\partial q_j} \chi(E - H) = & \\ - \frac{\partial}{\partial E} \int d^n q d^n p \frac{\partial}{\partial q_j} [q_i \chi(E - H)] & \\ + \delta_{ij} \frac{\partial}{\partial E} \int d^n q d^n p \chi(E - H) \quad . & \end{aligned} \quad (4.7)$$

Al fine di valutare il primo termine nel membro destro della precedente uguaglianza bisognerà distinguere il caso in cui la coordinata q_j é di tipo traslazionale da quello in cui é di tipo angolare. Nel primo caso, tenendo conto della forma del potenziale $\Psi(q_i)$, che diviene infinito quando la i -esima coordinata si avvicina alla parete del recipiente (vedi paragrafo I.2.), avremo

$$q_i \chi(E - H) \Big|_{q_j=L_-}^{q_j=L_+} = 0 \quad ,$$

dove L_{\pm} rappresentano i parametri che individuano la posizione delle pareti del recipiente.

Pertanto

$$\left\langle q_i \frac{\partial H}{\partial q_j} \right\rangle = \delta_{ij} \frac{(\partial/\partial E) \int d^n q d^n p \chi(E - H)}{\omega(E, n; \alpha_1, \dots, \alpha_r)} \quad . \quad (4.8)$$

Nel caso in cui q_j sia una coordinata angolare θ_j bisognerà assumere che si annulli la quantità

$$q_i \chi(E - H) \Big|_{\theta_j=0}^{\theta_j=2\pi} = 0 \quad ,$$

dove, ovviamente, abbiamo tenuto conto del fatto che é sempre possibile definire la coordinata angolare in modo tale che varii tra zero e 2π . Si osservi che in tutti i casi concreti

che affronteremo questo requisito é sempre soddisfatto. In conclusione possiamo esprimere il teorema del viriale nella forma

$$\mathcal{V} + 2T = 0 .$$

Il risultato dei teoremi di equipartizione e del viriale si può compendiare nella formula

$$\left\langle z_i \frac{\partial H}{\partial z_j} \right\rangle = \frac{\delta_{ij}}{(\partial/\partial E) \ln \Omega(E, n; \alpha_1, \dots, \alpha_r)} , \quad (4.9)$$

dove $(z_1, \dots, z_{2n}) \equiv (q_1, \dots, q_n; p_1, \dots, p_n)$. In questo modo è immediato riottenere la (4.13) del Cap.I uguagliando le medie temporali con le medie in fase microcanoniche. C.V.D.

Osserviamo inoltre che dalla uguaglianza (4.9) segue che il valore medio al membro sinistro è una quantità intensiva, cioè una funzione dei parametri per singolo grado di libertà del sistema, vale a dire

$$\left\langle z_i \frac{\partial H}{\partial z_j} \right\rangle = \delta_{ij} \phi(u; \alpha_1, \dots, \alpha_r) , \quad u = E/n , \quad (4.10)$$

dove ϕ è una funzione che dipende dalle caratteristiche del sistema fisico.

II.5. Il gas ideale.

Vediamo di applicare le formule sopra ricavate al caso più semplice, quello di un gas ideale monoatomico di N atomi puntiformi di massa m racchiusi in un recipiente di volume V . La funzione di Hamilton, nel caso non relativistico, è data da

$$H_N(\mathbf{z}) = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} \quad , \quad \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N \in V \quad . \quad (5.1)$$

Il volume racchiuso dalla superficie ergodica S_E sarà dato da

$$\begin{aligned} \Omega(E, N, V) &= \int d\mathbf{z} \vartheta \left(E - \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} \right) \\ &= (\sqrt{2m})^{3N} V^N \int d^3p_1 \dots d^3p_N \vartheta \left(E - \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i^2 \right) \\ &= (\sqrt{2m})^{3N} V^N \mu \left[S_{3N}(\sqrt{E}) \right] \quad , \end{aligned} \quad (5.2)$$

dove $\mu[S_n(r)]$ denota il volume della sfera di raggio r in uno spazio n -dimensionale. Per calcolare quest'ultimo, osserviamo che

$$\mu[S_n(r)] = r^n \gamma(n)$$

ed inoltre

$$d[r^n \gamma(n)] = \gamma(n) n r^{n-1} dr \quad .$$

Un modo semplice per calcolare $\gamma(n)$ è quello di partire da un integrale gaussiano multiplo

$$\begin{aligned} \pi^{n/2} &= \int_{-\infty}^{+\infty} dx_1 \dots \int_{-\infty}^{+\infty} dx_n \exp \left\{ - \sum_{i=1}^n x_i^2 \right\} \\ &= \int_0^{\infty} dr \gamma(n) e^{-r^2} n r^{n-1} \\ &= \frac{n}{2} \gamma(n) \int_0^{\infty} dt t^{-1+n/2} e^{-t} = \frac{n}{2} \gamma(n) \Gamma \left(\frac{n}{2} \right) \quad , \end{aligned}$$

da cui

$$\gamma(n) = \frac{(\sqrt{\pi})^n}{\Gamma(1 + n/2)} \quad . \quad (5.3)$$

In definitiva otteniamo

$$\Omega(E, N, V) = \frac{V^N (2\pi m E)^{3N/2}}{\Gamma(1 + 3N/2)} \quad . \quad (5.4)$$

La misura invariante della superficie ergodica si ottiene subito derivando:

$$\omega(E, N, V) = \frac{\partial}{\partial E} \Omega(E, N, V) = \frac{3N}{2E} \Omega(E, N, V) \quad , \quad (5.5)$$

mentre la pressione sarà data da

$$p = \frac{(\partial/\partial V)\Omega(E, N, V)}{\omega(E, N, V)} = \frac{2E}{3V} \quad , \quad (5.6)$$

in accordo con il teorema del viriale (vedi eq. (4.17) del Cap.I).

Infine, dal teorema di equipartizione otteniamo

$$\left\langle z_i \frac{\partial H}{\partial z_j} \right\rangle = \frac{\delta_{ij}}{(\partial/\partial E) \ln \Omega(E, N, V)} = \delta_{ij} \frac{2E}{3N} \quad (5.7)$$

e, tenuto conto della (5.6),

$$\left\langle z_i \frac{\partial H}{\partial z_j} \right\rangle = \delta_{ij} p v \quad , \quad v \equiv \frac{V}{N} \quad . \quad (5.8)$$

Dalla (5.8) e dalla ben nota equazione di stato per i gas ideali ricaviamo la relazione

$$\left\langle z_i \frac{\partial H}{\partial z_j} \right\rangle = \delta_{ij} kT \quad , \quad (5.9)$$

dove $k = 1.380658(12) \times 10^{-23} \text{ J } \text{ }^\circ\text{K}^{-1}$ è la costante di Boltzmann; la relazione (5.9) costituirà la definizione della temperatura assoluta nell'ambito dell'insieme microcanonico, come vedremo meglio in seguito.

II.6. Sistemi debolmente interagenti.

Finora abbiamo considerato solo sistemi isolati, per i quali l'energia è costante oppure, più in generale, sistemi la cui energia può variare solo al variare di alcuni parametri esterni contenuti nella hamiltoniana, vale a dire i parametri α_i dove $i = 1, \dots, r$.

Vogliamo ora considerare due sistemi A e B , che chiameremo *sotto-sistemi*, i quali complessivamente formano un sistema del tipo fino ad ora studiato; essi sono costituiti da N_A ed N_B molecole, rispettivamente, e possono interagire tra di loro scambiando energia ma non molecole. Questo scambio di energia verrà interpretato come uno scambio di calore. Indichiamo con Γ_A e Γ_B gli spazi delle fasi dei due sistemi e con \mathbf{z}_A e \mathbf{z}_B , rispettivamente, le coordinate canoniche di due punti generici in questi spazi. Un punto \mathbf{z} dello spazio delle fasi Γ del sistema complessivo sarà univocamente individuato dalla coppia di punti $\mathbf{z} \equiv (\mathbf{z}_A, \mathbf{z}_B)$. La hamiltoniana del sistema complessivo avrà la forma

$$H(\mathbf{z}) = H_A(\mathbf{z}_A) + H_B(\mathbf{z}_B) + H_{AB}(\mathbf{z}) \quad . \quad (6.1)$$

Se il termine H_{AB} si annulla, i due sistemi non interagiscono tra loro e non possono scambiarsi energia. Noi supporremo che questo termine sia non nullo, ma molto piccolo rispetto ai primi due. Lo scambio di energia sarà dunque relativamente lento ed il sistema impiegherà un certo tempo, detto *tempo di rilassamento*, per raggiungere l'equilibrio termodinamico. Il punto fondamentale consiste nell'assumere che, una volta raggiunto l'equilibrio termodinamico, si potrà invero trascurare il termine H_{AB} nel calcolo delle medie in fase microcanoniche. A titolo di esempio, consideriamo due recipienti cubici identici, di volume pari a un dm^3 , contenenti ciascuno una mole di gas perfetto monoatomico a temperatura ambiente $T = 300 \text{ }^\circ\text{K}$ in modo che $kT \simeq 4.14 \times 10^{-21} \text{ J}$. Supponiamo che i due cubi abbiano una faccia in comune, attraverso la quale avvenga il contatto termico tra le

due moli di gas perfetto. Le molecole coinvolte nello scambio di calore sono quelle che si trovano nella estrema prossimità della faccia in comune. Tenuto conto del fatto che la portata del potenziale d'interazione molecolare r_0 è dell'ordine di 10^{-10} m, mentre l'intensità ε dell'interazione tra le molecole del gas e quella della faccia in comune tra i contenitori è tipicamente dell'ordine di 10^{-20} J, l'energia tipica d'interazione tra le due moli di gas perfetto risulta al più dell'ordine di

$$U_{\text{int}} \simeq N_A \varepsilon r_0 V_{\text{mol}}^{-1/3}$$

dove, ovviamente, N_A denota il numero di Avogadro [Amedeo Avogadro, Torino 9.8.1776 – ivi 9.7.1856]. D'altra parte, l'energia interna del gas contenuto in ciascuno dei due cubi è pari a $U_1 = U_2 = (3/2)N_A kT$. Ne segue che

$$\frac{U_{\text{int}}}{U_1} \simeq \frac{\varepsilon}{kT} r_0 V_{\text{mol}}^{-1/3}$$

Alla temperatura ambiente, questo rapporto risulta circa pari a 2.5×10^{-9} , ciò che dá pienamente ragione delle considerazioni sopra esposte.

Vogliamo ora applicare la formula (5.4) del Cap.I al calcolo del valor medio di una funzione $f(\mathbf{z}_A)$ che non dipende da \mathbf{z}_B . Si tratta dunque di una grandezza che riguarda solo il primo sottosistema. L'uso della media microcanonica è giustificato perchè il sistema complessivo è isolato e la sua energia E è fissata. Inoltre, all'equilibrio termodinamico, avremo $E = E_A + E_B$, in quanto il termine H_{AB} può essere trascurato, come già osservato. Si ha dunque

$$\langle f \rangle = \frac{(\partial/\partial E) \int d\mathbf{z}_A f(\mathbf{z}_A) \int d\mathbf{z}_B \vartheta[E - H_A(\mathbf{z}_A) - H_B(\mathbf{z}_B)]}{(\partial/\partial E) \int d\mathbf{z}_A \int d\mathbf{z}_B \vartheta[E - H_A(\mathbf{z}_A) - H_B(\mathbf{z}_B)]} . \quad (6.2)$$

Se si pone

$$\omega_B[E - H_A(\mathbf{z}_A)] \equiv \frac{\partial}{\partial E} \int d\mathbf{z}_B \vartheta[E - H_A(\mathbf{z}_A) - H_B(\mathbf{z}_B)] \quad (6.3)$$

la (6.2) prende la forma

$$\langle f \rangle = \frac{1}{\omega(E)} \int d\mathbf{z}_A f(\mathbf{z}_A) \omega_B[E - H_A(\mathbf{z}_A)] \quad , \quad (6.4)$$

dove (vedi formula (3.2))

$$\omega(E) \equiv \frac{\partial}{\partial E} \int d\mathbf{z}_A \int d\mathbf{z}_B \vartheta[E - H_A(\mathbf{z}_A) - H_B(\mathbf{z}_B)] \quad . \quad (6.5)$$

Si vede che le caratteristiche del sottosistema B compaiono solo attraverso la funzione ω_B .

La formula (6.4) assume una forma notevole nel caso in cui f sia un funzionale di H_A , cioè

$$\langle f[H_A] \rangle = \frac{1}{\omega(E)} \int_0^E dE_A \omega_A(E_A) f(E_A) \omega_B(E - E_A) \quad , \quad (6.6)$$

dove abbiamo ridefinito l'energia del sistema complessivo in modo tale che il suo minimo sia nullo. In particolare, per $f \equiv 1$, otteniamo una formula per la misura invariante $\mu(S_{A+B})$ della superficie ergodica del sistema complessivo

$$\begin{aligned} \mu[S_{A+B}(E)] \equiv \omega(E) &= \int d\mathbf{z}_A \omega_B[E - H_A(\mathbf{z}_A)] \\ &= \int_0^E dE_A \omega_B(E - E_A) \omega_A(E_A) \quad . \end{aligned} \quad (6.7)$$

Risulta per altro evidente la generalizzazione della formula precedente al caso in cui il sistema macroscopico in esame sia suddiviso in s sotto-sistemi macroscopici A_1, \dots, A_s in debole contatto termico tra loro. Iterando il ragionamento che ha portato alla formula (6.7) otteniamo evidentemente

$$\omega(E) = \prod_{a=1}^s \int_0^E dE_a \omega_a(E_a) \delta\left(E - \sum_{b=1}^s E_b\right) \quad . \quad (6.8)$$

Queste formule risulteranno molto utili per caratterizzare le nozioni di temperatura ed entropia nell'ambito dell'insieme microcanonico.

II.7. Funzioni di stato termodinamiche.

Quando due sistemi precedentemente isolati si fanno interagire debolmente tra loro, essi si scambiano energia fino al raggiungimento dell'equilibrio termodinamico. L'energia media di uno dei due sottosistemi all'equilibrio si può allora calcolare per mezzo della formula (6.6).

In termodinamica classica si definisce la grandezza temperatura e si vede che l'energia, sotto forma di calore, passa da un sistema a temperatura più alta ad un altro sistema a temperatura più bassa fino a che, all'equilibrio termodinamico, le due temperature divengono eguali. In termodinamica classica la temperatura assoluta T si può definire per mezzo di un termometro a gas oppure a partire dal rendimento di una macchina di Carnot. Noi useremo la prima definizione e mostreremo poi che questa coincide con la seconda. Definiamo dunque la temperatura di un gas ideale per mezzo della equazione di stato

$$pV = NkT \quad . \quad (7.1)$$

Per mezzo della (7.1), una misura di temperatura è ridotta ad una misura di volume e ad una misura di pressione. La temperatura di un sistema qualunque sarà eguale alla temperatura sopra definita di un gas in equilibrio termico con il sistema. In questo caso il gas funge da termometro. Naturalmente in questo modo si misura la temperatura del sistema dopo il raggiungimento dell'equilibrio termico, che in generale può essere diversa dalla temperatura che aveva il sistema prima di essere messo in contatto termico con il termometro. Questa perturbazione introdotta dal termometro sarà trascurabile se la capacità termica del termometro è molto più piccola della capacità termica del sistema considerato.

Confrontando la formula (7.1) con la (4.17) del Cap.I, si vede che l'energia cinetica delle molecole del gas è $E = (3/2)NkT$ e dunque il valor medio del contributo di un grado

di libertà all'energia cinetica è $kT/2$. Il teorema di equipartizione dimostrato in precedenza ci dice che se il gas è in contatto termico con un sistema qualunque, il valor medio del contributo di un grado di libertà del sistema all'energia cinetica è ancora $kT/2$. Possiamo usare questo fatto come definizione microscopica della temperatura. Dalla (4.4) otteniamo allora la seguente relazione tra energia e temperatura che assumeremo come **definizione** di temperatura per l'insieme microcanonico:

$$T = T_m(E, N; \alpha) \equiv [k(\partial/\partial E) \ln \Omega(E, N; \alpha_1, \dots, \alpha_r)]^{-1} \quad , \quad (7.2)$$

dove, per brevità, abbiamo posto $\alpha = (\alpha_1, \dots, \alpha_r)$. Dalla nota relazione termodinamica tra la temperatura assoluta T , l'energia interna U e l'entropia S

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{N, V, \alpha} \quad , \quad (7.3)$$

se identifichiamo l'energia interna U all'equilibrio con l'energia meccanica totale E del sistema, l'entropia sarà allora definita come

$$S = S_m \equiv k \ln [\mathcal{C}_N \Omega(E, N; \alpha)] \quad , \quad (7.4)$$

dove \mathcal{C}_N è una quantità arbitraria avente le dimensioni di $\text{erg}^{-3N} \text{s}^{-3N}$ in modo da rendere adimensionale l'argomento del logaritmo. Questa definizione microscopica della entropia, dovuta originariamente a Boltzmann, effettivamente viene giustificata dal fatto che soddisfa alle proprietà sperimentalmente osservate nella termodinamica classica dei sistemi macroscopici, che passiamo ad elencare e discutere.

- (a) Abbiamo già osservato alla fine del paragrafo II.3., che Ω è un invariante adiabatico – vedi formula (3.6); pertanto in una trasformazione reversibile adiabatica la (7.4) non varia, in accordo con la termodinamica classica.

(b) Nel caso di un gas perfetto di particelle puntiformi non soggette a campi esterni e racchiuse entro un recipiente di volume V , dalla (5.4) ricaviamo

$$S(E, N, V) = k \ln \left[\frac{\mathcal{C}_N V^N (\sqrt{2\pi m E})^{3N}}{\Gamma(1 + 3N/2)} \right] ; \quad (7.5)$$

nel limite in cui N è molto grande, la formula asintotica di Stirling dà

$$S(E, N, V) \approx k \ln \mathcal{C}_N + kN \ln V + \frac{3}{2} Nk \ln(2\pi m E) - \frac{3}{2} Nk \ln \left(\frac{3}{2} N \right) + \frac{3}{2} Nk . \quad (7.6)$$

Poichè $E = (3/2)NkT$, avremo

$$S(T, N, V) \approx kN \ln V + \frac{3}{2} Nk \ln T + k \ln \mathcal{C}_N + \frac{3}{2} Nk , \quad (7.7a)$$

che è la ben nota formula della termodinamica. Se si pone

$$\mathcal{C}_N \equiv \frac{1}{N! (2\pi\hbar)^{3N}} ,$$

dove $\hbar = 1.05457266(63) \times 10^{-27}$ erg s è la *costante di Planck ridotta*, otteniamo per l'entropia del gas perfetto la *formula di Sackur-Tetrode* [si veda, per esempio: Enrico Fermi (1972): *Termodinamica*, Boringhieri Editore (Torino) eq. (32.3) pag. 165] che risulta manifestamente additiva:

$$\begin{aligned} S(T, N, v) &\approx \frac{3}{2} kN \left\{ \gamma + \ln \left(\frac{mkTv^{2/3}}{2\pi\hbar^2} \right) \right\} \\ &= Nk \left\{ \frac{3}{2} \gamma - \ln(n\lambda_T^3) \right\} , \end{aligned} \quad (7.7b)$$

dove $v \equiv V/N$ è il volume atomico o volume molecolare, $n = 1/v$ la densità molecolare, $\gamma \equiv C_P/C_V = 5/3$, $\lambda_T = h/\sqrt{2\pi mkT}$ la lunghezza d'onda termica media della molecola del gas.

(c) Passiamo ora a discutere le trasformazioni *irreversibili*. In generale, potremo sempre ricondurre qualunque trasformazione irreversibile reale al seguente semplice modello

matematico. Consideriamo due sistemi isolati A e B con energia fissate E_A ed E_B .

Potremo scrivere

$$\Omega_A(E_A) \Omega_B(E_B) = \int d\mathbf{z}_A \int d\mathbf{z}_B \vartheta[E_A - H_A(\mathbf{z}_A)] \vartheta[E_B - H_B(\mathbf{z}_B)] \quad . \quad (7.8)$$

Se facciamo ora interagire debolmente i due sistemi, otteniamo un sistema isolato $A + B$ con energia $E_A + E_B$ e, una volta raggiunto l'equilibrio, abbiamo

$$\begin{aligned} \Omega(E_A + E_B) = \\ \int d\mathbf{z}_A \int d\mathbf{z}_B \vartheta[E_A + E_B - H_A(\mathbf{z}_A) - H_B(\mathbf{z}_B)] \quad . \end{aligned} \quad (7.9)$$

Dato che evidentemente si ha

$$\begin{aligned} \vartheta[E_A + E_B - H_A(\mathbf{z}_A) - H_B(\mathbf{z}_B)] \geq \\ \vartheta[E_A - H_A(\mathbf{z}_A)] \vartheta[E_B - H_B(\mathbf{z}_B)] \quad , \end{aligned} \quad (7.10)$$

vediamo che

$$\Omega(E_A + E_B) \geq \Omega_A(E_A) \Omega_B(E_B) \quad (7.11)$$

e, se le costanti dell'entropia sono scelte in modo coerente,

$$\begin{aligned} S_{A+B}(E_A + E_B, N_A + N_B, V_A + V_B) \geq \\ S_A(E_A, N_A, V_A) + S_B(E_B, N_B, V_B) \quad . \end{aligned} \quad (7.12)$$

Un'ulteriore esemplificazione matematica semplice di una generica trasformazione irreversibile reale è costituita da due recipienti comunicanti attraverso un piccolo condotto munito di saracinesca. Inizialmente la saracinesca è chiusa, il primo recipiente contiene un fluido mentre il secondo è vuoto. Aprendo la saracinesca si ha un'espansione irreversibile del fluido: si aumenta il volume a disposizione per ogni molecola e, conseguentemente, lo spazio delle fasi accessibile al sistema. Dato che l'energia totale E è rimasta costante, la grandezza $\Omega(E)$ è aumentata e dunque è aumentata l'entropia. Si

è visto attraverso questi due semplici modelli che, nelle trasformazioni adiabatiche irreversibili, l'entropia definita dalla (7.4) aumenta, come richiesto dalla termodinamica classica.

(d) Vogliamo infine discutere l'additività dell'entropia. A questo scopo consideriamo un sistema macroscopico ed immaginiamo di suddividerlo in due porzioni macroscopiche A e B , assumendo trascurabile la quantità di materia in prossimità della superficie divisoria rispetto a quella totale costituente i due sottosistemi macroscopici A e B . In tali condizioni i due sottosistemi si possono considerare debolmente interagenti e, una volta raggiunto l'equilibrio termico, nel calcolo dei valori medi di grandezze macroscopiche osservabili potremo trascurare il contributo della funzione di Hamilton relativa alla regione di contatto tra i due sottosistemi. La misura invariante $\omega(E) = \omega(E_A + E_B)$ del sistema complessivo $A + B$ sarà espressa allora dalla formula (6.7). Poichè il sottosistema A è macroscopico e dunque N_A è molto grande, la sua energia è una variabile normale: la media $\langle H_A \rangle$ della funzione di Hamilton H_A sarà quindi, all'equilibrio, praticamente costante su tutta la superficie ergodica S_{A+B} del sistema isolato complessivo. Se poniamo $\langle H_A \rangle \approx E_A^*$ ed indichiamo con ΔE la sua varianza, dal fatto che $\Delta E \ll E_A^*$ e che pertanto, all'equilibrio, l'integrando della (6.7) risulta approssimativamente costante, possiamo derivare dalla (6.7) le seguenti disequaglianze

$$\omega(E) \geq \omega_A(E_A^*) \omega_B(E_B^*) \Delta E \quad ; \quad (7.13)$$

$$\omega(E) \leq \omega_A(E_A^*) \omega_B(E_B^*) (E - E_0) \quad , \quad (7.14)$$

dove naturalmente $E_B^* = E - E_A^*$. Dal punto di vista termodinamico, i due sottosistemi si scambiano energia sotto forma di flusso di calore fino al raggiungimento dell'equilibrio in cui $T_A = T_B$, quando il passaggio di energia diviene stazionario. Pertanto il valore di $E_A^* \approx \langle H_A \rangle$ sarà determinato dalla condizione di stazionarietà per

l'integrando della (6.7), cioè

$$\begin{aligned} & \delta [\omega_A(E_A) \omega_B(E - E_A)]|_{E_A=E-E_B} = \\ & \omega_B(E - E_A) \frac{\partial \omega_A}{\partial E_A} \delta E_A + \omega_A(E_A) \frac{\partial \omega_B}{\partial E_A} \delta E_A \Big|_{E_A=E-E_B} = \\ & \omega_B(E_B) \frac{\partial \omega_A}{\partial E_A} \delta E_A - \omega_A(E_A) \frac{\partial \omega_B}{\partial E_B} \delta E_A \Big|_{E_A=E-E_B} = 0 \quad . \end{aligned} \quad (7.15)$$

Di conseguenza, posto $E_B^* = E - E_A^* \approx \langle H_B \rangle$, risulta

$$\frac{1}{\omega_B(E_A^*)} \left(\frac{\partial \omega_A}{\partial E_A} \right)_{E_A=E_A^*} = \frac{1}{\omega_A(E_B^*)} \left(\frac{\partial \omega_B}{\partial E_B} \right)_{E_B=E_B^*} \quad (7.16)$$

e potremo dunque identificare

$$k^{-1} \sigma(E, N, V; \alpha) \equiv \ln[\mathcal{C}_N \omega(E, N, V; \alpha) \Delta E] \quad (7.17)$$

con un'entropia e

$$\theta(E, N, V; \alpha) \equiv \left[\frac{k \partial}{\partial E} \sigma(E, N, V; \alpha) \right]^{-1} \quad (7.18)$$

con una temperatura: la condizione (7.16) diviene infatti $\theta_A = \theta_B$. Si noti che, di nuovo, la costante arbitraria \mathcal{C}_N viene introdotta per rendere adimensionale l'argomento del logaritmo naturale e per fare in modo che σ sia proporzionale a N per N molto grande. D'altro canto, potremo riscrivere le disuguaglianze (7.13) e (7.14) nella forma

$$\sigma_A + \sigma_B \leq \sigma_{A+B} \leq \sigma_A + \sigma_B + k \ln \frac{(E - E_0)}{\Delta E} \quad , \quad (7.19)$$

dove $\sigma_s \equiv \sigma_s[E_s^*, N_s, V_s; \alpha]$, $s = A, B$. Ora, nel limite in cui N, N_A, N_B sono molto grandi, abbiamo che σ_s si comporta asintoticamente come N_s – vedi formula (7.7b) – mentre $\Delta E_A \approx N_A^{1/2}$ e $\ln(E - E_0) \approx \ln N$, per cui segue la proprietà di *additività*

$$\sigma_{A+B} = \sigma_A + \sigma_B \quad . \quad (7.20)$$

Resta ora da riconoscere che, nel limite di N molto grande, si ha $S_m \approx \sigma$ e $T_m \approx \theta$. Per convincersi di questo fatto, valutiamo le differenze: abbiamo infatti

$$\frac{S}{\sigma} = 1 + \frac{k}{\sigma} \ln \frac{\Omega}{\omega \Delta E} = 1 + \frac{k}{\sigma} \ln \frac{\phi}{\Delta E} \quad , \quad (7.21)$$

mentre (vedi (4.11))

$$\frac{1}{\theta} - \frac{1}{T} = k \frac{\partial}{\partial E} \ln \frac{\omega}{\Omega} = -\frac{1}{N} \frac{\partial}{\partial u} \ln \phi \quad , \quad (7.22)$$

dove ϕ è la quantità intensiva, cioè indipendente da N , definita dai teoremi di equipartizione e del viriale – vedi formula (4.10). Ora, poichè S e σ sono quantità estensive, cioè si comportano asintoticamente come N , il loro rapporto (7.21) tende all'unità per N molto grande, scegliendo opportunamente \mathcal{C}_N . Analogamente, la differenza (7.22) tra le grandezze intensive T e θ è irrilevante, per N grande, in quanto decresce come $1/N$; di conseguenza, le due definizioni sono del tutto equivalenti nel limite di N molto grande. Come avremo ulteriormente modo di apprezzare nel seguito, il fatto che diverse definizioni delle grandezze di stato termodinamiche coincidano, relativamente a sistemi macroscopici costituiti di un grandissimo numero di elementi microscopici, permetterà di utilizzare l'insieme statistico matematicamente più conveniente per il calcolo delle grandezze in oggetto*; è proprio quest'ultima proprietà che giustifica l'approccio alla termodinamica basato sull'impiego degli insiemi statistici.

In conclusione, la ricetta per ottenere le grandezze di stato termodinamiche a partire dall'insieme microcanonico è pertanto la seguente: le variabili indipendenti naturali sono

* In termini più generali e più fondamentali⁵, diremo *compatibili* tutti e soli quegli insiemi statistici che riproducono, per sistemi costituiti da un enorme numero di molecole, la termodinamica macroscopica. Si osservi tuttavia che tale requisito riguarda sistemi macroscopici omogenei in condizioni lontane da punti critici (cioè da transizioni di fase).

l'energia interna $U = E$, il numero di costituenti N ed i parametri esterni di controllo α , mentre l'entropia è la grandezza di stato più direttamente calcolabile

$$S = S(U, N; \alpha) = k \ln[\mathcal{C}_N \Omega] = k \ln[\mathcal{C}_N \omega \Delta E]. \quad (7.23)$$

Dall'inversione della (7.23) otteniamo $U = U(S, N; \alpha)$, da cui si calcolano la temperatura

$$T(U, N; \alpha) = \theta(U, N; \alpha) = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{N, \alpha}, \quad (7.24)$$

e le forze generalizzate all'equilibrio

$$\mathcal{F}_j \equiv \langle F_j \rangle = \left(\frac{\partial U}{\partial \alpha_j} \right)_{N, V, S}. \quad (7.25)$$

Inoltre, la *energia libera di Helmholtz* si ottiene da $F = F(T, N; \alpha) \equiv U - TS$, la *entalpia libera o potenziale di Gibbs* da $\Phi = \Phi(\mathcal{F}, N, T; \alpha) = F + \sum_{j=1}^r \mathcal{F}_j \alpha_j$ e, infine, dalla inversione della (7.24) si ricava la *capacità termica a volume costante*

$$C_V \equiv \left(\frac{\delta Q}{\delta T} \right)_{N, \alpha} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{N, \alpha}. \quad (7.26)$$

Vedremo nel prossimo capitolo che, in realtà, l'utilizzo dell'insieme canonico si rivelerà molto più comodo per il calcolo pratico delle funzioni di stato ed anche per discutere il fondamento statistico delle leggi della termodinamica.

Bibliografia

1. A.I. Khinchin (1949): *Mathematical Foundations of Statistical Mechanics*, Dover, New York.
2. G.E. Uhlenbeck, G.W. Ford (1963): *Lectures in Statistical Mechanics*, American Mathematical Society, Providence.

3. W. Pauli (1964): *Meccanica Statistica*, Boringhieri, Torino.
4. K. Huang (1987): *Statistical Mechanics*, Wiley, New York.
5. G. Gallavotti (1995): *Meccanica Statistica*, Quaderni CNR, Firenze.

PROBLEMI

Problema II.1. Supponiamo di avere $N \gg 1$ oggetti, che chiameremo *oscillatori di Fermi*, distribuiti nei due stati $|+ \rangle$ e $|-\rangle$ con energie rispettivamente $\epsilon_{\pm} = \pm \epsilon$. Si supponga il sistema isolato e sia E l'energia totale. Studiare la termodinamica del sistema.

Soluzione

Indicando con N_{\pm} il numero di oscillatori di Fermi nello stato di energia ϵ_{\pm} , il numero di stati dinamici microscopici che costituiscono lo stato macroscopico $[E, N; \{N_{\pm}\}]$ sarà dato da

$$W(E, N; N_+, N_-) = \frac{N!}{(N_+)!(N_-)!} \delta(N - N_+ - N_-) \delta\left(1 - \frac{\epsilon}{E}N_+ + \frac{\epsilon}{E}N_-\right).$$

La configurazione macroscopica del sistema isolato che corrisponde allo stato di equilibrio termodinamico é quella cui contribuisce il numero massimo di stati microscopici compatibili, in accordo con il postulato fondamentale della Meccanica Statistica dei sistemi isolati all'equilibrio termodinamico. Pertanto, nel limite di $N_{\pm} \gg 1$, la ricerca del massimo della quantità $W(E, N; N_+, N_-)$ si potrà tradurre nella ricerca dei punti estremali della funzione ausiliaria

$$\Psi(E, N; N_+, N_- | \alpha, \beta) \equiv$$

$$N \ln N - N_+ \ln N_+ - N_- \ln N_- - \alpha(N - N_+ - N_-) + \beta(E - \epsilon N_+ + \epsilon N_-)$$

ove si é fatto uso della *formula asintotica di de Moivre–Stirling*

$$a! = \int_0^{\infty} dx x^a e^{-x} = \left(\frac{a}{e}\right)^a \sqrt{2\pi a} \left[1 + O\left(\frac{1}{a}\right)\right], \quad a \rightarrow \infty.$$

Variando si ottiene

$$\ln \bar{N}_{\pm} = \alpha - 1 \mp \beta \epsilon; \quad N = \bar{N}_+ + \bar{N}_-; \quad E = \epsilon(\bar{N}_+ - \bar{N}_-),$$

da cui si ricavano facilmente le relazioni

$$N = 2e^{\alpha-1} \cosh(\beta\epsilon) , \quad E = 2\epsilon e^{\alpha-1} \sinh(-\beta\epsilon) ,$$

$$\bar{N}_+ \bar{N}_- = e^{2\alpha-2} = \frac{N^2}{4} - \frac{E^2}{4\epsilon^2} .$$

Di conseguenza, lo stato macroscopico di equilibrio termodinamico per il sistema di oscillatori di Fermi sarà caratterizzato da

$$\bar{N}_\pm \approx \frac{1}{2} (N \pm E/\epsilon) , \quad \bar{N}_\pm \gg 1 .$$

Il numero di stati microscopici che corrispondono allo stato macroscopico di equilibrio termodinamico degli N oscillatori di Fermi con energia totale E sarà pertanto pari a

$$\bar{W}(E, N) = \frac{N!}{(\bar{N}_+)!(\bar{N}_-)!}$$

e, in accordo con il teorema del limite centrale di Laplace [si veda per esempio: A.I. Khinchin (1949) *Mathematical foundations of Statistical Mechanics*, Dover Publication Inc., New York, pag. 166], risulta inoltre

$$W(E, N) \equiv \sum_{N_+=0}^N W(E, N; N_+, N_-) = \bar{W}(E, N) + O\left(\frac{1}{N}\right) ,$$

cioé a dire, il numero di stati microscopici che contribuiscono allo stato macroscopico di equilibrio termodinamico é praticamente uguale al numero totale di stati microscopici accessibili al sistema isolato degli N oscillatori di Fermi con energia totale E .

L'entropia microcanonica del sistema di oscillatori di Fermi all'equilibrio termodinamico risulta, supponendo valida la formula asintotica di Stirling,

$$S_m(E, N)/k = \ln W(E, N) \approx \ln \bar{W}(E, N) = \ln N! - \ln \bar{N}_+! - \ln \bar{N}_-!$$

$$\approx N \ln N - \left(\frac{N}{2} + \frac{E}{2\epsilon}\right) \ln \left(\frac{N}{2} + \frac{E}{2\epsilon}\right) - \left(\frac{N}{2} - \frac{E}{2\epsilon}\right) \ln \left(\frac{N}{2} - \frac{E}{2\epsilon}\right) .$$

Osserviamo che $S_m(E, N) = S_m(-E, N)$. Nota l'entropia del sistema isolato, possiamo calcolarne la temperatura microcanonica $T_m(E)$ nel seguente modo:

$$\frac{1}{T_m(E)} = \left(\frac{\partial S_m}{\partial E} \right)_N = \frac{k}{2\epsilon} \ln \left[\frac{N - (E/\epsilon)}{N + (E/\epsilon)} \right] = \frac{k}{2\epsilon} \ln \left(\frac{\bar{N}_-}{\bar{N}_+} \right) .$$

Osserviamo allora che se $E = \bar{N}_+\epsilon - \bar{N}_-\epsilon > 0$ si ha $\bar{N}_+ > \bar{N}_-$ e quindi $T_m(E) < 0$; inoltre, fissato il numero totale di oscillatori di Fermi dell'ensemble, aumentando l'energia dell' ensemble stesso diminuisce la temperatura microcanonica. Dall' equazione che definisce la temperatura microcanonica otteniamo che

$$\frac{\bar{N}_+}{\bar{N}_-} = \exp \left(-\frac{2\epsilon}{kT} \right)$$

e quindi

$$\bar{N}_+ = \bar{N}_- \exp \left(-\frac{2\epsilon}{kT} \right) = \frac{N \exp(-\epsilon/kT)}{\exp(\epsilon/kT) + \exp(-\epsilon/kT)} .$$

Valutiamo ora cosa accade mettendo in contatto un tale sistema, a temperatura microcanonica negativa, con un termometro a gas ideale. Ricordiamo che il volume invariante nello spazio delle fasi, in unità della costante di Planck, per un gas ideale di \bar{N} molecole monoatomiche puntiformi di massa m racchiuse entro un recipiente di volume V con energia totale E vale

$$\Omega_0(E, \bar{N}) = \frac{V^{\bar{N}} E^{3\bar{N}/2}}{(2\pi\hbar)^{3\bar{N}} \Gamma(1 + 3\bar{N}/2)} .$$

Questo rappresenta il numero di stati dinamici microscopici di un gas perfetto di \bar{N} atomi puntiformi contenuti in un recipiente di volume V e con energia totale compresa tra zero ed E , tenuto in conto delle limitazioni imposte dal principio di indeterminazione di Heisenberg. Consideriamo ora il sistema meccanico isolato di energia totale E , costituito dai due sottosistemi di cui sopra in debole contatto termico. Se indichiamo con E' l'energia del sistema

di oscillatori di Fermi e con $E - E'$ l'energia del gas ideale, il corrispondente volume invariante del sistema complessivo isolato si potrà evidentemente scrivere come

$$\begin{aligned}\Omega(E, N, \bar{N}) &= \int_{-N\epsilon}^E dE' W(E', N) \omega_0(E - E', \bar{N}), \\ \omega_0(E - E', \bar{N}) &\equiv \frac{\partial}{\partial E} \Omega_0(E - E', \bar{N}).\end{aligned}$$

Da questa espressione si vede come la condizione d'equilibrio termodinamico corrisponda ad avere un punto stazionario della funzione integranda: vale a dire

$$\left(\frac{\partial}{\partial E'} \ln W \right)_{E'=E_*} = \frac{1}{kT_m(E_*)} = \left(\frac{\partial}{\partial E'} \ln \omega_0 \right)_{E'=E_*} = \frac{1}{k\theta_*} \geq 0,$$

ove θ_* rappresenta la temperatura termodinamica assoluta d'equilibrio indicata dal termometro a gas. Di conseguenza la temperatura d'equilibrio risulterà necessariamente positiva: questo implica che mettendo in contatto termico con un termometro un sistema di oscillatori di Fermi a temperatura microcanonica negativa, si verifica la cosiddetta *inversione di popolazione*, la temperatura rivelata dal termometro essendo comunque positiva.

Problema II.2. Dato un gas monoatomico ultrarelativistico composto di N atomi puntiformi che si muovono con velocità prossima alla velocità della luce c nel volume V , si calcoli il volume racchiuso dalla superficie ergodica S_E .

Soluzione

La hamiltoniana del sistema nel caso ultrarelativistico è data da

$$H = \sum_{i=1}^N c \sqrt{\mathbf{p}_i^2 + m_i^2 c^2} \simeq \sum_{i=1}^N cp_i; \quad (1)$$

quindi il volume racchiuso dalla superficie ergodica S_E secondo la (3.2) sarà

$$\begin{aligned}\Omega(E, N, V) &= \int d^{3N} q d^{3N} p \vartheta \left(E - \sum_{i=1}^N cp_i \right) \\ &= V^N \int d^3 p_1 \cdots \int d^3 p_N \vartheta \left(E - \sum_{i=1}^N cp_i \right) \equiv V^N I_{3N}.\end{aligned} \quad (2)$$

Per calcolare l'integrale dell' equazione (2) iniziamo dal caso $N = 2$:

$$\begin{aligned} I_6 &= \int d^3 p_1 \int d^3 p_2 \vartheta(E - p_1 c - p_2 c) \\ &= (4\pi)^2 \int_0^\infty p_1^2 dp_1 \int_0^\infty p_2^2 dp_2 \vartheta(E - p_1 c - p_2 c) = \frac{(8\pi)^2 E^6}{6! c^6} . \end{aligned} \quad (3)$$

Analogamente, facendo uso dell' equazione (3), I_9 assumerà la forma

$$\begin{aligned} I_9 &= \int d^3 p_1 \int d^3 p_2 \int d^3 p_3 \vartheta(E - p_1 c - p_2 c - p_3 c) = \\ &(4\pi)^3 \int_0^\infty p_1^2 dp_1 \int_0^\infty p_2^2 dp_2 \int_0^\infty p_3^2 dp_3 \vartheta(E - p_1 c - p_2 c - p_3 c) = \\ &4\pi \int_0^\infty p_3^2 dp_3 \vartheta(E - p_3 c) I_6(E - p_3 c) = \frac{(8\pi)^3 E^9}{9! c^9} . \end{aligned} \quad (4)$$

Iterando questa procedura, possiamo quindi scrivere I_{3N} nella forma

$$\begin{aligned} I_{3N} &= \int d^3 p \vartheta(E - pc) I_{3(N-1)}(E - pc) \\ &= 4\pi \int_0^\infty p^2 dp \vartheta(E - pc) \left(\frac{8\pi}{c^3} \right)^{N-1} \frac{(E - pc)^{3(N-1)}}{[3(N-1)]!} = \frac{(8\pi)^N E^{3N}}{3N! c^{3N}} , \end{aligned} \quad (5)$$

da cui otteniamo che il volume racchiuso dalla superficie ergodica S_E è

$$\Omega(E, N, V) = \frac{(8V\pi)^N E^{3N}}{3N! c^{3N}} . \quad (6)$$

Dalla (5), ricordando la (3.4), possiamo ricavare la pressione esercitata dal gas sulle pareti del recipiente

$$p = \frac{E}{3V} ; \quad (7)$$

si noti che il valore ottenuto è la metà di quello non relativistico (vedi eq. (5.6)).

Problema II.3. Dato un sistema di N particelle monoatomiche puntiformi di massa m , racchiuse entro un recipiente di volume V ed interagenti a due a due con un potenziale

$$\Phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \equiv \sum_{1 \leq i < j \leq N} \phi(r_{ij}) = \sum_{1 \leq i < j \leq N} \phi(|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|) ,$$

si calcoli la media in fase del viriale $\langle \mathcal{V} \rangle = \left\langle \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \dot{\mathbf{p}}_i \right\rangle$ per il sistema e si determini una forma approssimata per l'equazione di stato, nel limite in cui N e V siano molto grandi.

Soluzione

Consideriamo la coppia ij ed indichiamo con \mathbf{r}_i , \mathbf{r}_j i vettori posizione della i -esima e della j -esima particella rispettivamente e con $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$. Il viriale relativo alla generica coppia ij sarà dato da

$$\mathcal{V}_{ij} = \mathbf{r}_i \cdot \left(-\frac{\partial \phi}{\partial \mathbf{r}_i} \right) + \mathbf{r}_j \cdot \left(-\frac{\partial \phi}{\partial \mathbf{r}_j} \right) = -r_{ij} \frac{\partial \phi(r_{ij})}{\partial r_{ij}}, \quad (1)$$

che assume lo stesso valore indipendentemente dalla coppia di indici. Conseguentemente, per le $N(N-1)/2$ coppie di molecole avremo:

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{V}_\Phi \rangle &= \sum_{1 \leq i < j \leq N} \left\langle -r_{ij} \frac{\partial \phi}{\partial r_{ij}} \right\rangle = \frac{N(N-1)}{2} \left\langle -r_{12} \frac{\partial \phi}{\partial r_{12}} \right\rangle \\ &= -\frac{N(N-1)}{2\omega} \frac{\partial}{\partial E} \int d^N \mathbf{p} \int_V d\mathbf{r}_1 \int_V d\mathbf{r}_2 r_{12} \frac{\partial \phi}{\partial r_{12}} \\ &\quad \times \int_V d\mathbf{r}_3 \cdots \int_V d\mathbf{r}_N \vartheta [E - H(\mathbf{p}_1, \cdots, \mathbf{p}_N; \mathbf{r}_1, \cdots, \mathbf{r}_N)] . \end{aligned} \quad (2)$$

Introduciamo la *funzione di correlazione di coppia* $g_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ definita come segue:

$$\begin{aligned} g_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &\equiv \frac{1}{\omega} \frac{\partial}{\partial E} \int d^N \mathbf{p} \int_V d\mathbf{r}_3 \cdots \int_V d\mathbf{r}_N \\ &\quad \times \vartheta [E - H(\mathbf{p}_1, \cdots, \mathbf{p}_N; \mathbf{r}_1, \cdots, \mathbf{r}_N)] . \end{aligned} \quad (3)$$

Evidentemente, la quantità $g_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$ rappresenta la probabilità di trovare la molecola 1 nell'elemento di volume infinitesimo $d\mathbf{r}_1$ intorno alla posizione \mathbf{r}_1 essendo la molecola 2 nell'elemento di volume infinitesimo $d\mathbf{r}_2$ intorno alla posizione \mathbf{r}_2 . Infatti

$$\int_V d\mathbf{r}_1 \int_V d\mathbf{r}_2 g_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = 1 .$$

Osserviamo che il potenziale di interazione tra le molecole é una funzione manifestamente invariante per traslazione in quanto

$$\Phi(\mathbf{r}_1 + \mathbf{a}, \mathbf{r}_2 + \mathbf{a}, \cdots, \mathbf{r}_N + \mathbf{a}) = \Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \cdots, \mathbf{r}_N) ; \quad (4)$$

esso risulta pertanto, in realtà, una funzione di $(N - 1)$ argomenti relativi. Nel caso che stiamo esaminando, la funzione di correlazione di coppia risulta quindi essere una funzione della sola coordinata relativa $\mathbf{r} \equiv \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ e si può mettere nella forma

$$g_2(\mathbf{r}) = \frac{\prod_{i=3}^N \int_V d\mathbf{r}_i [E - \Phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N)]^{-1+3N/2}}{V \prod_{j=3}^N \int_V d\mathbf{r}_j \int_V d\mathbf{r} [E - \Phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N)]^{-1+3N/2}} . \quad (5)$$

Si osservi che, ovviamente, in assenza di interazione fra le molecole la funzione di correlazione di coppia diviene costante:

$$g_2(\mathbf{r})|_{\Phi=0} = \frac{1}{V^2} . \quad (6)$$

La media in fase del viriale, definito dalla equazione (2), assumerà dunque la forma

$$\langle \mathcal{V}_\Phi \rangle = -V \frac{N(N-1)}{2} \int_V d\mathbf{r} r \frac{\partial \phi(r)}{\partial r} g_2(\mathbf{r}) \approx -2\pi V N^2 \int_0^\infty dr r^3 \frac{\partial \phi}{\partial r} g_2(r) . \quad (7)$$

Possiamo scrivere il valore medio del viriale come la somma di due termini

$$\langle \mathcal{V} \rangle = \langle \mathcal{V} \rangle_{\text{pareti}} + \langle \mathcal{V}_\Phi \rangle , \quad (8)$$

il primo essendo relativo al contributo delle forze esercitate dalle pareti, mentre il secondo relativo alle forze di interazione intermolecolare. Dalle formule (4.9), (7.2) e dalla (4.15) del Cap.I, in assenza di campi esterni, segue pertanto che

$$\langle \mathcal{V} \rangle = -3NkT = -3pV + \langle \mathcal{V}_\Phi \rangle . \quad (9)$$

Quindi, ricordando le equazioni (5.8-9) otteniamo che, per un gas reale diluito di particelle interagenti tra loro con il potenziale $\phi(r)$, l'equazione di stato approssimata assume la forma

$$pV \approx NkT \left\{ 1 - \frac{2\pi NV}{3kT} \int_0^\infty dr \frac{\partial \phi(r)}{\partial r} r^3 g_2(r) \right\} . \quad (10)$$

Al fine di stimare l'ordine di grandezza della correzione all'equazione di stato, rispetto al caso del gas perfetto, notiamo che il secondo termine nel membro destro dell'eq. (10) diviene lineare in ϕ se si approssima la funzione di correlazione di coppia con quella dell'eq. (6), cioè

$$pV \approx NkT \left\{ 1 - \frac{2\pi n}{3kT} \int_0^\infty dr r^3 \frac{\partial\phi(r)}{\partial r} \right\}, \quad (11)$$

dove $n = N/V$. Poiché la portata del potenziale interatomico è dell'ordine di 10^{-10} m, tenendo conto del fatto che in condizioni standard un gas contiene approssimativamente 2.7×10^{19} molecole per cm^3 , appare evidente che il termine correttivo dell'equazione di stato è molto minore di uno ($\sim 10^{-5} \div 10^{-3}$).

Possiamo infine ottenere l'espressione approssimata dell'energia interna U in termini delle funzioni $g_2(r)$ e $\phi(r)$: abbiamo infatti

$$U \approx \frac{3}{2}NkT \left\{ 1 + \frac{4\pi NV}{3kT} \int_0^\infty dr \phi(r) r^2 g_2(r) \right\} \quad (12)$$

dove il primo termine è l'usuale contributo dovuto all'energia cinetica media mentre il secondo termine è il contributo medio dell'energia potenziale del sistema dovuto alla presenza dell'interazione che risulta almeno centomila volte più piccolo, in condizioni standard, e quindi trascurabile. Questo è il motivo per cui i gas reali in condizioni standard si comportano praticamente come un gas ideale.

Problema II.4. Si consideri in meccanica classica un gas ideale di N particelle puntiformi di massa m in tre dimensioni spaziali, immerse in un potenziale del tipo trappola armonica di costante elastica $\kappa \geq 0$ tale che

$$V(\mathbf{r}_i) = \frac{\kappa}{2} \mathbf{r}_i^2, \quad i = 1, \dots, N.$$

Il sistema è isolato con energia totale E e si trova all'equilibrio termodinamico. Si calcoli

l'entropia del sistema supponendo che N sia molto grande e si verifichino esplicitamente i teoremi del viriale e di equipartizione dell'energia cinetica.

Soluzione

Indicando come al solito con $\vartheta(x)$ la distribuzione a gradino di Heaviside, l'estensione in fase del sistema si scrive

$$\Omega_N(E; \kappa) = C_N \int d^{3N}p \int d^{3N}r \vartheta \left[E - \sum_{i=1}^N \left(\frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \frac{\kappa}{2} \mathbf{r}_i^2 \right) \right] .$$

Dalla rappresentazione integrale di Laplace della distribuzione di Heaviside [vedi I.S. Gradshteyn & I.M. Ryzhik: *Table of Integrals, Series, and Products*, A. Jeffrey Ed., Fifth Edition, Academic Press, San Diego (1994), 17.13*93. Table of Laplace transform pairs, pag. 1181]

$$\vartheta(x - a) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\gamma - i\infty}^{\gamma + i\infty} \frac{ds}{s} \exp\{s(x - a)\} , \quad a \geq 0 , \quad \gamma > 0 ,$$

otteniamo

$$\begin{aligned} \Omega_N(E; \kappa) &= \frac{C_N}{2\pi i} \int_{\gamma - i\infty}^{\gamma + i\infty} \frac{ds}{s} \exp\{sE\} \left(\frac{2\pi}{s} \sqrt{\frac{m}{\kappa}} \right)^{3N} \\ &= \frac{C_N}{\Gamma(1 + 3N)} \left[2\pi E \sqrt{\frac{m}{\kappa}} \right]^{3N} . \end{aligned}$$

Se si pone $\omega = \sqrt{\kappa/m}$, $C_N = (2\pi\hbar)^{-3N}$ l'estensione in fase del sistema assume la forma particolarmente semplice

$$\Omega_N(E; \omega) = \frac{(E/\hbar\omega)^{3N}}{(3N)!} .$$

Dalla formula di Boltzmann si ricava subito l'entropia

$$S(E; \omega) = k \ln \Omega_N(E; \kappa) \stackrel{N \gg 1}{\approx} 3Nk \left[1 + \ln \left(\frac{E}{3N\hbar\omega} \right) \right] ,$$

che risulta manifestamente additiva come deve essere. Dalla definizione di temperatura microcanonica

$$\frac{1}{T} \equiv \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right) = \frac{3Nk}{E} ,$$

si verificano immediatamente i teoremi del viriale e di equipartizione dell'energia cinetica.

ESERCIZI

Esercizio II.1. Si consideri un sistema isolato costituito da un gas ideale di N particelle puntiformi di massa m racchiuse in un cilindro di raggio R ed altezza h , immerse in un campo gravitazionale uniforme con accelerazione di gravità g . Si calcolino l'entropia, la pressione sulla base superiore del cilindro e l'equazione di stato.

Esercizio II.2. Sia dato un sistema isolato con energia totale E costituito di N particelle, racchiuse entro un recipiente di volume V , interagenti a due a due con un potenziale $\phi(r_{ij}) \equiv \phi(|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|)$. Mostrare che, se il potenziale intermolecolare $\phi(r)$ è una funzione omogenea di grado n , si ha:

$$\langle \mathcal{V} \rangle = -3pV - n \langle \phi \rangle ,$$

dove \mathcal{V} è il viriale mentre

$$\Phi = \sum_{1 \leq i < j \leq N} \phi(r_{ij}) ;$$

inoltre, per l'energia cinetica media vale

$$\langle T \rangle = \frac{3pV + nE}{(n + 2)} .$$