

PROVA SCRITTA DI
MECCANICA STATISTICA

15 Febbraio 2006

Problema Si consideri un gas ideale di molecole monoatomiche di massa m e senza spin soggette ad un potenziale esterno del tipo *trappola armonica*:

$$V(x, y, z) = \frac{1}{2} m \omega^2 (x^2 + y^2 + z^2) .$$

Si supponga che il sistema si trovi all'equilibrio termico con un termostato a temperatura assoluta T . Si chiede di determinare:

- (i) la funzione di partizione di singola molecola nei casi classico e quantistico;
- (ii) il valore medio della forza generalizzata relativa al parametro esterno ω e l'entropia nel caso classico; si discuta l'additività dell'entropia;
- (iii) l'entropia del gas nel caso quantistico, supponendo che il gas ideale sia di Fermi-Dirac e che sia possibile passare al limite del continuo. Si verifichi esplicitamente il terzo principio della termodinamica per il sistema in esame e si determini l'approssimazione in cui l'entropia si riduce all'espressione classica.

Soluzione

(i) La Funzione di Partizione classica di singola molecola risulta essere data da

$$Z_1^{(cl)}(T; \omega) = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \left(\int_{-\infty}^{+\infty} d\xi \exp \left\{ -\beta \frac{m}{2} \omega^2 \xi^2 \right\} \right)^3 = \left(\frac{kT}{\hbar\omega} \right)^3 .$$

Gli autovalori dell'operatore hamiltoniano autoaggiunto e compatto

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + \frac{m}{2} \omega^2 \mathbf{r}^2 ,$$

sono evidentemente dati da

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \hbar\omega (n_x + n_y + n_z) + \frac{3}{2} \hbar\omega ,$$

$$n_x, n_y, n_z = 0, 1, 2, \dots ,$$

da cui si ottiene la funzione di partizione canonica quantistica di singola molecola

$$\begin{aligned} Z_1(T; \omega) &= \text{Tr} \exp \left\{ -\beta \hat{H} \right\} \\ &= \left(\sum_{n=0}^{\infty} \exp \left\{ -\beta \hbar\omega n - \beta \hbar\omega/2 \right\} \right)^3 \\ &= \frac{1}{8 \sinh^3(\beta \hbar\omega/2)} . \end{aligned}$$

(ii) La funzione di partizione canonica classica per un gas ideale di N oscillatori sar  pertanto data da

$$Z_N^{(cl)}(T; \omega) = C_N \left(\frac{kT}{\hbar\omega} \right)^{3N} ,$$

da cui si ricava immediatamente il valore medio della forza generalizzata

$$\mathcal{F}_\omega \equiv kT \frac{\partial}{\partial \omega} \ln Z_N^{(cl)}(T; \omega) = -3N \frac{kT}{\omega} .$$

L'entropia nel caso classico si ricava dalla formula

$$S^{(cl)} = \left(1 - \frac{\beta \partial}{\partial \beta} \right) \ln Z_N^{(cl)}(T; \omega) .$$

Scegliendo $C_N = 1$ risulta

$$S^{(cl)} = 3Nk(1 - \ln \beta \hbar\omega) ,$$

che risulta manifestamente additiva. Se invece scegliamo $C_N = 1/N!$, allora ricaviamo

$$S^{(c\ell)} = 4Nk - 3Nk \ln(\beta\hbar\omega N^{1/3}),$$

che diviene additiva solo nel limite termodinamico $N \rightarrow \infty$, $\omega \rightarrow 0$, $N\omega^3 \rightarrow \omega_*^3 > 0$. Come si vedrà nel seguito, sarà quest'ultima espressione che si otterrà come limite classico dalla termodinamica statistica quantistica nel limite del continuo.

(iii) Nel caso di un gas ideale di Fermi-Dirac il granpotenziale si scrive

$$\beta\Omega(\mu, \beta; \omega) = \sum_{n_x=0}^{\infty} \sum_{n_y=0}^{\infty} \sum_{n_z=0}^{\infty} \ln [1 + \exp \{\beta\mu - \beta\epsilon_0 - \beta\hbar\omega(n_x + n_y + n_z)\}] .$$

dove si é posto per brevità $\epsilon_0 \equiv (3/2)\hbar\omega$. Dal momento che la separazione tra due livelli energetici successivi é pari a $\Delta E = \hbar\omega$ avremo che lo spettro dell'energia si puó considerare come quasi continuo quando l'intensità della trappola armonica é molto debole, cioè $\omega \downarrow 0$. In questo caso é lecito passare al limite del continuo sostituendo le sommatorie con integrali:

$$\sum_{n=0}^{\infty} \mapsto \int_0^{\infty} dn .$$

Pertanto potremo scrivere

$$\beta\Omega(\mu, \beta; \omega) \simeq \int_0^{\infty} dn_x \int_0^{\infty} dn_y \int_0^{\infty} dn_z \ln [1 + \exp \{\beta\mu - \beta\epsilon_0 - \beta\hbar\omega(n_x + n_y + n_z)\}] .$$

Supponendo $\mu \leq \epsilon_0$ potremo sviluppare in serie il logaritmo naturale

$$\begin{aligned} \Omega(\mu, \beta; \omega) &\simeq kT \sum_{j=1}^{\infty} \frac{(-1)^{j+1}}{j} \exp \{j\beta\mu - j\beta\epsilon_0\} \\ &\times \int_0^{\infty} dn_x \int_0^{\infty} dn_y \int_0^{\infty} dn_z \exp \{-j\beta\hbar\omega(n_x + n_y + n_z)\} \\ &= \frac{(kT)^4}{(\hbar\omega)^3} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{(-1)^{j+1}}{j^4} \exp \{j\beta\mu - j\beta\epsilon_0\} \\ &= \frac{(kT)^4}{(\hbar\omega)^3} f_4(z \exp \{-\beta\epsilon_0\}) , \quad z \equiv e^{\beta\mu} , \end{aligned}$$

dove si utilizzano le *funzioni di Fermi-Dirac di ordine s*

$$f_s(z) \equiv \frac{z}{\Gamma(s)} \int_0^{\infty} dx \frac{x^{s-1} \exp \{-x\}}{1 + z \exp \{-x\}} , \quad \Re s > 0 .$$

Si noti che quest'ultima espressione del granpotenziale ha validità $\forall \mu \in \mathbf{R}$ e rappresenta pertanto la continuazione analitica dello sviluppo in serie sopra impiegato. Ragionando in modo analogo per il numero medio di molecole otteniamo

$$\begin{aligned} N &\simeq \int_0^\infty dn_x \int_0^\infty dn_y \int_0^\infty dn_z \frac{\exp\{\beta\mu - \beta\epsilon_0 - \beta\hbar\omega(n_x + n_y + n_z)\}}{1 + \exp\{\beta\mu - \beta\epsilon_0 - \beta\hbar\omega(n_x + n_y + n_z)\}} \\ &= \sum_{j=0}^{\infty} (-1)^j \exp\{\beta(\mu - \epsilon_0)(j+1)\} \left[\int_0^\infty dn \exp\{-\beta\hbar\omega n(j+1)\} \right]^3 \\ &= \sum_{j=1}^{\infty} (-1)^{j+1} \left(\frac{kT}{j\hbar\omega} \right)^3 \exp\{j\beta(\mu - \epsilon_0)\} = \left(\frac{kT}{\hbar\omega} \right)^3 f_3(z \exp\{-\beta\epsilon_0\}) . \end{aligned}$$

L'entropia nel caso quantistico si calcola attraverso la formula termodinamica

$$S = \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_\mu ,$$

e tenendo conto dell'identità

$$z \frac{\partial}{\partial z} f_s(z) = f_{s-1}(z) .$$

In definitiva si ottiene

$$\begin{aligned} S &\simeq k \left(\frac{kT}{\hbar\omega} \right)^3 [4f_4(z \exp\{-\beta\epsilon_0\}) - (\ln z - \beta\epsilon_0) f_3(z \exp\{-\beta\epsilon_0\})] \\ &= 4Nk \frac{f_4(\exp\{\beta\mu - \beta\epsilon_0\})}{f_3(\exp\{\beta\mu - \beta\epsilon_0\})} - Nk\beta\mu + Nk\beta\epsilon_0 . \end{aligned}$$

Al fine di studiare il limite di bassa temperatura, nel limite del continuo, bisogna distinguere i casi $\mu < \epsilon_0$ e $\mu > \epsilon_0$. Nel primo caso, abbiamo che per basse temperature l'argomento delle funzioni di Fermi diviene molto piccolo e quindi

$$f_s(\exp\{\beta\mu - \beta\epsilon_0\}) \stackrel{T \downarrow 0}{\sim} \exp\{-\beta|\mu - \epsilon_0|\} .$$

Di conseguenza, per basse temperature e quando $\mu < \epsilon_0$, il numero medio delle molecole si annulla come

$$N \stackrel{T \downarrow 0}{\sim} \left(\frac{kT}{\hbar\omega} \right)^3 \exp\left\{-\frac{|\mu - \epsilon_0|}{kT}\right\} ,$$

mentre l'entropia come

$$S \stackrel{T \downarrow 0}{\sim} k \frac{|\mu - \epsilon_0|}{\hbar\omega} \left(\frac{kT}{\hbar\omega} \right)^2 \exp\left\{-\frac{|\mu - \epsilon_0|}{kT}\right\} .$$

Nell'altro caso $\mu > \epsilon_0$, per basse temperature l'argomento delle funzioni di Fermi-Dirac diviene molto grande. Vale allora lo sviluppo asintotico di Sommerfeld per le funzioni di Fermi-Dirac:

$$f_s(e^\xi) \stackrel{\xi \gg 1}{\sim} \frac{\xi^s}{\Gamma(s+1)} \left[1 + s(s-1) \frac{\pi^2}{6} \xi^{-2} + s(s-1)(s-2)(s-3) \frac{7\pi^4}{360} \xi^{-4} + \dots \right]$$

da cui ricaviamo

$$S \stackrel{T \downarrow 0}{\sim} N \frac{\pi^2 k^2}{\mu - \epsilon_0} T,$$

che dimostra l'annullarsi dell'entropia come $O(T)$ per $T \downarrow 0$. Si noti che é proprio questo il caso rilevante, in quanto é solo quando $\mu > \epsilon_0$ che si ha un numero medio non nullo di molecole allo zero assoluto: infatti

$$N_0 = \lim_{T \downarrow 0} \left(\frac{kT}{\hbar\omega} \right)^3 f_3(z \exp\{-\beta\epsilon_0\}) = \frac{1}{6} \vartheta(\mu - \epsilon_0) \left(\frac{\mu - \epsilon_0}{\hbar\omega} \right)^3.$$

Da quest'ultima relazione ricaviamo il legame tra l'energia di Fermi ϵ_F , il potenziale chimico e il numero medio degli oscillatori allo zero assoluto, cioé

$$\epsilon_F = |\mu - (3/2)\hbar\omega| = \hbar\omega \sqrt[3]{6N_0}.$$

Vale infine la pena di notare che il limite classico corrisponde alla situazione in cui $z \exp\{-\beta\epsilon_0\} \ll 1$ con $N \gg 1$; in questo caso avremo invece

$$\begin{aligned} S &\stackrel{z \ll 1}{\sim} 4Nk - Nk \ln z + Nk\beta\epsilon_0, \\ N &\stackrel{z \ll 1}{\sim} \left(\frac{kT}{\hbar\omega} \right)^3 z \exp\{-\beta\epsilon_0\}, \end{aligned}$$

da cui, eliminando z , ricaviamo

$$S \stackrel{z \ll 1}{\sim} 4Nk - Nk \ln \left[N \left(\frac{\hbar\omega}{kT} \right)^3 \right] = S^{(cl)},$$

in accordo con la formula ottenuta in precedenza nel caso classico. Si osservi che l'espressione classica dell'entropia risulta estensiva solo nel limite termodinamico, che si definisce nel seguente modo:

$$N \longrightarrow \infty, \quad \omega \longrightarrow 0, \quad N\omega^3 \equiv \omega_*^3 = \text{costante},$$

in maniera tale che l'entropia classica per molecola risulta

$$s(T; \omega_*) \stackrel{z \ll 1}{\sim} 4k - 3k \ln \frac{\hbar\omega_*}{kT}.$$

PROVA SCRITTA DI
MECCANICA STATISTICA

11 Gennaio 2006

Problema. Si consideri un sistema macroscopico aperto, costituito di molecole identiche contenute entro un recipiente di volume V , all'equilibrio termico a una data temperatura assoluta T e con fugacità z fissata.

- (i) Si calcoli la fluttuazione quadratica media, o varianza, dell'energia interna del sistema $(\Delta U)^2 \equiv \langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2$ ove H indica l'operatore hamiltoniano del sistema.
- (ii) Si calcoli la medesima quantità, supponendo però fissati il numero medio $\langle N \rangle \equiv N$ delle molecole del sistema aperto e la temperatura assoluta T . Dimostrare la formula

$$(\Delta U)^2 = kT^2 C_V + (\Delta N)^2 \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{T,V}^2$$

ove $(\Delta N)^2 \equiv \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2$ indica la varianza del numero di molecole presenti nel recipiente di volume V , all'equilibrio termico a temperatura assoluta T e fugacità z fissate, mentre C_V denota la capacità termica a volume costante del sistema.

- (iii) Calcolare $(\Delta N)^2$ nel caso di un gas quantistico ideale di Fermi–Dirac di particelle libere monoatomiche puntiformi di massa m . Si valuti la fluttuazione relativa $\Delta N/N$ nei casi di bassa e alta degenerazione e si commentino brevemente i risultati.

Soluzione

- (i) L'energia media del sistema, supponendo fissata la fugacità z del sistema ed il volume V del recipiente che lo contiene, è data da

$$\langle H \rangle = - \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \mathcal{Z} \right)_{z,V} = - \frac{1}{\mathcal{Z}} \left(\frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial \beta} \right)_{z,V} \equiv U(T, z, V) \quad (1)$$

dove

$$\mathcal{Z} = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_N(\beta, V), \quad z = \exp\{\beta\mu\} \quad (2)$$

$$Z_N = \frac{1}{h^{3N} N!} \int d^3 p_1 \cdots \int d^3 p_N \int_V d^3 r_1 \cdots \int_V d^3 r_N e^{-\beta H_N}$$

mentre il valore medio all'equilibrio termico del quadrato dell'energia risulta essere

$$\langle H^2 \rangle = \frac{1}{\mathcal{Z}} \left(\frac{\partial^2 \mathcal{Z}}{\partial \beta^2} \right)_{z,V} . \quad (3)$$

Facendo uso delle equazioni (1) e (2) otteniamo che la fluttuazione quadratica media dell'energia del sistema aperto assume la forma

$$(\Delta U)^2 \equiv \langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2 = kT^2 \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{z,V} . \quad (4)$$

- (ii) Esprimeremo ora la varianza dell'energia assumendo come variabili di stato indipendenti il numero medio $\langle N \rangle$ di molecole del sistema aperto, la temperatura termodinamica assoluta T ed il volume del recipiente V in cui si trova il sistema macroscopico aperto. In quanto segue, per non appesantire la notazione useremo semplicemente N in luogo di $\langle N \rangle$. La variazione di U rispetto a T con z e V fissati assumerà la forma

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{z,V} &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{N,V} + \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{T,V} \left(\frac{\partial N}{\partial T} \right)_{z,V} \\ &= C_V + \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{T,V} \left(\frac{\partial N}{\partial T} \right)_{z,V} . \end{aligned} \quad (5)$$

Facendo uso delle equazioni (V.1.5) e (V.1.10), otteniamo:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{T,V} &= \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V} + \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{N,V} \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{T,V} \\ &= \mu(s, v) + T \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{T,V} . \end{aligned} \quad (6)$$

Osserviamo inoltre che

$$N(T, z, V) = N(T, e^{\beta\mu}, V), \quad \mu = kT \ln z \quad (7)$$

e quindi

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_{z,V} &= \left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_{\mu,V} + \left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T,V} \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{z,V} \\ &= \left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_{\mu,V} + \frac{\mu}{T} \left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T,V}. \end{aligned} \quad (8)$$

Ora, secondo la (V.1.15) possiamo scrivere

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_{\mu,V} &= \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{T,V} = \frac{\partial}{\partial \mu} \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right) \\ &= \left(\frac{\partial S}{\partial \mu}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,V} \left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T,V}. \end{aligned} \quad (9)$$

Tenendo poi conto della relazione (V.2.9)

$$\left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T,V} = \beta (\Delta N)^2$$

abbiamo in definitiva

$$kT^2 \left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_{z,V} = (\Delta N)^2 \left\{ \mu + T \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,V} \right\} = (\Delta N)^2 \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{T,V} \quad (10)$$

da cui il risultato finale

$$(\Delta U)^2 = kT^2 C_V + (\Delta N)^2 \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{T,V}^2$$

dove il secondo termine sta proprio ad indicare che il sistema aperto può scambiare molecole con il serbatoio.

(iii) Dalle relazioni

$$N = V \lambda_T^{-3} f_{3/2}(z), \quad (\Delta N)^2 = z \left(\frac{\partial N}{\partial z}\right)_{T,V}$$

segue immediatamente

$$(\Delta N)^2 = V \lambda_T^{-3} f_{1/2}(z) = N \frac{f_{1/2}(z)}{f_{3/2}(z)}$$

da cui la fluttuazione relativa del numero delle molecole

$$\frac{\Delta N}{N} = N^{-1/2} \sqrt{\frac{f_{1/2}(z)}{f_{3/2}(z)}}$$

Nel caso di bassa degenerazione otteniamo immediatamente

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} \stackrel{z \ll 1}{\approx} N^{-1/2}$$

e cioè una fluttuazione relativa normale della densità $\rho \equiv Nm/V$. Nel caso di alta degenerazione, dagli sviluppi di Sommerfeld delle funzioni di Fermi–Dirac ricaviamo facilmente

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} \stackrel{z \gg 1}{\approx} \sqrt{\frac{3T}{2NT_F}} \left\{ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 + \dots \right\}$$

e cioè una fluttuazione relativa infranormale della densità del gas quantistico ideale a basse temperature.

PROVA SCRITTA DI
MECCANICA STATISTICA

21 Settembre 2005

Problema Si consideri un gas ideale costituito da una miscela di particelle e di antiparticelle all'equilibrio termico alla temperatura assoluta T . L'operatore di Hamilton di singola molecola é il medesimo per particella ed antiparticella ed espresso dalla decomposizione spettrale

$$\widehat{H}_1 = \sum_{n=0}^{\infty} \epsilon_n \widehat{P}_n, \quad 0 \leq \epsilon_0 < \epsilon_1 < \epsilon_2 < \dots, \quad \text{Tr } \widehat{P}_n = d_n$$

Le particelle possiedono la carica $-q$ mentre le antiparticelle la carica $+q$, con $q > 0$. Siano a_n^\dagger, a_n e b_n^\dagger, b_n gli operatori di creazione e distruzione di particelle e antiparticelle rispettivamente, che soddisfano l'algebra

$$\begin{aligned} [a_m, a_n^\dagger]_{\pm} &= \delta_{mn}, & [a_m, a_n]_{\pm} &= [a_m^\dagger, a_n^\dagger]_{\pm} = 0; \\ [b_m, b_n^\dagger]_{\pm} &= \delta_{mn}, & [b_m, b_n]_{\pm} &= [b_m^\dagger, b_n^\dagger]_{\pm} = 0; \\ [a_m, b_n]_{\pm} &= [a_m, b_n^\dagger]_{\pm} = 0 \end{aligned}$$

dove $[\cdot, \cdot]_{\pm}$ indica il commutatore $(-)$ o l'anticommutatore $(+)$ rispettivamente. Se indichiamo con

$$\widehat{H} = \sum_{n=0}^{\infty} \epsilon_n (a_n^\dagger a_n + b_n^\dagger b_n)$$

l'operatore di Hamilton del gas, dove $\beta = 1/kT$ e con

$$\widehat{Q} = \sum_{n=0}^{\infty} q (-a_n^\dagger a_n + b_n^\dagger b_n)$$

l'operatore di carica totale del gas, si calcoli la funzione di partizione grancanonica del gas definita come

$$\mathcal{Z}(\beta, \mu) \equiv \text{Tr} \exp\{-\beta(\widehat{H} + \mu\widehat{Q}/q)\}$$

specificando l'intervallo di variabilit  del potenziale chimico μ .

Soluzione

Data la completa simmetria o antisimmetria degli stati rispetto allo scambio di particelle o antiparticelle, gli autostati comuni dell'operatore di Hamilton e dell'operatore carica sono univocamente determinati, a meno di una fase, dai numeri di occupazione degli autostati di singola particella/antiparticella. Pertanto la funzione di partizione grancanonica si scrive evidentemente

$$\mathcal{Z}(\beta, \mu) = \prod_{k=0}^{\infty} \left(\left[\sum_{N_k} \exp \{ -\beta N_k (\epsilon_k - \mu) \} \right] \left[\sum_{\bar{N}_k} \exp \{ -\beta \bar{N}_k (\epsilon_k + \mu) \} \right] \right)^{d_k}$$

dove, chiaramente, N_k ed \bar{N}_k indicano rispettivamente i numeri di occupazione di particelle ed antiparticelle del k -esimo livello energetico di singola molecola. Risulta dunque

$$\begin{aligned} \beta \Omega_{\pm}(\beta, \mu) &:= \ln \mathcal{Z}(\beta, \mu) \\ &= \pm \sum_{k=0}^{\infty} d_k \ln (1 \pm \exp \{ \beta [\mu - \epsilon_k] \}) + \mu \leftrightarrow -\mu \end{aligned}$$

dove (+) corrisponde a fermioni, cioè relazioni di anticommutazione canoniche, mentre (-) a bosoni, cioè relazioni di commutazione canoniche. Nel caso dei fermioni il potenziale chimico $\mu \in \mathbf{R}$ e la carica media del gas ideale all'equilibrio termico a temperatura assoluta T si riduce a

$$\begin{aligned} \langle \hat{Q} \rangle_{\beta, \mu} &= -(q/\beta) \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \mathcal{Z}(\beta, \mu) \\ &= -q \sum_{k=0}^{\infty} \frac{d_k \exp \{ \beta (\mu - \epsilon_k) \}}{1 + \exp \{ \beta (\mu - \epsilon_k) \}} + q \sum_{k=0}^{\infty} \frac{d_k \exp \{ -\beta (\mu + \epsilon_k) \}}{1 + \exp \{ -\beta (\mu + \epsilon_k) \}} \end{aligned}$$

da cui appare evidente che

$$\langle N_k \rangle_{\beta, \mu} := \frac{d_k \exp \{ \beta (\mu - \epsilon_k) \}}{1 + \exp \{ \beta (\mu - \epsilon_k) \}}$$

rappresenta il numero medio di particelle nel k -esimo livello energetico di singola molecola all'equilibrio termodinamico, così come il numero medio di antiparticelle nel k -esimo livello energetico di singola molecola all'equilibrio termodinamico si scrive

$$\langle \bar{N}_k \rangle_{\beta, \mu} := \frac{d_k \exp \{ -\beta (\mu + \epsilon_k) \}}{1 + \exp \{ -\beta (\mu + \epsilon_k) \}}$$

Nel limite $T \rightarrow 0$ si ottiene

$$\lim_{\beta \rightarrow \infty} \langle N_k \rangle_{\beta, \mu} = \vartheta(\mu) \vartheta(\mu - \epsilon_k) d_k, \quad \lim_{\beta \rightarrow \infty} \langle \bar{N}_k \rangle_{\beta, \mu} = \vartheta(-\mu) \vartheta(-\mu - \epsilon_k) d_k.$$

Di conseguenza, posto $|\mu| := \epsilon_F$, avremo

$$\lim_{\beta \rightarrow \infty} \langle \widehat{Q} \rangle_{\beta, \mu} := Q_0(\mu) = -q \operatorname{sgn}(\mu) \sum_{k=0}^{\infty} d_k \vartheta(\epsilon_F - \epsilon_k)$$

da cui risulta peraltro evidente che, nel limite $T \rightarrow 0$, il gas ideale sarà costituito solo da particelle ($\mu > 0$) oppure solo da antiparticelle ($\mu < 0$), mentre a temperatura finita avremo una miscela di particelle e antiparticelle all'equilibrio termodinamico. Si osservi poi che risulta

$$\lim_{\mu \rightarrow \pm\infty} \langle \widehat{Q} \rangle_{\beta, \mu} = \pm\infty$$

da cui segue che la carica totale media all'equilibrio termico risulta finita se e solo se $-\infty < \mu < +\infty$. Nel caso dei bosoni avremo invece

$$\begin{aligned} \langle \widehat{Q} \rangle_{\beta, \mu} &= -(q/\beta) \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \mathcal{Z}(\beta, \mu) \\ &= -q \sum_{k=0}^{\infty} \frac{d_k \exp\{\beta(\mu - \epsilon_k)\}}{1 - \exp\{\beta(\mu - \epsilon_k)\}} + q \sum_{k=0}^{\infty} \frac{d_k \exp\{-\beta(\mu + \epsilon_k)\}}{1 - \exp\{-\beta(\mu + \epsilon_k)\}} \end{aligned}$$

da cui dovremo evidentemente richiedere $|\mu| < \epsilon_0$, in modo tale che i numeri medi di occupazione del livello fondamentale di singola molecola da parte di particelle e/o di antiparticelle risultino comunque non negativi. Nel limite $\mu \rightarrow \pm\epsilon_0$ avviene la condensazione di Bose-Einstein, di particelle o antiparticelle rispettivamente, nel caso che il numero medio di particelle e antiparticelle distribuite su tutti stati eccitati di singola molecola risulti finito e cioè

$$\sum_{k=1}^{\infty} \frac{d_k \exp\{\beta(\epsilon_0 - \epsilon_k)\}}{1 - \exp\{\beta(\epsilon_0 - \epsilon_k)\}} := \langle N_* \rangle := \langle \overline{N}_* \rangle < \infty$$

PROVA SCRITTA DI
MECCANICA STATISTICA

7 Settembre 2005

Problema 1. Un gas perfetto é racchiuso entro un recipiente costituito da due cavità di volumi V_1 e V_2 separate da una parete divisoria impenetrabile. Siano P_1 e P_2 le pressioni esercitate dal gas sulle pareti delle cavità 1 e 2 rispettivamente. Supponendo che $P_1 > P_2$ e che il sistema si trovi all'equilibrio termico a temperatura assoluta T , calcolare:

- (i) il tempo necessario affinché si ristabilisca l'equilibrio termodinamico, supponendo di avere prodotto all'istante iniziale sulla parete divisoria un'apertura di area σ molto piccola rispetto all'area della parete medesima e supponendo che le molecole passino soltanto dal recipiente 1 al recipiente 2;
- (ii) l'energia media trasferita dal recipiente 1 al recipiente 2 dopo che é trascorso il tempo necessario perché si ristabilisca l'equilibrio.

Problema 2. Per la grafite la densità dei modi normali nell'approssimazione di Debye é data da

$$g(\omega) = \frac{4\pi\omega}{(2\pi)^2 v^2}$$

dove v denota la velocità di propagazione delle onde sonore, che risulta essere la stessa per le vibrazioni trasversali e longitudinali. Si calcoli la capacità termica di un foglio di grafite di area A .

Soluzione

1. Si veda la soluzione della prova del 13 Luglio 1995.
2. Nell'approssimazione di Debye, il numero totale N dei gradi di libertà del reticolo cristallino bidimensionale sarà dato da

$$N = A \int_0^{\omega_D} g(\omega) d\omega = \frac{A \omega_D^2}{2\pi v^2}$$

L'energia di punto zero del foglio di grafite risulta $[\hbar\omega_D := k\Theta]$

$$U_0 = \mathcal{V}_0 + A \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar\omega}{2} g(\omega) d\omega = \mathcal{V}_0 + \frac{1}{3} Nk\Theta$$

mentre per l'energia interna ricaviamo $[\xi := T/\Theta]$

$$\begin{aligned} U(\beta, A) &= U_0 + A \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar\omega g(\omega) d\omega}{\exp\{\beta\hbar\omega\} - 1} \\ &= U_0 + \frac{2N}{\omega_D^2} \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar\omega^2 d\omega}{\exp\{\beta\hbar\omega\} - 1} \\ &= U_0 + 2Nk\Theta \xi^3 \int_0^{1/\xi} \frac{x^2 dx}{e^x - 1} \end{aligned}$$

La capacità termica si ottiene immediatamente derivando

$$C_A = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_A = 2Nk \left\{ 3\xi^2 \int_0^{1/\xi} \frac{x^2 dx}{e^x - 1} - \frac{1/\xi}{e^{1/\xi} - 1} \right\}$$

PROVA SCRITTA DI
MECCANICA STATISTICA

28 Giugno 2005

Problema 1. Si consideri un gas quantistico ideale di Fermi–Dirac costituito da particelle puntiformi relativistiche di massa m e spin $1/2$ racchiuse entro un recipiente di volume V . Scrivere l'equazione di stato nel limite di completa degenerazione e nel limite del continuo, supponendo che il sistema si trovi all'equilibrio termodinamico a temperatura T .

Problema 2. Un recipiente di volume V contiene elio liquido all'equilibrio termico a una temperatura $T < T_\lambda = 2.38$ °K. Supponendo note le densità delle componenti normale ρ_n e superfluida ρ_s dell'elio, calcolare l'entropia del fluido normale e quella del superfluido.

Soluzione

1. Nel limite del continuo, l'operatore hamiltoniano relativistico per una particella libera puntiforme si esprime attraverso la decomposizione spettrale

$$\hat{H} = V \int d^3p \sqrt{\mathbf{p}^2 c^2 + m^2 c^4} \hat{P}_{\mathbf{p}}$$

dove il proiettore sugli autostati si scrive nella notazione di Dirac

$$\hat{P}_{\mathbf{p}} \equiv |\mathbf{p}\rangle\langle\mathbf{p}|, \quad \langle\mathbf{x}|\mathbf{p}\rangle = (2\pi\hbar)^{-3/2} \exp\{(i/\hbar) \mathbf{p} \cdot \mathbf{x}\}.$$

Di conseguenza possiamo ricavare la funzione di partizione canonica per unità di volume nella forma

$$\begin{aligned} V^{-1} Z(\beta, V) &= \frac{2\mathbf{S} + 1}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty dp \, 4\pi p^2 \exp\left\{-\beta\sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4}\right\} \\ &= \frac{2\mathbf{S} + 1}{2\pi^2} \left(\frac{mc}{\hbar}\right)^3 \int_0^\infty dt \, t^2 \exp\left\{-\beta mc^2 \sqrt{1 + t^2}\right\} \\ &= \frac{2\mathbf{S} + 1}{2\pi^2 \hbar^3 c^3} \int_{mc^2}^\infty dE \, E \sqrt{E^2 - m^2 c^4} \exp\{-\beta E\} \\ &= [(2\mathbf{S} + 1)m^2 c / 2\pi^2 \hbar^3 \beta] K_2(\beta mc^2) \end{aligned}$$

in cui \mathbf{S} rappresenta lo spin della particella, dove $K_\nu(z)$ è detta *funzione modificata di Bessel di seconda specie* oppure *funzione di Basset-Mc Donald* di ordine ν [si vedano le tavole di I.S. Gradshteyn & I.M. Ryzhik: *Table of Integrals, Series and Products*, Fifth Edition, Alan Jeffrey Editor (1994) eq. **3.3894**. p. 369]. Pertanto potremo definire la distribuzione degli autostati per unità di volume fino all'energia di Fermi ϵ_F attraverso l'anti-trasformata di Laplace

$$\tau(\epsilon_F) \equiv (2\mathbf{S} + 1) \frac{m^2 c}{2\pi^2 \hbar^3} \int_{\gamma-i\infty}^{\gamma+i\infty} \frac{ds}{2\pi i} \exp\{s\epsilon_F\} s^{-1} K_2(mc^2 s)$$

Dalla rappresentazione integrale in energia della funzione di partizione canonica per unità di volume risulta evidente che la densità degli autostati per unità di volume con energia compresa tra E ed $E + dE$ vale

$$\varrho(E) = \frac{2\mathbf{S} + 1}{2\pi^2 \hbar^3 c^3} \vartheta(E - mc^2) E \sqrt{E^2 - m^2 c^4}$$

e di conseguenza

$$\tau(E) = \frac{2\mathbf{S} + 1}{6\pi^2 \hbar^3 c^3} (E^2 - m^2 c^4)^{3/2} \vartheta(E - mc^2)$$

L'equazione di stato in forma parametrica si scrive

$$\Omega(\beta, z; V) = pV = V \frac{(2S+1)kT}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3p \ln \left(1 + z \exp \left\{ -\beta \sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4} \right\} \right)$$

$$\langle N \rangle = (2S+1) V (2\pi\hbar)^{-3} \int d^3p \frac{z \exp \left\{ -\beta \sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4} \right\}}{1 + z \exp \left\{ -\beta \sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4} \right\}}$$

Se poniamo

$$E = \sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4} \geq mc^2$$

$$c^3 p^2 dp = E dE \sqrt{E^2 - m^2 c^4}$$

arriviamo alle espressioni

$$pV = kT \frac{V(2S+1)}{2\pi^2 \hbar^3 c^3} \int_{mc^2}^{\infty} dE E \sqrt{E^2 - m^2 c^4} \ln (1 + z e^{-\beta E})$$

$$= \frac{V(2S+1)}{6\pi^2 \hbar^3 c^3} \int_{mc^2}^{\infty} dE (E^2 - m^2 c^4)^{3/2} \frac{z e^{-\beta E}}{1 + z e^{-\beta E}}$$

$$\langle N \rangle = \frac{V(2S+1)}{2\pi^2 \hbar^3 c^3} \int_{mc^2}^{\infty} dE E \sqrt{E^2 - m^2 c^4} \frac{z e^{-\beta E}}{1 + z e^{-\beta E}}$$

che nel limite di $T \downarrow 0$ si riducono a $[y_F := \epsilon_F / mc^2 := \sqrt{1 + x_F^2}]$

$$p_0 = \frac{2S+1}{6\pi^2 \hbar^3 c^3} \int_{mc^2}^{\epsilon_F} dE (E^2 - m^2 c^4)^{3/2}$$

$$= mc^2 \frac{2S+1}{6\pi^2} \left(\frac{mc}{\hbar} \right)^3 \int_1^{y_F} dy (y^2 - 1)^{3/2}$$

$$n_0 = \frac{2S+1}{3\pi^2} \left(\frac{mc}{\hbar} \right)^3 (y_F^2 - 1)^{3/2} = \frac{2S+1}{3\pi^2} \left(\frac{p_F}{\hbar} \right)^3$$

ove si é posto $n_0 := \lim_{T \downarrow 0} \langle N \rangle / V$, da cui la distribuzione degli autostati per unità di volume fino all'energia di Fermi ϵ_F

$$\tau(\epsilon_F) = \vartheta(\epsilon_F - mc^2) n_0$$

in accordo con le formule precedentemente ricavate. Osserviamo poi che vale [si vedano per esempio le tavole di I.S. Gradshteyn & I.M. Ryzhik: *Table of Integrals, Series and Products*, Fifth Edition, Alan Jeffrey Editor (1994) eq. **2.2712**. p. 105]

$$\int_1^{y_F} dy (y^2 - 1)^{3/2} =$$

$$\frac{1}{4} y_F (y_F^2 - 1)^{3/2} - \frac{3}{8} y_F \sqrt{y_F^2 - 1} + \frac{3}{8} \ln \left(y_F + \sqrt{y_F^2 - 1} \right)$$

da cui si ha l'equazione di stato per un gas ideale di Fermi-Dirac di particelle puntiformi relativistiche di spin 1/2, nel limite di completa degenerazione: vale a dire

$$p_0 = \frac{m^4 c^5}{24\pi^2 \hbar^3} A(x_F) ; \quad n_0 = \frac{2}{3\pi^2} (p_F/\hbar)^3$$

dove abbiamo posto

$$A(x_F) \equiv 2x_F^3 \sqrt{1+x_F^2} - 3x_F \sqrt{1+x_F^2} + 3 \ln \left(x_F + \sqrt{1+x_F^2} \right)$$

e dunque in definitiva

$$p_0 = \frac{1}{8} n_0 k T_F \left\{ 1 - \frac{3}{2} x_F^{-2} - \frac{3}{2} x_F^{-3} \ln \left(x_F + \sqrt{1+x_F^2} \right) \right\}$$

che rappresenta l'equazione di stato richiesta.

- 2.** La componente normale dell'elio liquido II é costituita, a temperature d'equilibrio sufficientemente basse e minori di T_λ , da un gas quantistico ideale formato dalle eccitazioni elementari, i fononi e i rotoni. La relazione di dispersione dei fononi é data da $\varepsilon(p) = c_s p$, per cui il numero medio e l'energia libera di Helmholtz dei fononi risultano

$$\begin{aligned} N_p &= \frac{4\pi V}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty dp p^2 [\exp\{\beta c_s p\} - 1]^{-1} \\ &= \frac{4\pi V (kT)^3}{(2\pi\hbar)^3 c_s^3} \int_0^\infty \frac{x^2 dx}{e^x - 1} = V \left(\frac{kT}{\hbar c_s} \right)^3 \frac{\zeta(3)}{\pi^2} \\ F_p &= kT \frac{4\pi V}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty dp p^2 \ln[1 - \exp\{-\beta c_s p\}] \\ &= -V \frac{\pi^2 (kT)^4}{90 (\hbar c_s)^3} \end{aligned}$$

da cui l'entropia dei fononi

$$S_p = kV \frac{2\pi^2}{45} \left(\frac{kT}{\hbar c_s} \right)^3 = kN_p [2\pi^4/45 \zeta(3)]$$

La relazione di dispersione dei rotoni é invece data da $\varepsilon(p) = \Delta + (p - p_0)^2/2\mu$, dove $\Delta/k = 8.65 \pm 0.04$ °K, $p_0/\hbar = 1.92 \pm 0.01$ Å⁻¹, $\mu = 0.16 \pm 0.01$ m_{He}. Inoltre, nell'intervallo di temperature che interessano, la quantità $\exp\{\beta\Delta\}$ risulta considerevolmente maggiore di uno, per cui potremo approssimare

$$[\exp\{\beta\varepsilon(p)\} - 1]^{-1} \approx \exp\{-\beta\Delta - (p - p_0)^2/2\mu kT\} \approx -\ln[1 - \exp\{-\beta\varepsilon(p)\}]$$

Di conseguenza, dopo avere posto $p = p_0 + x\sqrt{2\mu kT}$, $x_0 = p_0/\sqrt{2\mu kT} \gg 1$, si ottengono facilmente il numero medio e l'energia libera di Helmholtz dei rotoni nella forma

$$\begin{aligned} N_r &= \frac{4\pi V}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty dp p^2 \exp\{-\beta\Delta - (p - p_0)^2/2\mu kT\} \\ &= \frac{4\pi V p_0^2}{(2\pi\hbar)^3} e^{-\beta\Delta} \sqrt{2\mu kT} \int_{-x_0}^\infty dx e^{-x^2} \left(1 + \frac{x}{x_0}\right)^2 \\ &\approx \frac{4\pi V p_0^2}{(2\pi\hbar)^3} e^{-\beta\Delta} \sqrt{2\mu kT} \int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-x^2} \\ &= \frac{V p_0^2}{2\pi^2 \hbar^3} e^{-\beta\Delta} \sqrt{2\pi\mu kT} = -\beta F_r \end{aligned}$$

da cui il contributo all'entropia dei rotoni

$$S_r \approx \frac{3}{2} k \left(1 + \frac{2\Delta}{3kT}\right) N_r$$

L'entropia del superfluido S_s é nulla perché il superfluido é un condensato di Bose-Einstein: infatti

$$\lim_{T \rightarrow 0} (S_p + S_r) = 0 = S_s$$

L'entropia del fluido normale si potrà scrivere nella forma approssimata

$$S_n = S_p + S_r \approx \frac{kV}{m_{\text{He}}} \{(\beta\Delta + 3/2) \nu_r + [2\pi^4/45 \zeta(3)] \nu_p\} \rho_n$$

dove m_{He} é la massa dell'atomo di elio mentre abbiamo posto

$$\nu_{p,r} = N_{p,r}/(N_p + N_r) .$$

PROVA SCRITTA DI
MECCANICA STATISTICA

23 Febbraio 2005

Problema Un gas è costituito da N molecole monoatomiche puntiformi di massa m e carica elettrica e , $|e| = 4.8 \times 10^{-10}$ esu, soggette al potenziale coulombiano di interazione a coppie

$$\Phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} .$$

Il gas è racchiuso entro un recipiente sferico di raggio R e si trova in presenza di un campo elettrostatico uniforme diretto secondo l'asse Oz positivo $\mathbf{E} = E \hat{\mathbf{k}}$, $E > 0$. Il gas si trova all'equilibrio termico in contatto con un termostato a temperatura assoluta T , in condizioni tali da potere trascurare gli effetti quantistici.

(o) Si specifichino quali siano tali condizioni.

Assumendo che il gas sia molto diluito e tenendo opportunamente conto del fatto che $(\beta e^2/R) \equiv \xi \ll 1$, $\beta = 1/kT = 38.7 \text{ eV}^{-1}$ e ponendo $\beta eER \equiv \eta$, si calcolino:

- (i) la funzione di partizione classica del gas, approssimata al primo ordine nello sviluppo in potenze di ξ ;
- (ii) la conseguente equazione di stato e si commenti il risultato ottenuto;
- (iii) la costante dielettrica del gas.

Suggerimento: risulta

$$\frac{3e\xi}{R^3} \int_0^R dr r^2 \left(\exp \left\{ \frac{-\beta e^2}{r} \right\} - 1 \right) = 1 - e^\xi - \frac{\xi(1-\xi)}{2} + \frac{\xi^3}{2} \left(\ln \xi - e^\xi \int_\xi^\infty dx e^{-x} \ln x \right) .$$

Soluzione

(i) La funzione di Hamilton del gas è

$$H_N = \sum_{i=1}^N \left\{ \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} - e\mathbf{E} \cdot \mathbf{r}_i + \sum_{j=i+1}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right\} .$$

Se si pone

$$\eta := \beta e E R , \quad \zeta(\eta) := \frac{3\eta \cosh \eta - 3 \sinh \eta}{\eta^3}$$

la funzione di partizione classica per il gas diluito si scrive nella forma

$$Z_N(T, V; \eta) = \frac{(2\pi m k T)^{3N/2}}{N! h^{3N}} \int_V d^3 r_1 \dots \int_V d^3 r_N \exp \{ \beta e \mathbf{E} \cdot \mathbf{r}_i \} \\ \times \prod_{1 \leq i < j \leq N} [1 + f(\beta; |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)]$$

e tenendo conto della relazione

$$\int_V d^3 r_1 \int_V d^3 r_2 \exp \{ \beta e \mathbf{E} \cdot (\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2) \} f(\beta; |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) = \\ \int_V d^3 R' \exp \{ 2\beta e \mathbf{E} \cdot \mathbf{R}' \} \int_V d^3 r f(\beta; r) ,$$

dove \mathbf{R}' , \mathbf{r} sono le coordinate baricentrica e relativa rispettivamente, risulta pertanto

$$Z_N(T, V; \eta) = \frac{(2\pi m k T)^{3N/2}}{N! h^{3N}} [V \zeta(\eta)]^N \times \\ \times \left\{ 1 + \frac{2\pi N(N-1)\zeta(2\eta)}{V[\zeta(\eta)]^2} \int_0^R dr r^2 f(\beta; r) + \dots \right\} , \\ f(\beta; r) \equiv \exp \left\{ -\beta \frac{e^2}{r} \right\} - 1 .$$

Cambiando variabile nell'integrale: $r = (1/x)$ e integrando per parti otteniamo

$$\int_0^R dr r^2 \left(\exp \left\{ \frac{-\beta e^2}{r} \right\} - 1 \right) = \\ - \frac{1}{3} \int_{1/R}^{\infty} dx \left(\frac{d}{dx} x^{-3} \right) (\exp \{ -\beta e^2 x \} - 1) = \\ \frac{R^3}{3} \left(\exp \left\{ -\frac{\beta e^2}{R} \right\} - 1 \right) - \frac{\beta e^2}{3} \int_{1/R}^{\infty} \frac{dx}{x^3} \exp \{ -\beta e^2 x \} .$$

Iterando le integrazioni per parti si ricava

$$\int_0^R dr r^2 \left(\exp \left\{ \frac{-\beta e^2}{r} \right\} - 1 \right) = \frac{R^3}{3} e^{-\xi} \left\{ 1 - e^\xi - \frac{\xi(1-\xi)}{2} + \frac{\xi^3}{2} \left(\ln \xi - e^\xi \int_\xi^\infty dx e^{-x} \ln x \right) \right\} .$$

Poiché $\xi \ll 1$ possiamo approssimare l'integrale ottenendo

$$\begin{aligned} 4\pi \int_0^R dr r^2 \left(\exp \left\{ \frac{-\beta e^2}{r} \right\} - 1 \right) &\approx \\ \frac{4}{3} \pi R^3 e^{-\xi} \left\{ 1 - e^\xi - \frac{\xi(1-\xi)}{2} + \frac{\xi^3}{2} \left(\ln \xi - \int_0^\infty dx e^{-x} \ln x \right) \right\} & \\ \approx -\frac{3}{2} V \xi + O(\xi^2) . & \end{aligned}$$

Risulta in effetti al primo ordine in $N^2 \xi$ che supporremo minore di uno

$$Z_N(T, V; \eta) \approx \frac{(2\pi m k T)^{3N/2}}{N! h^{3N}} [V \zeta(\eta)]^N \left\{ 1 - \frac{3N^2 \zeta(2\eta)}{4[\zeta(\eta)]^2} \xi \right\} .$$

(ii) L'equazione di stato approssimata si scrive, per $N\xi \leq 1$,

$$\beta P v \approx 1 + \frac{\eta}{3} \frac{d}{d\eta} \ln \zeta(\eta) + \xi \frac{N \zeta(2\eta)}{4[\zeta(\eta)]^2} \left\{ 1 + 2\eta \frac{d}{d\eta} \ln \zeta(\eta) - \eta \frac{d}{d\eta} \ln \zeta(2\eta) \right\}$$

da cui appare in vero evidente come l'interazione coulombiana repulsiva provochi un aumento della pressione radiale rispetto al caso ideale. Si osservi inoltre che il contributo dell'interazione coulombiana risulta piccolo solo nel caso di un gas estremamente diluito: infatti, per un recipiente sferico di raggio uguale a un metro, risulta $\xi \simeq 5.5 \times 10^{-8}$ per cui $N = o(10^8)$ affinché l'approssimazione sopra considerata abbia senso. Per campi elettrostatici deboli $\eta \ll 1$ abbiamo gli andamenti

$$\zeta(\eta) \stackrel{\eta \ll 1}{\approx} 1 + \frac{\eta^2}{10}, \quad \eta \frac{d}{d\eta} \ln \zeta(\eta) \stackrel{\eta \ll 1}{\approx} \frac{\eta^2}{5}$$

per cui l'equazione di stato approssimata per campi elettrostatici deboli diviene

$$\beta P v \approx 1 + \frac{\eta^2}{6} + \frac{N\xi}{4} \left(1 - \frac{\eta^2}{5} \right)$$

(iii) La polarizzazione, cioè il momento di dipolo elettrico medio per unità di volume, risulta data da

$$\bar{P} = \frac{kT}{V} \frac{\partial}{\partial E} \ln Z_N(T, V; E) ,$$

che nel caso di campi elettrici molto deboli $\eta \ll 1$ si riduce a

$$\bar{\mathbf{P}} \underset{\eta \ll 1}{\approx} \frac{3N\xi}{20\pi} \mathbf{E} + O(N^2\xi^2) .$$

Ricordiamo che [*cfr.* John David Jackson: *Classical Electrodynamics*, John Wiley & Sons, New York (1962) p. 109] per temperature ordinarie, comprese tra $10 \div 10^4$ gradi Kelvin e per i campi elettrici che si possono ottenere in laboratorio, una relazione di proporzionalità fra la polarizzazione ed il campo applicato risulta completamente adeguata (*approssimazione lineare* o *risposta lineare*). La maggior parte delle sostanze sono isotrope per cui si ha

$$\bar{\mathbf{P}} = \chi_e \mathbf{E} ,$$

dove la costante di proporzionalità χ_e é detta *suscettività elettrica* della sostanza. Risulta quindi

$$\chi_e = \frac{3N\xi}{20\pi} .$$

Anche il vettore di spostamento elettrico $\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi\bar{\mathbf{P}} = \varepsilon\mathbf{E}$ risulta pertanto proporzionale al campo in approssimazione lineare e per un mezzo isotropo, la costante di proporzionalità, detta *costante dielettrica*, essendo

$$\varepsilon = 1 + \frac{3}{5} N\xi .$$

PROVA SCRITTA DI
MECCANICA STATISTICA

19 Gennaio 2005

Problema 1. Un punto materiale di massa m e di peso mg si muove lungo una retta verticale rimbalzando elasticamente su due piani posti rispettivamente ad altezza $q = 0$ e $q = Z > 0$. Sia E l'energia totale del punto. Supponendo che il punto materiale parta dalla quota Z con velocità iniziale nulla, si descriva la traiettoria del punto rappresentativo nello spazio delle fasi e si determini l'area da essa racchiusa. Si determinino inoltre la media temporale della forza esercitata dal punto su ognuno dei due piani orizzontali, la media temporale dell'energia cinetica e quella dell'energia potenziale.

Problema 2. Una miscela gassosa, racchiusa entro un recipiente di volume V e in equilibrio termodinamico a temperatura assoluta T , è composta da due tipi di molecole puntiformi di masse m_1 ed m_2 rispettivamente. Le molecole di diverso tipo possono reagire chimicamente trasformandosi da un tipo all'altro in modo tale, però, che la differenza tra il numero di molecole di un tipo e quello dell'altro sia fissata, cioè $N_1 - N_2 = n$ (legge di conservazione del numero n -ionico). Supponendo che le molecole dello stesso tipo non interagiscano fra loro, determinare l'equazione di stato della miscela, i valori medi all'equilibrio termico di N_1 ed N_2 e la densità media della sostanza all'equilibrio termico.

Suggerimento : si ponga

$$I_\nu(z) \equiv \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k! \Gamma(\nu + k + 1)} \left(\frac{z}{2}\right)^{\nu+2k}$$

e si osservi che vale la relazione

$$2 \frac{d}{dz} I_\nu(z) = I_{\nu-1}(z) + I_{\nu+1}(z)$$

Soluzione

1. Il sistema possiede un solo grado di libertà e la sua funzione di Hamilton si scrive

$$H(p, q) = \frac{p^2}{2m} + mgq \vartheta(q)$$

ove ϑ indica la distribuzione a gradino di Heaviside. Tenendo conto delle condizioni iniziali specificate e posto $t_* \equiv \sqrt{2Z/g}$, la soluzione dell'equazioni di moto risulta

$$\begin{cases} q(t) &= Z - gt^2/2 \\ p(t) &= -mgt \end{cases}$$

per $0 \leq t \leq t_*$, mentre avremo

$$\begin{cases} q(t) &= Z + gtt_* - gt^2/2 \\ p(t) &= -mg(t - 2t_*) \end{cases}$$

per $t_* \leq t \leq 2t_*$. Il moto risulta quindi periodico con periodo $T = 2t_* = \sqrt{8Z/g}$. La regione occupata nello spazio delle fasi dal sistema con energia minore di E e quota positiva è delimitata dall'arco di parabola

$$q = \frac{E}{mg} - \frac{p^2}{2m^2g}$$

e dal segmento dell'asse $q = 0$ da essa intercettato. La sua area risulta pertanto

$$\begin{aligned} \Omega(E; Z) &= \int_{-\infty}^{+\infty} dp \int_0^Z dq \vartheta[E - H(p, q; Z)] \\ &= \int_{-\sqrt{2mE}}^{+\sqrt{2mE}} \left(\frac{E}{mg} - \frac{p^2}{2m^2g} \right) dp \\ &= \frac{4\sqrt{2}}{3g\sqrt{m}} E^{3/2} = \frac{4}{3} mZ\sqrt{2gZ} \end{aligned}$$

mentre la misura invariante della traiettoria di energia E recita

$$\omega(E; Z) = \frac{2}{g} \sqrt{\frac{2E}{m}} = \sqrt{\frac{8Z}{g}} \equiv T$$

Poichè il sistema possiede un solo grado di libertà, le medie temporali coincidono con le medie in fase. Di conseguenza, la media temporale dell'energia cinetica è data dal teorema di equipartizione

$$\left\langle \frac{p^2}{2m} \right\rangle = \frac{\Omega(E)}{2\omega(E)} = \frac{E}{3} = \frac{1}{3} mgZ$$

mentre la media temporale dell'energia potenziale è ovviamente data da

$$\langle mgq \rangle = \frac{2E}{3} = \frac{2}{3} mgZ$$

La forza esercitata dal punto materiale sul piano superiore è nulla in quanto

$$F_{\uparrow} = - \frac{\partial H}{\partial Z} = 0$$

La forza esercitata dal punto materiale sul piano inferiore è invece definita dal limite

$$F_{\downarrow} = - \lim_{z \rightarrow 0} \frac{\partial H}{\partial z} = \lim_{z \rightarrow 0} mgq \delta(q - z) = \lim_{z \rightarrow 0} mgz \delta(q - z)$$

e la corrispondente media temporale risulta

$$\langle F_{\downarrow} \rangle = \lim_{z \rightarrow 0} \frac{(\partial/\partial z)\Omega(Z - z)}{(\partial/\partial E)\Omega(E)} = - mg$$

2. Dette $\lambda_i = 2\pi\hbar/\sqrt{2\pi m_i kT}$, $i = 1, 2$, le lunghezze d'onda termica per i due tipi di molecola e ponendo $\xi \equiv 2zV/\lambda^3$, ove z è la fugacità mentre $\lambda \equiv \sqrt{\lambda_1\lambda_2}$, la funzione di partizione gran canonica per la miscela si scrive

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}(z, T, V) &= \sum_{N_1=0}^{\infty} \sum_{N_2=0}^{\infty} \frac{(zV/\lambda_1^3)^{N_1}}{N_1!} \frac{(zV/\lambda_2^3)^{N_2}}{N_2!} \delta_{N_1, n+N_2} \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{(zV/\lambda_1^3)^{N+n}}{(N+n)!} \frac{(zV/\lambda_2^3)^N}{N!} \\ &= \left(\frac{zV}{\lambda_1^3}\right)^n \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\left(zV/\sqrt{\lambda_1^3\lambda_2^3}\right)^{2N}}{N!\Gamma(N+n+1)} \\ &= \left(\frac{m_1}{m_2}\right)^{3n/4} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!\Gamma(N+n+1)} \left(\frac{zV}{\lambda^3}\right)^{n+2N} \\ &\equiv \left(\frac{m_1}{m_2}\right)^{3n/4} I_n(\xi) \quad (n \in \mathbf{N}) \end{aligned}$$

dove $I_n(\xi)$ denota la *funzione di Bessel modificata di prima specie di ordine n* [si vedano, per esempio, le tavole di I.S. Gradshteyn & I.M. Ryzhik (1994): *Table of Integrals, Series, and Products*, A. Jeffrey Ed., Fifth Edition, Academic Press, San Diego, eq. **8.445** p. 971]. L'equazione di stato in forma parametrica si scrive

$$\begin{aligned} \Omega(z, T, V) &= pV = \frac{3}{4} nkT(\ln m_1 - \ln m_2) + kT \ln I_n(\xi) \\ \langle N_1 + N_2 \rangle &= z \frac{\partial}{\partial z} \ln \mathcal{Z}(z, T, V) = \left(\frac{\xi}{2}\right) \frac{I_{n+1}(\xi) + I_{n-1}(\xi)}{I_n(\xi)} \end{aligned}$$

Di conseguenza, all'equilibrio termico i numeri medi di molecole dei due tipi saranno dati da

$$\begin{aligned}\langle N_1 \rangle &= \left(\frac{\xi}{4} \right) \frac{I_{n+1}(\xi) + I_{n-1}(\xi)}{I_n(\xi)} + \frac{n}{2} \\ \langle N_2 \rangle &= \left(\frac{\xi}{4} \right) \frac{I_{n+1}(\xi) + I_{n-1}(\xi)}{I_n(\xi)} - \frac{n}{2}\end{aligned}$$

La densità media del gas all'equilibrio termodinamico risulta pertanto

$$\begin{aligned}\rho &= m_1 \frac{\langle N_1 \rangle}{V} + m_2 \frac{\langle N_2 \rangle}{V} \\ &= \frac{z}{\lambda^3} \left(\frac{m_1 + m_2}{2} \right) \frac{I_{n+1}(\xi) + I_{n-1}(\xi)}{2I_n(\xi)} + \frac{n}{V} \left(\frac{m_1 - m_2}{2} \right)\end{aligned}$$