

# Il Modello Statistico semi-classico del Gas Ideale

claudio magno



**Ludwig Boltzmann** (1844-1906)

## INDICE

INTRODUZIONE	P. III
RICHIAMI ELEMENTARI DI TEORIA QUANTISTICA NON-RELATIVISTICA	P. 1
CONSTRUZIONE DI UNA STATISTICA SEMI-CLASSICA - LA DISTRIBUZIONE DI MAXWELL-BOLTZMANN (M-B)	P. 9
LA FUNZIONE DI PARTIZIONE SEMI-CLASSICA DI M-B PER UN GAS IDEALE A COMPOSIZIONE COSTANTE	P. 15
ENERGIA INTERNA DI UN SISTEMA DI PARTICELLE SIMILI INDIPENDENTI	P. 20
L'ENERGIA E LA VELOCITÀ PIÙ M-B PROBABILI A TEMPERATURA $T$ DEL GAS IDEALE	P. 23
I FONDAMENTI MICROSCOPICO-STATISTICI DELL'ENTROPIA	P. 25
IL LEGAME MICROSCOPICO TRA L'ENTROPIA E LA 1 <sup>A</sup> LEGGE DELLA TERMODINAMICA	P. 31
IL PROBLEMA DEL SEGNO DELLA TEMPERATURA ASSOLUTA	P. 34
MODELLI ELEMENTARI DI FENOMENI DI TRASPORTO NEL GAS IDEALE	
A – UN MODELLO MICROSCOPICO DEL CAMMINO LIBERO MEDIO	P. 38
B – UN MODELLO MICROSCOPICO DELLA VISCOSITÀ	P. 43
C – UN MODELLO MICROSCOPICO DELL'AUTO-DIFFUSIONE	P. 47
GAS REALI NEL LIMITE QUASI-IDEALE	
A – IL CONTESTO INTERATTIVO	P. 49
B – IL TEOREMA DEL VIRIALE	P. 50
C – L'ESPANSIONE DEL VIRIALE E LA FUNZIONE DI PARTIZIONE INTERATTIVA	P. 51
<b>BIBLIOGRAFIA</b>	P. 55

## INTRODUZIONE

Questo phys-notebook ricostruisce, in forma riveduta e riorganizzata, un estratto di alcune mie note di lezione per la seconda parte del corso *Physics 352 - Statistical and Engineering Thermodynamics* che, da Visiting Professor, ebbi l'opportunità di tenere ai Physics seniors (4<sup>th</sup> yr u-grad) dell'Università Cattolica di Scranton, PA, USA, nel 2<sup>nd</sup> Quarter del 1986. Il corso – elettivo (in Italia, lo si direbbe: 'complementare') ma rivolto anche a studenti di Ingegneria, di Chimica e di Biologia – richiedeva, come prerequisiti istituzionali fissati dal Dipartimento di Fisica, i corsi fondamentali di *General Physics I e II*, di *Modern Physics*, di *General Chemistry*, di *Advanced Calculus I e II* e di *Differential Equations with Fourier Analysis*.

La prima parte di *Physics 352*, sui fondamenti, tratti dallo ZEMANSKY-DITTMAN, dal CALLEN, dall'ABBOTT-VAN NESS e dal PITZER, includeva le *Transizioni di Fase ordinarie*, le *Sostanze Pure* e certe loro equazioni di stato empiriche dedotte da *sviluppi viriali*, alcuni temi di *Termodinamica Chimica*, il *Ciclo di Rankine* del vapore d'acqua in un reattore nucleare PWR e una formulazione matematica un po' rigorosa della Termodinamica Classica (dalla quale, ho sviluppato l'altro phys-notebook: **Il Modello Macroscopico del Gas Ideale**).

La seconda parte di quel *Physics 352 Syllabus*, lasciata più flessibile alla sensibilità dell'*instructor*, ebbe, come riferimenti, porzioni dal REIF [3], dal MORSE [8] e dallo HUANG [14] (con i supporti più 'didattici' dello STOWE [6] e del KUBO [5]) e incluse anche la Statistica (semi-)Classica di Maxwell-Boltzmann e una discussione essenziale ma – spero 'onesta' – delle equazioni del trasporto dei fluidi più significative, quelle di Navier-Stokes e di Boltzmann. Completavano il *syllabus* le due Statistiche Quantistiche e la Statistica dei fotoni.

Pertanto, nelle pagine che seguono, è presentato un estratto 'ristrutturato' di quel *syllabus*, specializzato al Gas Ideale nel limite *semi-classico*. Il mio proposito esplicito è di rimarcare – anche se con metodi e strumenti matematici elementari – la *necessità concettuale* definitiva di una struttura *microscopica* della Materia diluita e la deducibilità esplicita delle *variabili* e delle *funzioni di stato macroscopiche* da un'analisi statistica – sia plausibile che confermata sperimentalmente – della dinamica corrispondente.

'*The physical world consists of interacting many-particle systems.*' [19]: a corsi specialistici molto più avanzati è affidato il raffinamento del modello particellare attraverso lo schema della *Seconda Quantizzazione* e strumenti 'professionali' di rappresentazione delle interazioni come, e.g., i *diagrammi di Feynman* (v. [12], [19], [20], [21]). Inoltre, l'interessata\o troverà estensioni e sviluppi ai campi *relativistico-nucleari* nell'esposizione molto avanzata e istruttiva di SEROT e WALECKA [22], v. **Bibliografia** finale.

## Richiami elementari di Teoria Quantistica non-relativistica

Il *Principio di Indeterminazione* di HEISENBERG (WERNER KARL, 1901-1976) fissa l'*impossibilità* di conoscere i valori *esatti simultanei* di grandezze fisiche elementari di *ogni* sistema atomico o sub-atomico (e.g., di una particella), il prodotto *a coppie* delle quali, risulti una quantità fisica avente le dimensioni di un *momento angolare*. Tale proprietà *naturale* di indeterminazione quantistica si esprime formalmente nelle *maggiorazioni equivalenti* seguenti della *costante universale di Planck* ridotta (o di *Planck-Fourier*)  $\hbar \equiv h/(2\pi) \approx 1.054571726(47) \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ :

$$\hbar \leq |\Delta r| |\Delta p_r| \quad (r\text{-traslazionale, vs. il momento lineare } \mathbf{p}_r), \quad (1.1)$$

$$\hbar \leq |\Delta \alpha| |\Delta l_\alpha| \quad (\alpha\text{-rotazionale, vs. il momento angolare } \mathbf{l}_\alpha), \quad (1.2)$$

$$\hbar \leq |\Delta E| |\Delta t| \quad (\text{crono-ergodica, vs. l'energia } E). \quad (1.3)$$

Il valore  $\hbar$  del *quanto elementare di azione meccanica* costituisce il *limite inferiore* di precisione sperimentale ottenibile in *qualsiasi* tipo di misurazione, precludendo *qualsiasi pretesa conoscitiva infinitamente esatta*. È immediatamente evidente che il *Principio di Indeterminazione* contraddice totalmente i fondamenti rigidamente *deterministici* della Fisica Teorica Classica e di tutte le sue rappresentazioni *causaliste* e *continue* (Newton, Lagrange, Hamilton, Maxwell, Thomson, ...).

In Fisica Quantistica, il *momento lineare* (o *quantità di moto*) viene rappresentato dall'*operatore differenziale vettoriale*

$$\mathbf{p} := -i\hbar \nabla, \quad (2)$$

nel quale,  $\nabla := \hat{x} \frac{\partial}{\partial x} + \hat{y} \frac{\partial}{\partial y} + \hat{z} \frac{\partial}{\partial z}$  è l'*operatore di derivazione gradiente* (o *del* o *nabla*) consueto

nella rappresentazione in coordinate rettangolari.

Analoga, nella struttura, a quella della sua definizione classica,

$$K := \frac{1}{2} m v^2 = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} \equiv \frac{\|\mathbf{p}\|^2}{2m} \equiv \frac{\mathbf{p} \cdot \mathbf{p}}{2m},$$

la rappresentazione quantistica non-relativistica di SCHRÖDINGER (ERWIN, 1887-1961) dell'*energia cinetica* corrisponde alla definizione dell'*operatore differenziale scalare*

$$K := \frac{(-i\hbar \nabla) \cdot (-i\hbar \nabla)}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2, \quad (3)$$

Qui,  $\nabla^2 \equiv \nabla \cdot \nabla = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ , in coordinate rettangolari, è l'*operatore di derivazione del 2°*

ordine di *Laplace* (o *Laplaciano*), dedotto da  $\nabla$ .

La dinamica e l'evoluzione di qualsiasi sistema microscopico non-relativistico sono rappresentate interamente dall'*equazione di Schrödinger* spazio-temporale

$$\hat{\mathcal{H}} \psi = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi, \quad (4)$$

dove,  $\hat{\mathcal{H}} \equiv -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\mathbf{r})$  è l'*operatore hamiltoniano* quantistico (non-relativistico) del sistema

di massa  $m$  e  $\mathbf{r} \equiv (x; y; z)$  è la coordinata vettoriale di posizione.

L'Eq. (4) descrive il comportamento della *funzione d'onda di stato*  $\psi \equiv \psi(\mathbf{r}, t)$ . La funzione  $\psi$ , che, in generale, è a valori in  $\mathcal{C}$ , trasporta tutta l'informazione sulla dinamica spazio-temporale del

*sistema microscopico*, o *micro-sistema*, e.g., di una particella soggetta a un campo esterno di forze conservative, rappresentato dall'operatore-funzione *energia potenziale*  $U$ . Sinteticamente,  $\psi$  è chiamata *stato del micro-sistema*, la particella *singola* di massa non-relativistica  $m$ .

Di per sé, comunque, la funzione d'onda  $\psi$  non rappresenta alcuna grandezza fisica specifica del (micro-)sistema. Essa è *solo* una funzione matematica definita nel dominio spazio-tempo  $\{\mathbf{r}, t\}$ .

Invece, BORN (MAX, 1882-1970) ha fornito l'interpretazione *definitiva* del prodotto

$$\psi(\mathbf{r}, t)^* \psi(\mathbf{r}, t) \equiv |\psi(\mathbf{r}, t)|^2, \quad (5)$$

coerente con il *Principio di Indeterminazione*, come la *densità di probabilità* (i.e., la *probabilità per unità di volume*) che la particella si trovi, all'istante  $t$ , all'interno di un volume infinitesimo  $d\mathbf{r} \equiv d^3r = dx dy dz$  intorno alla posizione  $\mathbf{r}$ . Allora, è chiaro che l'integrale

$$\Omega(t) \equiv \int_V |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 d^3r \quad (6)$$

è proporzionale alla misura della *probabilità che la particella si trovi, al tempo  $t$ , internamente al volume finito  $V$* . In generale, quindi, dopo aver *normalizzato a 1* la funzione d'onda  $\psi$ , sarà  $\Omega(t) \in [0, 1]$ . L'eventualità che risulti  $\Omega(t) = 0$  ovvero  $= 1$  corrisponde, rispettivamente, alla *certezza* ovvero all'*impossibilità* statistiche della presenza in  $V$  della particella. Ciò implica che  $V$  coincide con l'intero spazio geometrico *fisicamente accessibile* per la particella al tempo  $t$ .

È comprensibile chiedersi quale 'scenario' fisico emerga dall'Eq. (4), assumendo che  $\psi(\mathbf{r}, t)$  sia in forma *separata* vs. le variabili spazio-temporali, i.e., si abbia

$$\psi(\mathbf{r}, t) \equiv \phi(\mathbf{r}) \xi(t). \quad (7)$$

Sostituendo la forma (7) nell'Eq. (4) di *Schrödinger*, si scrive

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \xi(t) \nabla^2 \phi(\mathbf{r}) + U(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}) \xi(t) = i\hbar \phi(\mathbf{r}) \frac{\partial}{\partial t} \xi(t),$$

che, divisa completamente per  $\phi(\mathbf{r}) \xi(t) \neq 0$ , diventa

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\phi(\mathbf{r})} \nabla^2 \phi(\mathbf{r}) + U(\mathbf{r}) = i\hbar \frac{1}{\xi(t)} \frac{\partial}{\partial t} \xi(t) \equiv i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \ln \xi(t). \quad (8)$$

Nell'Eq. (8), le variabili *indipendenti*  $\mathbf{r}$  e  $t$  risultano *separate* rispetto ai membri. L'uguaglianza tra le espressioni contenute in essi sussiste *se e solo se* i valori di queste coincidono,  $\forall \{\mathbf{r}, t\}$ , al valore di uno *stesso* parametro,  $\varepsilon$ , *indipendente* da  $\mathbf{r}$  e da  $t$ , detto *parametro separatore*. In quanto segue, si assumerà che  $\varepsilon$  abbia un'*interpretazione fisica esplicita* e, quindi, sia  $\varepsilon \in \mathbb{R}$ . Allora, l'Eq. (8) si riscrive come

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \ln \xi(t) \equiv \varepsilon \equiv -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\phi(\mathbf{r})} \nabla^2 \phi(\mathbf{r}) + U(\mathbf{r}), \quad (8.1)$$

da cui, si ottiene la coppia di equazioni differenziali (quella temporale si riduce a *ordinaria*)

$$\frac{d}{dt} \ln \xi(t) \equiv -i \frac{\varepsilon}{\hbar}, \quad (9)$$

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\mathbf{r}) \right) \phi(\mathbf{r}) = \varepsilon \phi(\mathbf{r}). \quad (10)$$

L'Eq. (9), soggetta alla condizione iniziale  $\xi(t_0) = \xi_0$ , è integrabile prontamente separando le variabili  $\xi$  e  $t$ . Si ottiene

$$\ln(\xi(t)/\xi_0) = -(\varepsilon(t-t_0)/\hbar)i,$$

i.e., esplicitando vs.  $\xi(t)$  per inversione,

$$\xi(t) = \xi_0 e^{-i\varepsilon(t-t_0)/\hbar} \equiv \xi_0 (\cos(\varepsilon(t-t_0)/\hbar) - i \sin(\varepsilon(t-t_0)/\hbar)). \quad (11)$$

Pertanto, se  $\varepsilon \in \mathbb{R}$ , la scelta della forma separata (7) specifica il comportamento temporale (11) come quello *periodico stazionario* per il sistema in regime *non-relativistico*.

L'Eq. (10) costituisce la cosiddetta *equazione di Schrödinger indipendente dal tempo*. La forma

$$\hat{\mathcal{H}}\phi(\mathbf{r}) = \varepsilon \phi(\mathbf{r}) \quad (12)$$

è quella tipica di un'equazione agli autovalori. Qui, gli autovalori sono i valori-soluzione assunti dal parametro variabile  $\varepsilon$ , che viene interpretato come l'*Energia totale* del sistema compatibile con un certo suo *autostato*  $\phi(\mathbf{r})$ . L'insieme degli autovalori  $\varepsilon < 0$  costituisce lo *spettro discreto* del sistema, i.e., l'insieme delle sue possibili *energie di legame*; invece, con l'insieme  $\varepsilon > 0$ , si determina lo *spettro continuo* del sistema, i.e., l'insieme continuo delle sue possibili *energie di particella libera*, associato, in generale, a un insieme continuo di autostati (e.g., di diffusione o di emissione particellare spontanea, come il decadimento radioattivo, o indotta, come il 'canale di uscita' in una reazione nucleare diretta).

A uno stesso autovalore  $\varepsilon$  possono corrispondere *più* autostati  $\phi(\mathbf{r})$ . Tale circostanza, sintomatica di un qualche carattere di *simmetria* nella dinamica del sistema, è detta *degenerazione*.

Gli autostati dell'equazione (10) (o (12)) si dicono *stazionari*. Ovviamente, la loro determinazione (soggetta a condizioni di frontiera appropriate) e quella degli autovalori corrispondenti richiede, prima di tutto, che sia specificata la forma  $U(\mathbf{r})$  dell'energia potenziale per il problema fisico in esame.

### **Esempio 1:** La particella libera

Il campo totale delle forze *esterne* agenti sulla particella è nullo, i.e.,  $\mathbf{F} = -\nabla U(\mathbf{r}) = \mathbf{0}$ . Quindi, il valore dell'energia potenziale è *uniforme* (i.e., indipendente da  $\mathbf{r}$ ),  $U = U_0$ . Scegliendo  $U_0$  in modo da avere  $E := \varepsilon - U_0 > 0$ , l'Eq. (10) diventa

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \phi(\mathbf{r}) = E \phi(\mathbf{r}),$$

i.e., in forma operatoriale equivalente,

$$(\nabla^2 + k^2) \phi(\mathbf{r}) = 0, \quad (13)$$

dove,

$$k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} \equiv \frac{p^2}{\hbar^2}, \quad (14)$$

secondo la *relazione di de Broglie* per la particella libera (quindi,  $E \equiv K$ , l'energia *cinetica*),

$$p = \frac{h}{\lambda} \equiv \frac{h/(2\pi)}{\lambda/(2\pi)} := \frac{\hbar}{\lambda} \equiv \hbar k. \quad (15)$$

Al solito, indicato con  $\mathbf{k} \equiv k_x \hat{\mathbf{x}} + k_y \hat{\mathbf{y}} + k_z \hat{\mathbf{z}}$  il *vettore di propagazione* del fronte d'onda piana (di materia) associata alla particella, segue che  $k \equiv \|\mathbf{k}\| = (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)^{1/2} \equiv 2\pi/\lambda$  (cf/c Eq. (15)).

Gli autostati dell'Eq. (13) formano uno spettro *continuo non-degenere* al variare di  $E$  (i.e., di  $\mathbf{k}$ ) e corrispondono alle soluzioni dell'equazione differenziale *armonica* in tre dimensioni. Con il metodo di separazione delle variabili, che riflette l'*indipendenza reciproca* delle tre coordinate del moto periodico, si ottiene la soluzione generale dell'Eq. (3),

$$\begin{aligned} \phi(\mathbf{r}) &\equiv \phi_x(x)\phi_y(y)\phi_z(z) \\ &= (A_x \sin k_x x + B_x \cos k_x x)(A_y \sin k_y y + B_y \cos k_y y)(A_z \sin k_z z + B_z \cos k_z z), \end{aligned} \quad (16)$$

dove  $A_x, B_x, A_y, B_y, A_z$  e  $B_z$  sono costanti arbitrarie di integrazione.

Infine, gli autovalori dell'energia (solo cinetica) della particella costituiscono uno spettro *continuo* in  $\mathbb{R}^+$  e sono dati da

$$\begin{aligned} E &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \equiv \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \\ &\equiv \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) \equiv E_x + E_y + E_z. \end{aligned} \quad (17)$$

### **Esempio 2:** Il confinamento 'a scatola' ('potential-box') della particella libera

In questo caso, la particella è libera *internamente* a una regione finita parallelepipeda retta, dalla quale non può sfuggire. Si assuma che tale regione sia contenuta nel primo ottante cartesiano, con tre spigoli mutuamente ortogonali concorrenti nell'origine del riferimento, di lunghezze rispettive  $a, b$  e  $c$ .

Nell'Eq. (10), la *condizione di confinamento* è rappresentata dalla forma seguente, uniforme a tratti, dell'energia potenziale:

$$U = U_0 \quad \text{per} \quad \begin{cases} x \in (0, a), \\ y \in (0, b), \\ z \in (0, c), \end{cases} \quad (18)$$

$$U = +\infty \quad \text{per} \quad \begin{cases} x \in (-\infty, 0] \cup [a, +\infty), \\ y \in (-\infty, 0] \cup [b, +\infty), \\ z \in (-\infty, 0] \cup [c, +\infty). \end{cases} \quad (19)$$

La barriera di confinamento fisico, generata dall'intersezione simultanea dei piani di equazioni  $x = 0, x = a, y = 0, y = b, z = 0, z = c$ , impone alla particella di invertire *elasticamente* il suo moto alla frontiera della 'scatola'; in altre parole, nessuna componente ondulatoria può filtrare all'esterno della 'scatola'.

Le *condizioni alla frontiera* sono espresse, allora, dalle due terne di vincoli *simultanei* seguenti:

$$\begin{cases} \phi(0, y, z) = 0, \\ \phi(x, 0, z) = 0, \\ \phi(x, y, 0) = 0, \end{cases} \quad \begin{cases} \phi(a, y, z) = 0, \\ \phi(x, b, z) = 0, \\ \phi(x, y, c) = 0. \end{cases} \quad (20)$$

Le condizioni (19) implicano che  $B_x = B_y = B_z = 0$  nell'Eq. (15). Da ciò, segue che

$$\phi(\mathbf{r}) = (A_x \sin k_x x)(A_y \sin k_y y)(A_z \sin k_z z). \quad (21)$$



D'altra parte, affinché la funzione d'onda (21) non sia nulla nella 'scatola' (particella *ferma*), deve risultare, alla frontiera  $\{x = a, y = b, z = c\}$ ,

$$\begin{cases} k_x a = \eta_x \pi, \\ k_y b = \eta_y \pi, \\ k_z c = \eta_z \pi, \end{cases} \quad (22)$$

con le terne  $\{\eta_x, \eta_y, \eta_z\} \subset \mathbb{Z}^+$  e i numeri  $\eta_x, \eta_y, \eta_z$  *indipendenti* l'uno dall'altro. Le terne  $\{\eta_x, \eta_y, \eta_z\} \subset \mathbb{Z}^-$  sono superflue perché duplicano le condizioni (22) sfasate di multipli di  $-2\pi$ . Comunque, l'*esistenza* della particella libera confinata (i.e.,  $\phi(\mathbf{r}) \neq 0$ ) e, quindi, il fatto che *nessuna* delle tre variabili intere  $\eta_x, \eta_y, \eta_z$  possa essere nulla [cf/c Eq.i (21) e (22)], è una conseguenza diretta del *Principio di Indeterminazione*.

Infatti, si consideri il caso del moto uni-dimensionale, e.g., nella coordinata  $x$ , in cui la particella si sposta di una lunghezza  $|\Delta x|$  urtando contro la barriera di energia potenziale e *rimbalzando elasticamente*, con una variazione di momento lineare  $|\Delta p_x| \equiv |p_x - (-p_x)| = 2|p_x|$ . Applicando il *Principio di Indeterminazione* lungo l'asse  $X$ , si scrive che  $|\Delta x||\Delta p_x| \geq \hbar$  e, dal valore della variazione  $|\Delta p_x|$  di rimbalzo elastico, che

$$|p_x| \geq \frac{\hbar}{2|\Delta x|}. \quad (23)$$

Dalla disuguaglianza (23), segue *strettamente* che

$$E(\equiv K) = \frac{p_x^2}{2m} \geq \frac{(\hbar/(2\Delta x))^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{8m(\Delta x)^2} > 0. \quad (24)$$

Ora, tenendo conto dell'Eq. (21) e delle condizioni (22), se solo uno dei numeri  $\eta_x, \eta_y, \eta_z$  fosse nullo, risulterebbe  $\phi(\mathbf{r}) \equiv 0$ . Ma tale eventualità contrasterebbe con la disuguaglianza (24) – che è una conseguenza diretta del *Principio di Indeterminazione* – poiché implicherebbe che sia  $E = 0$ , invece. Quindi, deve essere  $\eta_x > 0, \eta_y > 0, \eta_z > 0$  *simultaneamente*, q. e. d. .

□

Le condizioni (22), danno, dunque,

$$\begin{cases} k_x = \eta_x \pi / a \quad (\equiv p_x / \hbar), \\ k_y = \eta_y \pi / a \quad (\equiv p_y / \hbar), \\ k_z = \eta_z \pi / a \quad (\equiv p_z / \hbar), \end{cases} \quad (25)$$

così che la normalizzazione a 1 della funzione d'onda (21) si scrive

$$\begin{aligned} 1 &= \int_V \phi(\mathbf{r})^* \phi(\mathbf{r}) d^3 r \equiv \iiint_V \phi(\mathbf{r})^* \phi(\mathbf{r}) d^3 r |\phi(x, y, z)|^2 dx dy dz \\ &= \left( A_x^2 \int_0^a (\sin(\eta_x \pi x / a))^2 dx \right) \left( A_y^2 \int_0^b (\sin(\eta_y \pi y / b))^2 dy \right) \left( A_z^2 \int_0^c (\sin(\eta_z \pi z / c))^2 dz \right) \\ &= \left( A_x^2 \frac{a}{2} \right) \left( A_y^2 \frac{b}{2} \right) \left( A_z^2 \frac{c}{2} \right). \end{aligned}$$

Ora, dall'*indipendenza reciproca* delle tre direzioni principali di propagazione, consegue la loro *equi-probabilità*, i.e., deve risultare formalmente che

$$1 = \left( A_x^2 \frac{a}{2} \right) \left( A_y^2 \frac{b}{2} \right) \left( A_z^2 \frac{c}{2} \right) \equiv 1 \cdot 1 \cdot 1$$

e, quindi, che

$$\begin{cases} A_x = (2/a)^{1/2} \\ A_y = (2/b)^{1/2} \\ A_z = (2/c)^{1/2} \end{cases} . \quad (26)$$

Introducendo i vari risultati ottenuti nell'Eq. (21), si determina l'espressione dell'auto-funzione normalizzata,

$$\phi_{\boldsymbol{\eta}}(\mathbf{r}) = 2(2/V)^{1/2} \sin((\eta_x \pi x)/a) \cdot \sin((\eta_y \pi y)/b) \cdot \sin((\eta_z \pi z)/c), \quad (27)$$

con  $V \equiv abc$ , il volume della 'scatola', e  $\boldsymbol{\eta} \equiv (\eta_x, \eta_y, \eta_z)$ , il vettore astratto degli *indici direttori cartesiani* ( $\in \mathbb{Z}^+$ ) dell'onda di materia (onda particellare). □

Dall'Eq. (16), si scrivono gli auto-valori dell'energia (qui, solo *cinetica*):

$$E_{\boldsymbol{\eta}} (\equiv K) = \frac{p^2}{2m} \equiv \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left( \frac{\eta_x^2}{a^2} + \frac{\eta_y^2}{b^2} + \frac{\eta_z^2}{c^2} \right), \quad (28)$$

che costituiscono, evidentemente, uno *spettro discreto*.

Nel caso in cui sia simultaneamente  $a \neq b \wedge b \neq c \wedge c \neq a$ , il sistema è *non-degenere* (rottura completa di simmetria spaziale). Invece, si manifesta una *degenerazione assiale parziale* quando due spigoli della regione  $V$  risultano congruenti (in senso geometrico).

Infine, il grado più alto di degenerazione è raggiunto con l'*equivalenza* delle tre direzioni assiali (*simmetria cubica*), che corrisponde alla congruenza geometrica degli spigoli di  $V$  ( $\equiv a^3$ ). In tale circostanza, le autofunzioni (degeneri) normalizzate assumono la forma

$$\phi_{\boldsymbol{\eta}_v}(\mathbf{r}) = (2/a)^{3/2} \sin((\eta_{v,x} \pi x)/a) \sin((\eta_{v,y} \pi y)/a) \sin((\eta_{v,z} \pi z)/a), \quad (29)$$

*indicata* mediante il vettore astratto  $\boldsymbol{\eta}_v \equiv (\eta_{v,x}, \eta_{v,y}, \eta_{v,z})$ , a componenti adimensionali  $\in \mathbb{Z}^+$ , gli *indici di direzione assiale*, ai quali, è associato l'ulteriore *indice  $\nu$  di degenerazione*. Ragioni di coerenza formale generale, che oltrepassano i limiti di questa esposizione, portano ad estendere a  $\eta_{v,x}, \eta_{v,y}, \eta_{v,z}$  il carattere di *numeri quantici* del sistema.

Gli autovalori dell'energia del sistema totalmente degenere, dedotti dall'Eq. (28), si scrivono

$$E_{\boldsymbol{\eta}_v} (\equiv K) = E_0 \eta_v^2, \quad (30.1)$$

dove,  $\nu \in \mathbb{Z}^+$  ed  $E_0 := \pi^2 \hbar^2 / (2ma^2) \equiv E_0(a)$ . Inoltre, il numero *intero*  $> 0$  dato dalla somma

$$\eta_v^2 \equiv \eta_{v,x}^2 + \eta_{v,y}^2 + \eta_{v,z}^2 \quad (30.2)$$

può essere ottenuto combinando, in un numero *finito* di modi *distinti*, i quadrati dei valori interi dei tre numeri *quantici*  $\eta_{v,x}, \eta_{v,y}, \eta_{v,z}$ . La tabella riportata qui di seguito mostra la sequenza crescente

dei primi 12 livelli energetici, con le *degenerazioni*  $g_\nu$  rispettive, per una particella confinata in una regione *cubica*. Le energie crescono con la somma *discreta*  $\eta_{\nu,x}^2 + \eta_{\nu,y}^2 + \eta_{\nu,z}^2$ :

Indice $\nu$ del livello energetico	Sequenze $\{\eta_{\nu,x}, \eta_{\nu,y}, \eta_{\nu,z}\}$ dei numeri quantici	Energia $E_{\eta_\nu} = \eta_\nu^2 E_0$ del livello energetico	Degenerazione $g_\nu$ del livello energetico
1 (st. fond.)	{1, 1, 1}	$3E_0$	1
2	{2, 1, 1}, {1, 2, 1}, {1, 1, 2}	$6E_0$	3
3	{2, 2, 1}, {2, 1, 2}, {1, 2, 2}	$9E_0$	3
4	{3, 1, 1}, {1, 3, 1}, {1, 1, 3}	$11E_0$	3
5	{2, 2, 2}	$12E_0$	1
6	{1, 2, 3}, {3, 1, 2}, {2, 3, 1}, {1, 3, 2}, {2, 1, 3}, {3, 2, 1}	$14E_0$	6
7	{4, 1, 1}, {1, 4, 1}, {1, 1, 4}	$18E_0$	3
8	{1, 3, 3}, {3, 1, 3}, {3, 3, 1}	$19E_0$	3
9	{1, 2, 4}, {4, 1, 2}, {2, 4, 1}, {1, 4, 2}, {2, 1, 4}, {4, 2, 1}	$21E_0$	6
10	{2, 3, 3}, {3, 2, 3}, {3, 3, 2}	$22E_0$	3
11	{2, 2, 4}, {4, 2, 2}, {2, 4, 2}	$24E_0$	3
12	{1, 3, 4}, {4, 1, 3}, {3, 4, 1}, {1, 4, 3}, {3, 1, 4}, {4, 3, 1}	$26E_0$	6

Dalla tabella, si osserva immediatamente che la *spaziatura energetica* tra i livelli tende a essere maggiore in una regione (cubica) ‘piccola’ (i.e., con  $a$  ‘piccolo’) che in una ‘grande’ (i.e., con  $a$  ‘grande’). Infatti, dall’Eq. (30.1), si trae che

$$|\Delta E_{\eta_\nu}| = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} |\Delta(\eta_\nu^2)| \equiv E_0 |\Delta(\eta_\nu^2)|. \quad (31)$$

In altri termini,

*la densità dei livelli energetici **augmenta** con il volume accessibile fisicamente dalla particella, con l’effetto di ridurre l’energia di riferimento  $E_0$ .*

Tra l’altro, tale fenomeno è consistente con considerazioni generali di Entropia.

A questo punto, sorge una domanda spontanea: *quanti sono i livelli per intervallo  $dE$  di energia in una regione cubica ‘grande’?* Questo problema è pertinente al caso delle molecole di un gas cosmico o della *corrente di deriva Hall* in un conduttore o della nube di *coppie di Cooper* al limite della condensazione superconduttiva che precede la fusione nucleare ‘fredda’ nel reticolo del Pd. Tali sistemi di particelle (quasi-)indipendenti, i.e., (quasi-)non-interagenti, approssimano il regime del *Gas Ideale* quando raggiungono l’*equilibrio termodinamico*.

Pertanto, è conveniente introdurre lo spazio  $\Sigma \equiv \{\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3\}$  rappresentativo degli autostati di un *sistema di particelle* nel modo seguente: i livelli energetici  $E_{\eta_\nu}$  di tale sistema corrispondano a ottanti di superfici *sferiche* a coordinate positive, di equazioni

$$\sigma_1^2 + \sigma_2^2 + \sigma_3^2 := E_{\eta_\nu} / E_0 \equiv \eta_\nu^2,$$

i.e., di raggi  $\|\boldsymbol{\eta}_\nu\| \equiv (E_{\eta_\nu} / E_0)^{1/2}$ , come suggeriscono le Eq.i (30.1) e (30.2). I punti *fisici*, quelli di coordinate  $(\sigma_1; \sigma_2; \sigma_3) \equiv (\eta_{\nu,x}; \eta_{\nu,y}; \eta_{\nu,z})$  *intere*  $> 0$  sulle superfici d'energia, ne rappresentano gli auto-stati, talvolta degeneri; quindi, *ciascuno auto-stato può corrispondere a una particella del sistema dotata istantaneamente di quella energia*.

Per quanto osservato in precedenza, il numero dei livelli energetici (i.e., delle superfici d'energia) *per unità di intervallo di energia* diventa sempre più elevato *al crescere di  $a$* . Lo ‘schiacciamento’ dei livelli, produce, anche per effetto della degenerazione, un aumento del numero  $n(\bar{E}_{\eta_\nu})$  degli auto-stati  $\phi_{\eta_\nu}(\mathbf{r})$  accessibili a (e, quindi, associabili a) particelle aventi *energie comprese tra 0 ed  $\bar{E}_{\eta_\nu}$* . I punti *fisici*  $(\eta_{\nu,x}; \eta_{\nu,y}; \eta_{\nu,z})$  – immagini degli auto-stati – finiscono, così, con il riempire il *volume* dell’ottante sferico di raggio  $(E_{\eta_\nu} / E_0)^{1/2}$ , popolandolo **densamente** (o con *quasi-continuità*). Si noti che  $n(E_{\eta_\nu})$  corrisponde al numero *maggiore* di particelle in grado di costituire un *insieme statistico in equilibrio dinamico* saturando tutti i livelli disponibili fino all’energia  $E_{\eta_\nu}$ .

Se si spinge l’approssimazione al *regime continuo* ( $a \gg 1$ ), l’indice  $\nu$  diventa superfluo. Potendo scrivere  $\eta_\nu \approx \eta \equiv E_\eta / E_0$  e ricordando che  $E_0 \equiv \pi^2 \hbar^2 / (2ma^2)$ , si giustifica la stima numerica

$$n(E_\eta) \approx \frac{1}{8} \left( \frac{4}{3} \pi \eta^3 \right) = \frac{\pi}{6} \left( \frac{E_\eta}{E_0} \right)^{3/2} = \frac{2^{1/2} m^{3/2} V}{3 \pi^2 \hbar^3} E_\eta^{3/2}. \quad (32)$$

Differenziando l’Eq. (32), si determina il *numero di auto-stati  $\phi_\eta(\mathbf{r})$  con energie comprese tra  $E_\eta$  ed  $E_\eta + dE_\eta$* . Nel seguito, sottintendendo, per brevità, il pedice quasi-continuo  $\eta$ , risulta

$$dn(E) = \frac{m^{3/2} V}{2^{1/2} \pi^2 \hbar^3} E^{1/2} dE \equiv g(E) dE. \quad (33)$$

Pertanto, il *numero di auto-stati per intervallo (infinitesimo) di energia centrato in  $E$*  (i.e., la *densità di auto-stati*) è dato da

$$g(E) \equiv \frac{dn}{dE} = \frac{m^{3/2} V}{2^{1/2} \pi^2 \hbar^3} E^{1/2}. \quad (34)$$

In vista di un trattamento *statistico* dei sistemi fisici collettivi, dei quali, l’Eq. (34) lascia trasparire la struttura interna microscopica, gli auto-stati corrispondenti sono indicati, alternativamente, come *microstati* di sistema.

### Osservazione

All’interno di una rappresentazione statistica (semi-)classica, particelle uguali, di per sé *indistinguibili*, saranno indicate come *simili* (i.e., con le stesse proprietà meccaniche medie), *rigide* nelle collisioni reciproche (*hard-spheres*) e *non-interagenti* altrimenti (nessuna attrazione/repulsione nè correlazione) in senso classico. L’espressione ‘*particelle identiche*’ resta riservata a sistemi elementari (quasi-)puntiformi di natura *quantistica* in spazi astratti opportuni. ■

## Costruzione di una Statistica Semi-classica La distribuzione di Maxwell-Boltzmann (M-B)

Con l'aggettivo *semi-classica* – non, semplicemente, *classica* – per la statistica particellare che verrà costruita qui di seguito, si intende evidenziare la coerenza con una struttura microscopica e sub-microscopica fondamentale (i.e., atomica\sub-atomica), non tanto per la presenza occasionale della *costante di Planck* quanto per la rappresentabilità dell'energia interna di un sistema in forma *discretizzata*, grazie alla quale, è possibile accomodare più particelle (degenerazione) in un livello energetico fino alla sua saturazione. Tale caratteristica, poi, verrà incorporata nella *probabilità intrinseca di occupazione* di ciascun livello, in generale, sulla base di ragioni fisiche. È il preludio intuibile alle 'regole di selezione' delle Statistiche Quantistiche fondamentali, quella di *Fermi-Dirac* e quella di *Bose-Einstein*, basate sulla *quantizzazione del momento angolare di spin*. Si dimostra che queste, nel limite classico, *confluiscono entrambe nella Statistica di M-B*.

Comunque, relativamente alla costruzione della Statistica di M-B, si può ragionare secondo lo schema seguente:

1.  $N$  particelle *indipendenti* (i.e., non-interagenti), *simili* ma *singolarmente distinguibili* (micro-condizione estrema temporanea), vengono distribuite tra i vari livelli *accessibili* di un sistema collettivo. Questa operazione di distribuzione è detta **partizione**;
2. tutti i livelli energetici del sistema hanno, a priori, la stessa probabilità di essere occupati (assunzione classica relativa all'*equilibrio statistico*);
3. la probabilità di una data partizione è *proporzionale* al numero di modi *differenti* in cui le particelle possono essere distribuite per generare *quella stessa* partizione;
4. nel 1° livello energetico, vengono accomodate  $n_1$  particelle,  $n_2$  al 2°,  $n_3$  al 3°, etc. . È chiaro che  $N = n_1 + n_2 + \dots + n_N \equiv \sum_{\nu=1}^N n_\nu$ . Il numero  $n_\nu$  è detto *numero di occupazione* del livello  $\nu$ -esimo, che, inizialmente, si intende *occupato secondo un ordine prefissato*.

L'energia del sistema (chiuso) collettivo, *interna* dal punto di vista termodinamico, è data da

$$U = n_1 E_1 + n_2 E_2 + \dots + n_N E_N \equiv \sum_{\nu=1}^N n_\nu E_\nu = \text{costante};$$

5. seguendo l'approccio di PLANCK (M. 1858-1947), data l'*identità* delle  $N$  particelle, è possibile realizzare la *medesima* partizione assegnando, al 1° livello,
  - la 1<sup>a</sup> particella in  $N$  modi (i.e., scegliendo come 1<sup>a</sup> particella una *qualsiasi* tra le  $N$  disponibili),
  - la 2<sup>a</sup> particella in  $N - 1$  modi (i.e., scegliendo come 2<sup>a</sup> particella una *qualsiasi* tra le  $N - 1$  rimanenti),
  - la 3<sup>a</sup> particella in  $N - 2$  modi (i.e., scegliendo come 3<sup>a</sup> particella una *qualsiasi* tra le  $N - 2$  rimanenti),
  - ⋮
  - la  $n_1$ -esima particella in  $N - (n_1 - 1)$  modi (i.e., scegliendo come  $n_1$ -esima particella una *qualsiasi* tra le  $N - n_1 + 1$  rimanenti).

Il numero totale di modi di scelta possibili delle prime  $n_1$  particelle risulta essere il prodotto dei numeri di scelte (indipendenti) operabili per ciascuna di esse, cioè

$$N(N-1)(N-2)(N-3)\dots(N-n_1+1) \equiv \frac{N!}{(N-n_1)!}.$$

D'altra parte, poiché la realizzazione della partizione *non dipende* dall'ordine con cui le  $n_1$  particelle sono collocate nel 1° livello energetico,  $E_1$ , ed essendo esse permutabili in  $n_1!$  modi *possibili*, il numero *totale* di modi differenti di assegnazione delle  $n_1$  particelle è dato da

$$\zeta_1 = \frac{N!}{n_1!(N-n_1)!} \equiv \binom{N}{n_1};$$

6. si ripete il procedimento seguito al Punto 5 con  $n_2$  delle  $N-n_1$  particelle *rimanenti*, da accomodare nel 2° livello energetico,  $E_2$ . Il numero *totale* di modi possibili di collocazione delle  $n_2$  particelle, prese in qualsiasi ordine, è

$$\zeta_2 = \frac{(N-n_1)!}{n_2!(N-n_1-n_2)!} \equiv \binom{N-n_1}{n_2}.$$

Analogamente, per il livello  $E_3$ , si trova

$$\zeta_3 = \frac{(N-n_1-n_2)!}{n_3!(N-n_1-n_2-n_3)!} \equiv \binom{N-n_1-n_2}{n_3},$$

e così via;

7. la discussione precedente implica che il numero *totale* di modi *differenti* di assegnazione, in *qualsiasi* ordine, di  $n_1$  particelle al livello  $E_1$ ,  $n_2$  particelle al livello  $E_2$ , ...,  $n_\nu$  particelle al livello  $E_\nu$ , ... è dato dal prodotto di fattori *reciprocamente indipendenti*

$$\begin{aligned} \zeta &= \zeta_1 \zeta_2 \zeta_3 \dots \equiv \prod_\nu \zeta_\nu \\ &\equiv \prod_\nu \frac{(N-n_1-n_2-\dots-n_{\nu-1})!}{n_\nu!(N-n_1-n_2-\dots-n_\nu)!} \equiv \prod_\nu \binom{N-n_1-n_2-\dots-n_{\nu-1}}{n_\nu} \\ &\equiv \frac{N!}{\cancel{n_1!(N-n_1)!} \cancel{n_2!(N-n_1-n_2)!} \cancel{n_3!(N-n_1-n_2-n_3)!} \dots} \\ &= \frac{N!}{n_1! n_2! n_3! \dots n_\nu! \dots}; \end{aligned} \tag{35}$$

8. il passo successivo è quello di rimuovere il vincolo di *equi-probabilità di occupazione* dei livelli energetici. Infatti, in situazioni realistiche, la dinamica microscopica dei sistemi fisici complessi è tale che i livelli energetici corrispondenti risultano accessibili, ciascuno, con una *probabilità intrinseca* (o *degenerazione*) *specificata*.

Se  $\gamma_\nu$  è la probabilità intrinseca di *accessibilità del livello energetico  $\nu$ -esimo* per particella, allora,  $\gamma_\nu$  corrisponde alla probabilità di trovare *una sola* particella nel livello  $E_\nu$ ,  $\gamma_\nu \gamma_\nu \equiv \gamma_\nu^2$  corrisponde a quella di trovarvene *due*, ...,  $\gamma_\nu^{n_\nu}$  a quella di trovarvene  $n_\nu$ .

Inoltre, tenendo conto della permutabilità delle  $n_\nu$  particelle associabili al livello  $\nu$ -esimo, si

conclude che il valore

$$\omega_\nu := \gamma_\nu^{n_\nu} / n_\nu! \quad (36)$$

è interpretabile come la *probabilità di occupazione del livello energetico  $\nu$ -esimo da parte di  $n_\nu$  particelle simili non-interagenti*. Chiaramente, è  $\omega_\nu \in [0, 1]$ .

9. Dunque, il numero totale di modi differenti di distribuzione nei vari livelli energetici di  $N$  particelle simili, prese in un ordine qualsiasi, non può prescindere dalla probabilità intrinseca di accessibilità di ciascun livello. In altre parole, l'Eq. (35) deve essere *modificata* includendo il fattore probabilistico  $\prod_\nu \gamma_\nu^{n_\nu}$ :

$$\begin{aligned} \zeta \mapsto \zeta^* &:= \zeta \prod_\nu \gamma_\nu^{n_\nu} \equiv N! \prod_\nu \omega_\nu \\ &= N! \frac{\gamma_1^{n_1} \gamma_2^{n_2} \gamma_3^{n_3} \cdots \gamma_\nu^{n_\nu} \cdots}{n_1! n_2! n_3! \cdots n_\nu! \cdots} ; \end{aligned} \quad (37)$$

10. infine, si rimuove l'assunzione *auto-contraddittoria* di distinguibilità tra particelle 'simili', normalizzando l'Eq. (37) rispetto al numero di tutte le possibili partizioni equivalenti ottenibili *permutando* tra loro le  $N$  particelle. Tale numero è  $N!$ . La quantità risultante,

$$\Omega_{\text{MB}} := \frac{\zeta^*}{N!} = \prod_{\nu=1}^N \omega_\nu \equiv \prod_{\nu=1}^N \frac{\gamma_\nu^{n_\nu}}{n_\nu!}, \quad (38)$$

esprime, in regime semi-classico (non-relativistico) la *Legge di distribuzione statistica di Maxwell-Boltzmann* per  $N$  particelle simili **indistinguibili** e **non-interagenti** in equilibrio dinamico come sistema collettivo *macroscopico* strutturato in livelli energetici *microscopici*.

La *partizione più probabile* viene ottenuta *massimizzando*  $\Omega_{\text{MB}}$ . Il metodo dei *Moltiplicatori di Lagrange* fornisce i numeri  $n_\nu$  di occupazione *più probabili*, quelli corrispondenti all'*equilibrio statistico* del sistema di particelle *a composizione costante* ed energeticamente *isolato* e, quindi, soggetto alla coppia di *equazioni vincolari*

$$\begin{cases} N = \sum_{\nu=1}^N n_\nu \equiv \text{costante}, \\ U = \sum_{\nu=1}^N n_\nu E_\nu \equiv \text{costante}. \end{cases} \quad (39)$$

L'applicazione del metodo è istruttiva per il significato delle *condizioni fisiche iniziali* (39) e merita una presentazione un po' dettagliata.

Poiché la massimizzabilità di  $\Omega_{\text{MB}}$ , corrisponde a quella di una distribuzione di *equilibrio statistico*, ciò implica che sia  $d\Omega_{\text{MB}} \approx 0$  per variazioni *infinitesime*  $dn_\nu$  dei numeri di occupazione dei livelli energetici. Da subito, però, il procedimento analitico di massimizzazione vincolata dell'Eq. (38) si rivela proibitivo. Osservato che  $\Omega_{\text{MB}} \geq 0$ , è preferibile, allora, passare all'espressione logaritmica

$$\begin{aligned} \ln \Omega_{\text{MB}} &= (n_1 \ln \gamma_1 - \ln(n_1!)) + (n_2 \ln \gamma_2 - \ln(n_2!)) + \dots + (n_\nu \ln \gamma_\nu - \ln(n_\nu!)) + \dots \\ &\equiv \sum_{\nu=1}^N n_\nu \ln \gamma_\nu - \sum_{\nu=1}^N \ln(n_\nu!), \end{aligned} \quad (40)$$

essendo la massimizzazione di  $\Omega_{\text{MB}}$  e quella di  $\ln \Omega_{\text{MB}}$  operazioni analiticamente *equivalenti*.

Ora, per i sistemi fisici *collettivi* ordinari a struttura microscopica, caratterizzati, in generale, da numeri di occupazione  $n_\nu \gg 1$ , risulta definitivamente (*approssimazione asintotica di Stirling*)

$$\ln(n_\nu!) \equiv \Gamma(n_\nu + 1) \sim n_\nu \ln n_\nu - n_\nu \quad (41)$$

Quindi, dopo aver riscritto

$$\begin{aligned} \ln \Omega_{\text{MB}} &\sim \sum_{\nu=1}^N n_\nu \ln \gamma_\nu - \sum_{\nu=1}^N (n_\nu \ln n_\nu - n_\nu) = \sum_{\nu=1}^N n_\nu \ln(\gamma_\nu / n_\nu) + \sum_{\nu=1}^N n_\nu \\ &\equiv \sum_{\nu} n_\nu \ln(\gamma_\nu / n_\nu) + N, \end{aligned} \quad (42)$$

si ha, vs. le variabili *indipendenti*  $n_\nu$  e tenendo conto che  $N$  è *costante*,

$$\begin{aligned} d \ln \Omega_{\text{MB}} &\sim d \sum_{\nu=1}^N n_\nu \ln(\gamma_\nu / n_\nu) = \sum_{\nu=1}^N (dn_\nu) \ln(\gamma_\nu / n_\nu) + \sum_{\nu=1}^N n_\nu d(\ln(\gamma_\nu / n_\nu)) \\ &\dots = \sum_{\nu=1}^N (\ln(\gamma_\nu / n_\nu)) dn_\nu - \sum_{\nu=1}^N dn_\nu \equiv \sum_{\nu=1}^N (\ln(\gamma_\nu / n_\nu)) dn_\nu - dN \\ &= \sum_{\nu=1}^N (\ln(\gamma_\nu / n_\nu)) dn_\nu. \end{aligned} \quad (42.1)$$

Circa l'annullamento della forma differenziale (42.1), soggetta ai vincoli *finiti* (39), si introducono *altrettanti* parametri *quante* sono le equazioni vincolari, i.e., *due*. Tali parametri, *moltiplicatori* delle equazioni vincolari poste in *forma implicita*, sono indicati con  $\alpha$  e  $\beta$  e, per ragioni di consistenza fisica, chiara tra breve, sono presi entrambi  $> 0$ .

Pertanto, nel regime asintotico *a-là Stirling*, il sistema vincolare lagrangiano si scrive

$$\begin{cases} d \ln \Omega_{\text{MB}} = 0, \\ \alpha (N - \sum_{\nu=1}^N \nu) = 0, \\ \beta (U - \sum_{\nu=1}^N \nu E_\nu) = 0, \end{cases}$$

i.e., in forma completamente differenziale (anche  $U$  è uniforme, v. Eq.i (39)),

$$\begin{cases} \sum_{\nu=1}^N (\ln(\gamma_\nu / n_\nu)) dn_\nu = 0, \\ -\alpha \sum_{\nu=1}^N dn_\nu = 0, \\ -\beta \sum_{\nu=1}^N E_\nu dn_\nu = 0. \end{cases} \quad (42)$$

Sommando membro-a-membro le equazioni del sistema (42), si determina la combinazione lineare differenziale risolvete, formalmente *libera*,

$$\sum_{\nu=1}^N (\ln(n_\nu / \gamma_\nu) + \alpha + \beta E_\nu) dn_\nu = 0, \quad (42.1)$$

i.e., tale che le variazioni  $dn_\nu$  sono *del tutto arbitrarie*. In tal senso, si giustifica la convenzione, per la quale, il differenziale  $dn_\nu$  è da considerarsi *indipendente* dalla variabile (indipendente)  $n_\nu$ .

Allora, l'Eq. (42.1) può essere soddisfatta,  $\forall dn_\nu$ , sse

$$\ln(n_\nu / \gamma_\nu) + \alpha + \beta E_\nu = 0. \quad (42.2)$$

Risolvendo l'Eq. (42.2) vs.  $n_\nu$ , si trova che

$$\begin{aligned} n_\nu &= \gamma_\nu e^{-\alpha - \beta E_\nu} = \gamma_\nu (1 - (\alpha + \beta E_\nu) + o(1)) \\ &\equiv g_\nu \equiv \text{degenerazione più probabile del livello energetico } E_\nu. \end{aligned} \quad (42.3)$$

L'annullamento della funzione  $n_\nu \mapsto d \ln \Omega_{\text{MB}}$  vs. l'ascissa indipendente  $n_\nu$  ( $\nu$  parametro fissato)



è una condizione *solo necessaria* per la massimizzabilità stazionaria di  $\ln \Omega_{\text{MB}}$ .

Dalla differenziazione 2<sup>a</sup> di  $\ln \Omega_{\text{MB}}$ , risulta

$$d(d \ln \Omega_{\text{MB}}) = d \sum_{v=1}^N (\ln(\gamma_v/n_v)) dn_v = - \sum_{v=1}^N (1/n_v) dn_v^2 < 0.$$

Ciò è *sufficiente* per concludere che l'estremante libero (44) è di *massimo stazionario locale* per  $\ln \Omega_{\text{MB}}$  e, quindi, per  $\Omega_{\text{MB}}$ , essendo  $\ln \Omega_{\text{MB}}$  e  $\Omega_{\text{MB}}$  funzioni definitivamente *monotone* allo stesso modo nell'intorno del valore massimante (traslato nell'origine)  $n_{v,\text{max}} \equiv 0$ .

Le Eq.i (38) e (40.1) consentono di scrivere

$$\Omega_{\text{MB}}(n_v) \equiv e^{\ln \Omega_{\text{MB}}(n_v)} \sim e^{\sum_{v=1}^N n_v \ln(\gamma_v/n_v) + N} \equiv e^N e^{\sum_{v=1}^N n_v \ln(\gamma_v/n_v)}$$

o, in forma equivalente,

$$e^{-N} \Omega_{\text{MB}}(n_v) \equiv e^{\sum_{v=1}^N n_v \ln(\gamma_v/n_v)}$$

e, dall'interpretazione data all'Eq. (36), deve essere  $0 \leq \gamma_v^{n_v}/(n_v!) \leq 1$ , i.e.,

$$0 \leq \gamma_v \leq (n_v!)^{1/n_v} \equiv (\Gamma(n_v + 1))^{1/n_v} \sim ((2\pi)^{1/2} n_v^{n_v+1/2} e^{-n_v})^{1/n_v} = e^{-1} n_v (2\pi n_v)^{1/(2n_v)}. \quad (43)$$

In regime di *quasi-continuità*, si ha che  $n_v \mapsto x \in \mathbb{R}^+$ ,  $\langle \gamma_v \rangle \mapsto \langle \gamma(x) \rangle$  e la somma vs. l'indice  $v$  è sostituibile con un integrale. Per 1 mol di Gas Ideale ( $N \equiv N_A$ ), e.g., una stima del *valore medio integrale*  $\langle \gamma(x) \rangle$  dà, numericamente (lo si verifichi, come esercizio),

$$\langle \gamma(x) \rangle = \frac{1}{N_A} \int_0^{N_A} e^{-1} x (2\pi x)^{1/(2x)} dx \equiv \frac{e^{-1}}{N_A} \int_0^{N_A} x e^{\frac{\ln(2\pi x)}{2x}} dx \approx 1.108 \cdot 10^{23}, \quad (43.1)$$

così che, risultando  $\lambda := \ln \langle \gamma(x) \rangle \approx 53.062$ , ricava la funzione in  $x (> 0)$  approssimante

$$\begin{aligned} e^{-N} \Omega_{\text{MB}}(n_v) \mapsto e^{-N_A} \Omega_{\text{MB}}(x) &\equiv e^{\int (x \ln(\langle \gamma(x) \rangle / x)) dx} \\ &= e^{\int (\lambda x - x \ln x) dx} = e^{\lambda \int x dx - \int x \ln x dx} \\ &= e^{\lambda x^2/2 - (x^2/2)(\ln x - 1/2)} = e^{(\lambda + 1/2 - \ln x) x^2/2} \\ &\approx e^{(53.312 - (1/2) \ln x) x^2}. \end{aligned} \quad (43.2)$$

### Osservazioni

- Il significato fisico-statistico dei *moltiplicatori di Lagrange*  $\alpha$  e  $\beta$  introdotti nel procedimento di massimizzazione, Eq.i (42), riceverà una precisazione specifica. In ogni caso, è immediatamente evidente che  $\alpha$  è *adimensionale* mentre  $[\beta] = \text{kg}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^2 \equiv \text{J}^{-1}$ , i.e., il *reciproco* dell'unità SI di *energia*.
- Dall'Eq. (42.3), si osserva che  $n_v \leq \gamma_v, \forall v$ . Pertanto, al *diminuire* del valore  $E_v$ , il livello corrispondente tende ad *aumentare* la sua degenerazione. Questo fenomeno, caratteristico dei sistemi semiclassici in equilibrio dinamico, è noto come *condensazione statistica di Maxwell-Boltzmann*.  
Comunque, per quanto visto dalle condizioni (42), si può concludere che, in regime asintotico di equilibrio statistico, vale la limitazione bi-laterale della probabilità intrinseca di accessibilità,  $\forall v (> 0)$ ,

$$n_v \leq \gamma_v \leq (n_v!)^{1/n_v} \equiv (\Gamma(n_v + 1))^{1/n_v}.$$

Una *diminuzione* della densità numerica dei micro-livelli accessibili di un sistema corrisponde a un ordinamento interno *minore* del sistema stesso, i.e., misura il *disordine* (Entropia) dell'insieme dei suoi costituenti elementari. Detto con altre parole, tale circostanza riduce l'*informazione* circa la struttura dinamica microscopica del sistema.

L'espressione asintotica (43), originata dal metodo di conteggio dei micro-stati accessibili in un sistema di un numero  $N \gg 1$  di particelle simili *non-interagenti*, è di importanza cruciale! Poiché essa possiede (per  $\nu$  fissato) *un solo* massimo stazionario locale in  $\mathbb{R}^+$ , Eq. (42.3), viene abbastanza spontaneo applicarle la trasformazione *simmetrica* composta dal *prolungamento* a  $\mathbb{R}$  del dominio (i.e.,  $x \mapsto |x|$ , duplicando i valori di  $x$ ). Dalla *convoluzione* simultanea del termine esponenziale (segno opposto dell'esponente), raffinandolo un po', si arriva a una forma più precisa (e semplice)

$$e^{-N} \Omega(x) \mapsto \rho_s(x) := 7e^{-500|x|^2}. \quad (44)$$

L'insieme *graf(s)*, riferito a 1 mol di Gas Ideale, in Fig. 1, è quello di una funzione *proporzionale* alla misura del *disordine del sistema* (*densità entropica*), disordine determinato dal numero enorme di *microstati accessibili in regime* di 'cammino libero' in *equilibrio statistico*.

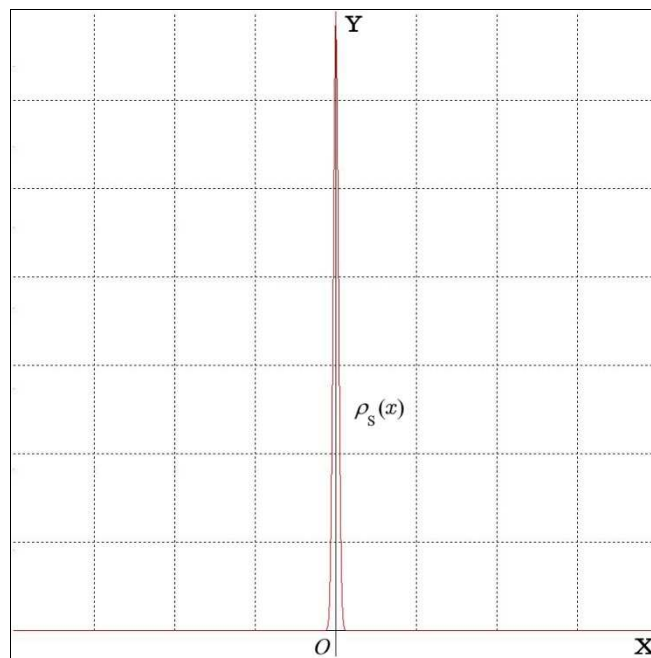


Fig. 1 – Simulazione della funzione *densità entropica*  $n_\nu \sim x \mapsto \rho_s(x) := 7e^{-500|x|^2}$   
(regime *asintotico quasi-continuo* o *denso*)

■

## La Funzione di Partizione Semi-classica di M-B per un sistema a composizione costante

La sequenza di uguaglianze

$$N = \sum_{\nu} n_{\nu} = \sum_{\nu} \gamma_{\nu} e^{-\alpha - \beta E_{\nu}} = e^{-\alpha} \sum_{\nu} \gamma_{\nu} e^{-\beta E_{\nu}} \equiv e^{-\alpha} \mathcal{Z}$$

porta alla definizione del parametro

$$\mathcal{Z} := \sum_{\nu} \gamma_{\nu} e^{-\beta E_{\nu}} \equiv \mathcal{Z}(\beta, E_{\nu}), \quad (45)$$

detto *Funzione di Partizione di Maxwell-Boltzmann*, per un sistema *discreto* di livelli energetici in *equilibrio statistico-dinamico collettivo*.

Poiché  $e^{-\alpha} = N/\mathcal{Z}$ , il numero  $\mu$ -esimo generico *più probabile* di occupazione vale, dall'Eq. (44),

$$n_{\mu} = \frac{N}{\mathcal{Z}} \gamma_{\mu} e^{-\beta E_{\mu}} \equiv N \frac{\gamma_{\mu} e^{-\beta E_{\mu}}}{\sum_{\nu} \gamma_{\nu} e^{-\beta E_{\nu}}}. \quad (46)$$

Invece, per il parametro moltiplicatore  $\alpha$ , si trova

$$\alpha = \ln \frac{\mathcal{Z}}{N} = \ln \left( \frac{1}{N} \sum_{\nu} \gamma_{\nu} e^{-\beta E_{\nu}} \right), \quad (47)$$

come espressione della *media ponderata logaritmica* dell'accessibilità dei livelli energetici da parte delle particelle, ciascuna di energia specifica  $E_{\nu}$ .

Un'applicazione immediata dell'Eq. (46) fornisce un'espressione per il *valore medio più probabile per particella* di una proprietà grandezza *estensiva*  $\Phi$ , che sia esprimibile come una funzione delle energie particellari  $E_{\nu}$ . Dalla definizione generale di *valore medio* di  $\Phi$  *per particella*,

$$\langle \Phi \rangle := \frac{1}{N} \sum_{\nu} n_{\nu} \Phi(E_{\nu}),$$

in regime di probabilità *massima*, si scrive analogamente, *per particella*,

$$\langle \Phi \rangle = \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_{\nu} \gamma_{\nu} \Phi(E_{\nu}) e^{-\beta E_{\nu}}. \quad (48)$$

### Esempio 3: Un modello del Laser

Se *tutte* le  $N$  particelle di un sistema possono accedere a *due soli* livelli energetici,  $E_1 = E_0$  ed  $E_2 = -E_0$ , entrambi occupabili, con la *stessa* probabilità intrinseca *per particella*:  $\gamma_1 \equiv \gamma_2 = 1$  (questo è il caso della coppia di livelli di *inversione di popolazione* di un sistema atomico laser-emettitore, e.g., un filamento di Rb), allora,

$$\mathcal{Z} = \gamma_1 e^{-\beta E_1} + \gamma_2 e^{-\beta E_2} \equiv e^{-\beta E_0} + e^{\beta E_0} \equiv 2 \cosh(\beta E_0)$$

e, per l'*energia media più probabile per particella* risulta, con  $\Phi(E_{1,2}) \equiv E_{1,2}$  nell'Eq. (48),

$$\langle E_{1,2} \rangle = \frac{1}{\mathcal{Z}} (\gamma_1 E_1 e^{-\beta E_1} + \gamma_2 E_2 e^{\beta E_2}) \equiv \frac{E_0 (e^{-\beta E_0} - e^{\beta E_0})}{2 \cosh(\beta E_0)} \equiv -E_0 \tanh(\beta E_0).$$

È immediato concludere che l'*energia totale* del sistema ha il valore

$$U = N \langle E_{1,2} \rangle = -N E_0 \tanh(\beta E_0).$$

Nell'approssimazione al regime della sequenza *quasi-continua* dei livelli energetici, si consideri una banda energetica 'sufficientemente' *stretta* intorno a un certo livello centrale  $E_{\bar{\nu}}$ . Potendo assumere che le variazioni di energia vs.  $E_{\bar{\nu}}$  sono *trascurabili* all'interno di tale banda (i.e.,  $E_{\bar{\nu}} \approx E_{\nu}$ ), una stima conseguente della variazione del termine generale della somma nell'Eq. (45) di  $\mathcal{Z}$  dà come risultato

$$\Delta(\gamma_{\nu} e^{-\beta E_{\nu}}) \equiv \gamma_{\nu} e^{-\beta E_{\nu}} - \gamma_{\bar{\nu}} e^{-\beta E_{\bar{\nu}}} \approx (\gamma_{\nu} - \gamma_{\bar{\nu}}) e^{-\beta E_{\bar{\nu}}} \equiv (\Delta\gamma) e^{-\beta E_{\bar{\nu}}}. \quad (49)$$

Spingendo l'approssimazione (49) al regime di *regolarità analitica* (almeno a tratti) della variabile  $\gamma$  (scomparsa degli indici numerabili), come è tipico nei modelli della Fisica, si arriva a scrivere, internamente alla banda energetica infinitesima  $dE$  centrata intorno al livello  $E$ ,

$$d(\gamma e^{-\beta E}) \approx e^{-\beta E} d\gamma \equiv e^{-\beta E} \left( \frac{d\gamma}{dn} \frac{dn}{dE} dE \right) = e^{-\beta E} \frac{d\gamma}{dn} g(E) dE,$$

dove si è fatto uso dell'Eq. (34). Tale sequenza di uguaglianze implica che

$$d\gamma = \frac{d\gamma}{dn} g(E) dE. \quad (50)$$

Qui, si arriva a un passaggio un po' delicato del ragionamento: una variazione  $dn$  del numero di particelle aventi energie comprese in una banda infinitesima  $dE$  corrisponde a una variazione  $d\gamma$  della probabilità intrinseca di occupazione dei livelli compresi in questa banda, i.e., a una *variazione della loro degenerazione*. Ora, nel limite di *addensamento analiticamente regolare* dei livelli in *equilibrio statistico* nell'intervallo  $dE$ , è consistente l'assunzione che  $n$  e  $\gamma$  variano, all'ordine inferiore (lineare), *congruentemente* vs.  $E$ , quindi, che vale la condizione  $dn(E) \equiv d\gamma(E)$ .

In altri termini, espandendo l'esponenziale nell'Eq. (44), l'Eq. (50) *approssima* la forma definitiva

$$dn \equiv d\gamma = g(E) dE, \quad (51)$$

facendo emergere, all'equilibrio statistico semi-classico, il legame tra la variazione 'microscopica'  $d\gamma$  della probabilità (intrinseca) di occupazione dei livelli energetici e la **funzione  $g$  di densità dei livelli accessibili** di un sistema collettivo microscopico. Questa è l'indicatrice della degenerazione corrispondente  $dn$  dei microstati del sistema (*auto-stati* di particella singola).

Il passaggio dalla rappresentazione *discreta* a quella *continua* della *Funzione di Partizione* si realizza per estrapolazione dalle Eq. (45) e (49), evidenziando il ruolo 'ponderale' della densità  $g$  specificata attraverso l'identità (51). Si ha

$$\sum_{\nu} \gamma_{\nu} e^{-\beta E_{\nu}} \mapsto \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} d(\gamma(E) e^{-\beta E}) \approx \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} e^{-\beta E} d\gamma(E) \equiv \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} g(E) e^{-\beta E} dE.$$

La conclusione è che la *Funzione di Partizione di M-B* (o *semi-classica*) per un *sistema quasi-continuo in equilibrio statistico* risulta ben rappresentata dall'espressione *canonica integrale*

$$\mathcal{Z} := \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} g(E) e^{-\beta E} dE \equiv \mathcal{Z}(\beta). \quad (52)$$

Il fattore di attenuazione  $e^{-\beta E}$ , *inviluppo* della densità  $g$ , è spesso indicato, nei processi fisico-chimici, come il *reciproco* della *fugacità*,  $\mathcal{Z}$ , della distribuzione (e.g., v. [5], [7], [10], [14]).

Le considerazioni che portano all'Eq. (52) trovano un'estensione naturale nella *rappresentazione (quasi-continua) all'equilibrio statistico* del *valore medio più probabile per particella* di una

grandezza fisica *estensiva*  $\Psi$  (cf/c Eq. (48)), che sia esprimibile come una funzione dell'energia  $E$  delle particelle. Infatti, è del tutto identico verificare che, in regime di *probabilità massima*,

$$\begin{aligned} \langle \Psi \rangle &= \frac{1}{Z(\beta)} \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} \Psi(E) g(E) e^{-\beta E} dE \\ &\equiv \frac{\int_{E_{\min}}^{E_{\max}} \Psi(E) g(E) e^{-\beta E} dE}{\int_{E_{\min}}^{E_{\max}} g(E) e^{-\beta E} dE} \equiv \langle \Psi(\beta) \rangle, \end{aligned} \quad (53)$$

con  $Z(\beta)$  espressa dall'Eq. (52).

Le Eq.i (48) e (53) mostrano come, nel passaggio dal discreto al (quasi-)continuo, le 'proprietà estensive medie' più probabili vadano normalizzate rispetto *non* al numero  $N$  degli individui ma alla loro *distribuibilità* (partizione *integrale*)  $Z$  *compatibile* con la configurazione microfisico-statistica di equilibrio dinamico stabile del sistema. □

Resta da chiarire il significato fisico del parametro  $\beta$ , onnipresente nelle espressioni di *quantità medie* legate alla struttura energetica microscopica dei sistemi all'equilibrio statistico:

l'analisi sperimentale fondamentale ha confermato la convenienza applicativa della definizione seguente di  $\beta$  come una variabile *inversamente proporzionale* a un'altra variabile, *intensiva e macroscopica*, la *temperatura assoluta* (o *Kelvin* o *termodinamica*)  $T$  :

$$\beta := \frac{1}{k_B T} \equiv \beta(T), \quad (54.1)$$

dove,

$$k_B = 1.38064852(79) \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \quad (54.2)$$

è la *Costante di Boltzmann*, fondamentale (quasi) come  $c$  e  $h$ .

Dunque, le rappresentazioni esplicite delle Eq.i (52) e (53) *canoniche* generali sono:

$$Z = \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} g(E) e^{-E/(k_B T)} dE, \quad (54.3)$$

$$\langle \Psi \rangle = \frac{\int_{E_{\min}}^{E_{\max}} \Psi(E) g(E) e^{-E/(k_B T)} dE}{\int_{E_{\min}}^{E_{\max}} g(E) e^{-E/(k_B T)} dE}. \quad (54.4)$$

### Osservazione

Alcuni autori (e.g., K. HUANG) indicano la temperatura assoluta inversamente proporzionale a  $k_B$ , i.e., definiscono  $\theta := k_B T$  e, quindi,  $\beta := 1/\theta$ . La definizione (54.1) è quella più diffusa. ■

**Problema 1:** Il *Modello di Langevin* della Polarizzazione Elettrica

Un campione dielettrico gassoso diluito (~ ideale), costituito da  $N (\gg 1)$  molecole polari, aventi tutte *momento di dipolo elettrico* di intensità uguale,  $\|\mathbf{p}\|$ , è posto in un campo elettrico stazionario  $\mathbf{E}_0$ . Le molecole sono *isolate* da qualsiasi altro agente esterno. Si assuma che l'azione di  $\mathbf{E}_0$  sulle molecole sia solo quella di fissarne l'orientazione, altrimenti casuale, senza, comunque, alterarne i moti traslazionale e interno (rotazionale e/o vibrazionale).

- 1.1 Si stimi il numero  $dN$  di molecole, i cui dipoli elettrici sono contenuti nel 'guscio' conico di ampiezza angolare compresa tra  $\theta$  e  $\theta + d\theta$  intorno all'orientazione di  $\mathbf{E}_0$ ;
- 1.2 si verifichi che  $dN$  varia uniformemente con l'energia  $E$  di accoppiamento elettrico campo-molecola;
- 1.3 si determini la *funzione di partizione*  $Z$  del campione molecolare quando  $\theta \in [0, \pi]$ ;
- 1.4 si calcoli il *valore medio* della componente (scalare) del momento di dipolo elettrico nella direzione di  $\mathbf{E}_0$  in funzione della temperatura  $T$  (*formula di LANGEVIN* (PAUL, 1872-1946));
- 1.5 si determini un'espressione per stimare la *permittività*  $\epsilon$  del campione dielettrico quando  $\mathbf{E}_0$  è *molto debole*, verificando che tale regime equivale a quello in cui  $T$  è *molto elevata*.

**Soluzione**

Se si assumono, per semplicità,  $\mathbf{E}_0 \equiv E_0 \hat{z}$  e  $\theta \in [0, \pi]$ , l'angolo tra il *verso* del momento di dipolo  $\mathbf{p}$  di una molecola qualsiasi e il *verso*  $\hat{z}$  di  $\mathbf{E}_0$ , l'energia di accoppiamento elettrico campo-molecola è data, con  $p \equiv \|\mathbf{p}\|$ , da

$$E(\theta) = -\mathbf{p} \cdot \mathbf{E}_0 = -p E_0 \cos \theta .$$

Ora, considerato un 'guscio' conico tagliato nella sfera di raggio  $r = 1$ , di asse  $\hat{z}$ , raggio di base  $r_b = r \sin \theta \equiv \sin \theta$  e 'spessore angolare polare'  $d\theta$ , valgono, *approssimando al 1° ordine*, le identità quantitative (v. Fig. 2):

$$1.1 \left\{ \begin{array}{l} \text{numero infinitesimo } dN \\ \text{di molecole polari} \end{array} \right\} \equiv \left\{ \begin{array}{l} \text{numero infinitesimo } dN \\ \text{di dipoli elettrici} \end{array} \right\} \equiv \left\{ \begin{array}{l} \text{numero infinitesimo } dN \\ \text{di versori dipolari, } \hat{\mathbf{p}}, \text{ vs.} \\ \text{l'orientazione } \hat{z} \text{ di } \mathbf{E}_0 \end{array} \right\} \\ \approx \left\{ \begin{array}{l} \text{area infinitesima } dA \text{ della base anulare di un 'guscio' conico} \\ \text{di spessore } d\theta, \text{ suddivisa in } dN \text{ micro-superfici; ogni micro-} \\ \text{superficie racchiude una } \textit{singola} \text{ } z\text{-componente dipolare } p_z \end{array} \right\} .$$

In coordinate sferiche, l'area  $dA$  può essere calcolata come integrale pseudo-doppio vs.  $r$  e  $\varphi$  ( $\delta$ - integrazione vs.  $r$ ) a partire dall'elemento di volume generico della sfera unitaria. Il calcolo esplicito, banale ma istruttivo geometricamente del  $\delta$ -metodo, dà, *al solo contatto* con la superficie sferica, l'espressione non-nulla

$$dA = \left( \int_0^1 \delta(r-1) r^2 dr \right) (\sin \theta d\theta) \left( \int_0^{2\pi} d\varphi \right) = (r^2|_{r=1}) (\sin \theta d\theta) (2\pi) = (2\pi \sin \theta d\theta) u^2 ,$$

dove  $u$  è un'unità di misura di lunghezza. Pertanto, se  $N \gg 1$ , si ha, per unità di misura di superficie,

$$dN \approx 2\pi \sin \theta d\theta .$$

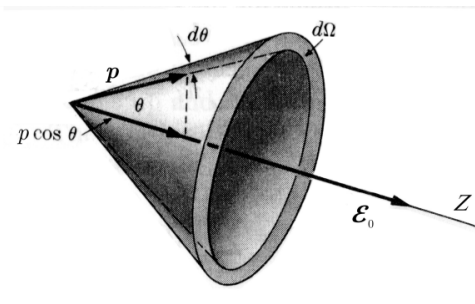


Fig. 2

1.2 dall'Eq. (51), segue che  $g(E) = 2\pi \sin \theta (d\theta/dE)$ . Allora, differenziando l'espressione dell'energia  $E(\theta)$  del dipolo, si ottengono  $dE = p\mathcal{E}_0 \sin \theta d\theta$  e  $d\theta/dE = 1/(p\mathcal{E}_0 \sin \theta)$ .

Così, risulta  $g(E) = 2\pi/(p\mathcal{E}_0)$  e, quindi, ancora per l'Eq. (51), la variazione uniforme prevista

$$dN \approx \frac{2\pi}{p\mathcal{E}_0} dE;$$

1.3 dall'Eq. (52), il calcolo della funzione di partizione è immediato. L'integrazione necessaria può essere eseguita o vs.  $E$  o vs.  $\theta$ , utilizzando, rispettivamente, la rappresentazione 1.2 o 1.1 di  $dN$ . Con quest'ultima, si evita un'integrazione generalizzata (si ponga  $x := \cos \theta$ ). Si trova

$$Z(T) \approx \int_0^\pi e^{p\mathcal{E}_0 \cos \theta / (k_B T)} (2\pi \sin \theta) d\theta = \frac{4\pi k_B T}{p\mathcal{E}_0} \sinh\left(\frac{p\mathcal{E}_0}{k_B T}\right);$$

1.4 con il risultato 3. per  $Z(T)$ , la *formula di Langevin* è ricavabile direttamente dall'Eq. (53):

$$\begin{aligned} \langle p_{\mathbf{e}_0} \rangle \equiv \langle p_z \rangle &= \frac{1}{Z(T)} \int_0^\pi (p \cos \theta) e^{p\mathcal{E}_0 \cos \theta / (k_B T)} (2\pi \sin \theta) d\theta \\ &= p \coth(p\mathcal{E}_0 / (k_B T)) - (k_B T) / \mathcal{E}_0. \end{aligned}$$

Si osservi che solo tale componente dipolare contribuisce all'energia di accoppiamento molecolare con il campo elettrico esterno  $\mathbf{E}_0$ ;

1.5 in presenza di campi elettrici esterni stazionari *molto intensi* ovvero con temperature *molto basse*, i.e., se  $p\mathcal{E}_0 \gg k_B T$ , si ha che  $\coth(p\mathcal{E}_0 / (k_B T)) \approx 1$  e  $k_B T / (p\mathcal{E}_0) = o(1)$ , così che  $\langle p_z \rangle \approx p$ . Da ciò segue che la presenza di  $\mathbf{E}_0$  'molto intenso' simula il regime di *prossimità allo zero assoluto*, per il quale, la maggioranza dei dipoli molecolari tende a orientarsi parallelamente a  $\mathbf{E}_0$  ( $\theta \approx 0$ ).

Invece, quando  $p\mathcal{E}_0 \ll k_B T$ , l'andamento asintotico  $\coth(p\mathcal{E}_0 / (k_B T)) \sim k_B T / (p\mathcal{E}_0) + p\mathcal{E}_0 / (3k_B T)$  diventa dominante, così che

$$\langle p_z \rangle \equiv \langle p_z(T) \rangle \sim \frac{p^2 \mathcal{E}_0}{3k_B T}.$$

Se sono presenti  $n_V (\equiv N/V)$  molecole per unità di volume, allora, la *polarizzazione* del campione dielettrico molecolare è definita come ( $V$  è il volume occupato dalle molecole alla temperatura  $T$ )

$$P := n_V \langle p_z \rangle \approx \frac{N p^2 \mathcal{E}_0}{3V k_B T} \equiv P(T),$$

mentre, la *suscettività elettrica* del campione è data da

$$\chi_e := \frac{P(T)}{\mathcal{E}_0 \mathcal{E}_0} = \frac{N p^2}{3V \mathcal{E}_0 k_B T} \equiv \chi_e(T),$$

dove  $\mathcal{E}_0$  è la *permittività del vuoto* consueta.

Infine, dalla definizione, è possibile determinare un'espressione per la stima della *permittività* del campione molecolare:

$$\varepsilon := (1 + \chi_e) \mathcal{E}_0 = \mathcal{E}_0 + \frac{N p^2}{3V k_B T} \equiv \varepsilon(T).$$

In tutti i parametri elettrici,  $\langle p_z \rangle$ ,  $P$ ,  $\chi_e$  e  $\varepsilon$ , si osserva la dipendenza dal valore *reciproco* della temperatura assoluta. L'aumento di  $T$ , i.e., l'aumento del movimento molecolare *casuale* (cfr c/Eq. (60)) corrisponde all'evanescenza di questi parametri di misura dell'*ordinamento* nella struttura materiale. ■

## Energia Interna di un sistema di particelle simili indipendenti

In generale, ricorrendo all'Eq. (45), risulta

$$\begin{aligned} U &= \sum_{\nu} n_{\nu} E_{\nu} = \sum_{\nu} \left( \frac{N}{\mathcal{Z}} \gamma_{\nu} e^{-\beta E_{\nu}} \right) E_{\nu} \equiv \frac{N}{\mathcal{Z}} \sum_{\nu} \gamma_{\nu} \left( -\frac{d}{d\beta} e^{-\beta E_{\nu}} \right) \\ &= -\frac{N}{\mathcal{Z}} \frac{d}{d\beta} \sum_{\nu} \gamma_{\nu} e^{-\beta E_{\nu}} = -\frac{N}{\mathcal{Z}} \frac{d\mathcal{Z}}{d\beta} \equiv -N \frac{d(\ln \mathcal{Z})}{d\beta}. \end{aligned} \quad (55)$$

Dunque, si trova che il parametro  $\beta = (k_B T)^{-1}$  è legato all'energia interna  $U$  del sistema e ne determina una misura attraverso la Funzione di Partizione  $\mathcal{Z}$  dei suoi livelli energetici.

Differenziando l'Eq. (54), si calcola

$$d\beta = -\frac{1}{k_B} \frac{dT}{T^2}, \quad \text{ricavando} \quad \frac{dT}{d\beta} = -k_B T^2.$$

Quindi, l'Eq. (55) per l'energia interna di un sistema di  $N$  particelle simili e indipendenti (i.e., non-interagenti) si riscrive, applicando la regola 'a catena' nella derivazione composta,

$$U = -N \frac{d(\ln \mathcal{Z})}{d\beta} \equiv -N \frac{d(\ln \mathcal{Z})}{dT} \frac{dT}{d\beta} = N k_B T^2 \frac{d(\ln \mathcal{Z})}{dT}, \quad (56)$$

dove, ora, è sottinteso che sia *sempre, almeno*,  $\mathcal{Z} \equiv \mathcal{Z}(T)$ .

L'energia (cinetica) *media per particella*,  $K_j$  ( $\forall j = 1, 2, \dots, N$ ), vs. la direzione più probabile del cammino libero medio (rettilineo) nel volume occupato dal sistema) vale, ovviamente,

$$\frac{U}{N} = \langle E_j \rangle (\equiv \langle K_j \rangle) = k_B T^2 \frac{d(\ln \mathcal{Z})}{dT}. \quad (57)$$

A questo punto, il completamento delle espressioni contenute nelle Eq.i (56) e (57) dipende dalla conoscenza della struttura dinamica microscopica del sistema, o secondo l'Eq. (45) o secondo l'Eq. (52). Nel caso di un sistema di *particelle non-interagenti*, il regime energetico è *continuo*, essendo *puramente cinetico*. Il modello fisico di tale sistema, noto come il *Gas Ideale*, si applica, in prima approssimazione, allo studio della letargia dei neutroni di fissione che, definitivamente *termalizzati* ('lenti', con  $\langle E_j \rangle \approx 2.523 \cdot 10^{-2} \text{ eV} \approx 4.042 \cdot 10^{-21} \text{ J}$ ), diffondono quasi-liberamente, tra collisioni consecutive, attraverso le barre di rallentamento nel nocciolo di un reattore nucleare.

La *Funzione di Partizione del Gas Ideale* è data, quindi, dall'Eq. (54.3), con la funzione *densità-dei-livelli energetici* espressa dall'Eq. (34). Risulta:

$$\mathcal{Z}_{\text{GI}} = \frac{m^{3/2} V}{2^{1/2} \pi^2 \hbar^3} \int_0^{+\infty} E^{1/2} e^{-E/(k_B T)} dE = \left( \frac{m k_B T}{2\pi} \right)^{3/2} \frac{V}{\hbar^3} \equiv \mathcal{Z}_{\text{GI}}(T). \quad (58)$$

Considerato che  $\mathcal{Z}(T) \sim Z(T)$  nel limite *quasi-continuo*, si può sostituire il risultato (58) nell'Eq. (56) e completare, in questa, la derivazione logaritmica. Risulta, per l'Energia Interna  $U$ ,

$$U = \frac{3}{2} N k_B T \equiv U(T), \quad (59)$$

appropriata a un sistema di particelle *puntiformi* (e.g., un gas mono-atomico), i.e., delle quali, se pure esiste, è *trascurabile l'effetto di qualsiasi struttura interna*.

L'Eq. (59) esprime una proprietà dinamica importantissima del Gas Ideale e può costituire una base



per una sua definizione *macroscopica*:

*il Gas Ideale è un sistema-modello fisico la cui Energia Interna, in regime di equilibrio dinamico che chimico, dipende soltanto dalla sua temperatura assoluta. Se tale dipendenza da  $T$  è lineare, il Gas Ideale è detto, anche, Perfetto.*

Dal confronto tra le Eq.i (59) e (57), segue che l'energia cinetica media per particella in un sistema microscopico gassoso ideale-perfetto in equilibrio statistico è data da ( $m \equiv m_j, \forall j$ )

$$\langle K_j \rangle \equiv \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T. \quad (60)$$

Poiché  $\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \rangle \equiv 3 \langle v_\xi^2 \rangle$ , per *equi-probabilità dinamica* del sistema ( $\xi \equiv$  qualsiasi coordinata tra  $x, y, z$ ), il contributo energetico medio vs. ciascun grado di libertà (in generale, in un sistema di coordinate ortogonali qualsiasi o, comunque, indipendenti) è  $(1/2)k_B T$ . □

Il passaggio (qualitativo) dallo 'scenario' microscopico a quello macroscopico, più consueto per un sistema in *equilibrio dinamico*, è immediato.

Considerazioni qualitative elementari di Teoria Cinetica applicate a un sistema di  $N$  particelle simili 'rigide' (*hard spheres*) e indipendenti (i.e., soggette solo collisioni elastiche, non ad interazioni di tipo diverso), confinate nel volume  $V \equiv a^3$ , portano, dalle Eq.i (57) e (60), alle uguaglianze

$$U = N \langle K_j \rangle = N \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = N \frac{1}{2} m \langle v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \rangle \equiv \frac{3}{2} N m \langle v_x^2 \rangle \equiv \frac{3}{2} N m \left( \frac{\Delta x}{\Delta t} \right)^2. \quad (61.1)$$

Ora, si consideri la componente  $\langle v_x \rangle$  della velocità media di collisione elastica delle  $N$  particelle contro la barriera di potenziale repulsivo infinito posto alla faccia di area  $a^2$  sul quarto di piano  $Y \times Z$  (cf/c Eq. (18)). Proseguendo dalle uguaglianze (61.1), si può scrivere

$$U \equiv \frac{3}{2} \left( (Nm) \frac{\Delta x}{(\Delta t)^2} \right) \frac{a^2 \Delta x}{a^2}. \quad (61.2)$$

La quantità in parentesi nell'Eq. (61.2) rappresenta la *forza media*,  $\langle F_x \rangle$ , esercitata, nella direzione  $X$ , dalle  $N$  particelle che collidono contro la parete impenetrabile della 'scatola' cubica sul piano  $Y \times Z$ ; inoltre,  $a^2 \Delta x$  è il volume parziale occupato dalle particelle in uno spostamento collettivo  $\Delta x \leq a$  e in un tempo  $\Delta t$ . Allora, per  $\Delta x = a$  e, quindi,  $a^3 \equiv V$ , si ottiene

$$U = \frac{3}{2} \langle F_x \rangle \frac{V}{a^2} \equiv \frac{3}{2} \frac{\langle F_x \rangle}{a^2} V \equiv \frac{3}{2} p V, \quad (61.3)$$

$\langle F_x \rangle / a^2$  corrisponde, nella direzione  $X$ , alla *pressione macroscopica media*  $p$  del Gas Ideale confinato in  $V$  (proprietà intensiva, i.e., uniforme spazialmente – il che non implica invarianza temporale! – in regime di equilibrio dinamico).

Poi, se si elimina  $U$  tra le Eq.i (61.3) e (61.1), emerge il legame tra la pressione macroscopica totale nel Gas Ideale di particelle simili e l'energia cinetica media per particella,

$$p = \frac{2}{3} \frac{N}{V} \langle K_j \rangle \equiv \frac{2}{3} n_V \langle K_j \rangle. \quad (61.4)$$

con  $n_V := N/V$ , la concentrazione microscopica. Infine, dalle Eq.i (61.3) e (59), si ottiene

$$pV \equiv Nk_B T. \quad (62)$$

Introducendo la definizione

$$R := k_B N_A$$

( $N_A = 6.022140857(74) \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  è il *Numero di AVOGADRO* (AMEDEO CARLO, 1776-1856) e  $R = 8.3144598(48) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  è la *costante molare dei gas*) e tenendo conto che  $n \equiv N/N_A$  è il numero di *moli* costituito da  $N$  particelle, si determina la forma classica dell'*equazione di stato macroscopica del Gas Ideale*,

$$pV = nRT \quad (\equiv (N/N_A)RT \equiv (2/3)N\langle K_j \rangle),$$

in accordo sostanziale con le leggi sperimentali empiriche di GAY-LUSSAC (JOSEPH LOUIS, 1778-1850) e di BOYLE (ROBERT, 1627-1691). □

In modo del tutto identico a quello sviluppato attraverso le Eq.i (48), (49) e (51), si determina la variazione infinitesima  $dn$  del numero di occupazione relativo a un intervallo  $dE$  dello spettro energetico (continuo) di un sistema diluito come il *Gas Ideale*:

$$\Delta n \equiv n_v - n_{\bar{v}} = \Delta \left( \frac{N}{\mathcal{Z}} \gamma e^{-E/(k_B T)} \right) \equiv \frac{N}{\mathcal{Z}} \Delta (\gamma e^{-E/(k_B T)}).$$

Quindi, passando al regime *quasi-continuo* dei livelli energetici ( $\mathcal{Z} \mapsto Z$ ), è consistente scrivere

$$dn = \frac{N}{Z} g(E) e^{-E/(k_B T)} dE = \frac{2N}{\pi^{1/2} (k_B T)^{3/2}} E^{1/2} e^{-E/(k_B T)} dE, \quad (64)$$

per la quale, sono state usate le Eq.i (58) e (33).

La quantità derivata

$$E \mapsto \frac{dn}{dE} = \frac{2N}{\pi^{1/2} (k_B T)^{3/2}} E^{1/2} e^{-E/(k_B T)} \quad (65)$$

costituisce la *distribuzione di M-B della radice quadrata delle energie* delle particelle del Gas Ideale, i.e., il loro numero per intervallo  $(E, E + dE)$  di energia.

La *distribuzione di M-B del quadrato delle velocità*, relativa a un intervallo  $(v, v + dv)$ , può essere ottenuta dall'Eq. (65). Dal differenziale di  $E \equiv K = (1/2)mv^2$ , i.e.,  $dE = mv dv$ , si determina la derivata  $dv/dE = 1/(mv)$ . Quindi, mediante la regola di derivazione 'a catena' delle funzioni composte, si calcola

$$\frac{dn}{dE} \equiv \frac{dn}{dv} \frac{dv}{dE} = \frac{dn}{dv} \frac{1}{mv} \quad \text{e, quindi,} \quad \frac{dn}{dv} = mv \frac{dn}{dE} \Big|_{E \equiv (1/2)mv^2}.$$

Completando il calcolo mediante l'inserimento dell'Eq. (65), si trova la funzione di distribuzione

$$v \mapsto \frac{dn}{dv} = \frac{N}{(\pi/2)^{1/2}} \left( \frac{m}{k_B T} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}}. \quad (66)$$

■

## L'energia e la velocità più M-B probabili a temperatura $T$ del Gas Ideale

L'energia (cinetica) *più probabile* del Gas Ideale alla temperatura  $T$  si ricava come massimizzante locale *assoluto* della funzione di distribuzione  $E \mapsto dn/dE$ , Eq. (65) o, se si preferisce, della sua forma ridotta, scalata del fattore  $2N/(\pi^{1/2}(k_B T)^{3/2})$ , i.e.,  $E \mapsto E^{1/2} e^{-E/(k_B T)} \equiv \psi(E)$ . Da questa,

$$\text{risulta (Fig. 3-a) che } \frac{d\psi}{dE} = \left( \frac{1}{2} - \frac{E}{k_B T} \right) \frac{e^{-E/(k_B T)}}{E^{1/2}} = 0 \quad \text{per}$$

$$E = (1/2)k_B T \equiv E_0. \quad (67)$$

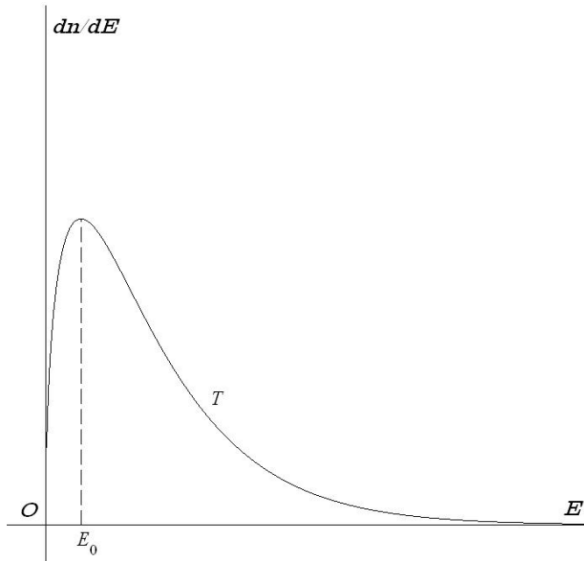


Fig. 3-a

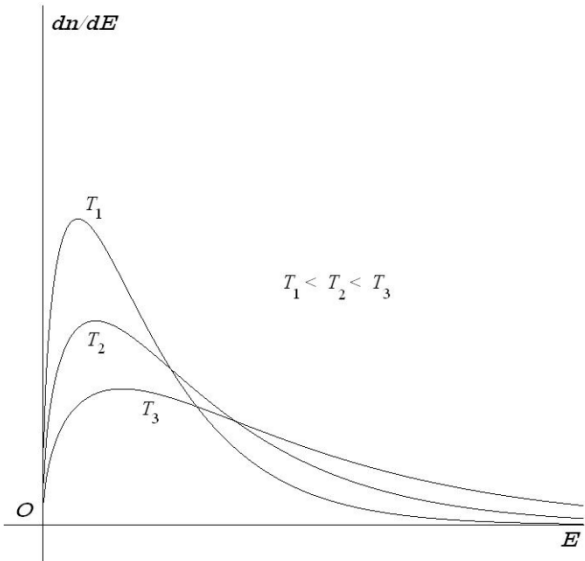


Fig. 3-b

Analogamente, il massimo *assoluto* locale della funzione di distribuzione  $v \mapsto dn/dv$ , Eq. (66), più opportunamente scalata del fattore  $N(2/\pi)^{1/2}(m/(k_B T))^{3/2}$ , i.e.,  $v \mapsto v^2 e^{-mv^2/(2k_B T)} \equiv \phi(v)$ , si ricava risolvendo l'equazione

$$\phi'(v) = (2 - mv^2/(k_B T))v e^{-mv^2/(2k_B T)} = 0.$$

Oltre alla soluzione banale  $v = 0$ , che *contraddice* il Principio di Indeterminazione (cf/c Eq. (24)), si ottiene la soluzione significativa per la (norma della) *velocità più probabile* (Fig. 4-a),

$$v = \left( \frac{2k_B T}{m} \right)^{1/2} \equiv v_0. \quad (68)$$

Si osservi che  $v_0$  corrisponde all'energia  $E = k_B T$ , *doppia* dell'energia più probabile  $E_0$ . Questo dipende dall'*indistinguibilità* di  $(v)^2$  da  $(-v)^2$  vs. la retta di direzione di  $v$ .

La media della norma delle velocità di particelle *simili e indipendenti* – brevemente indicata come la *velocità media* – è data, nella *distribuzione di M-B*, dall'integrale

$$\langle v \rangle := \frac{1}{N} \int_0^{+\infty} v dn = \frac{1}{N} \int_0^{+\infty} v \left( \frac{dn}{dv} \right) dv = \frac{1}{(\pi/2)^{1/2}} \left( \frac{m}{k_B T} \right)^{3/2} \int_0^{+\infty} v^3 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} dv,$$

dal cui calcolo, risulta

$$\langle v \rangle = \left( \frac{8k_B T}{\pi m} \right)^{1/2} \equiv \frac{2}{\pi^{1/2}} v_0 \approx 1.1284 v_0. \quad (69)$$

Analogamente, dall'Eq. (60) per il Gas Ideale (per il quale,  $\langle K_j \rangle \equiv \langle E_j \rangle$ ), si definisce

$$\langle v^2 \rangle := \frac{1}{N} \int_0^{+\infty} v^2 dn = \frac{1}{N} \int_0^{+\infty} \frac{2E}{m} dn = \frac{2}{m} \langle E \rangle \equiv \frac{2}{m} \left( \frac{3}{2} k_B T \right) = \frac{3k_B T}{m}$$

e, quindi, la *velocità quadratica media* delle particelle,

$$v_{qm} := \langle v^2 \rangle^{1/2} = \left( \frac{3k_B T}{m} \right)^{1/2} = \left( \frac{3}{2} \right)^{1/2} v_0 \approx 1.2247 v_0. \quad (70)$$

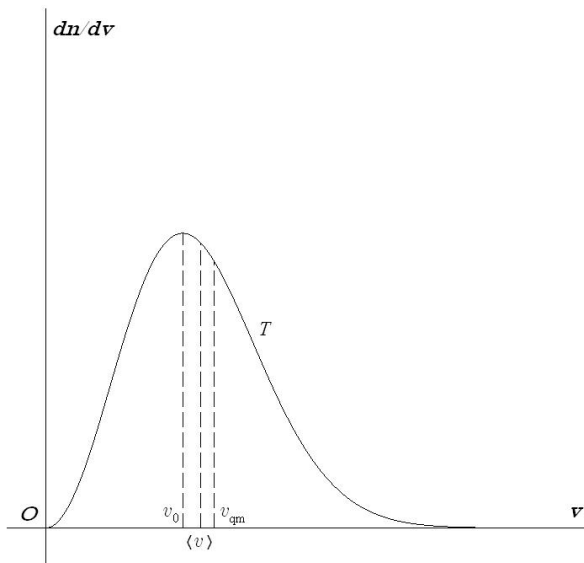


Fig. 4-a

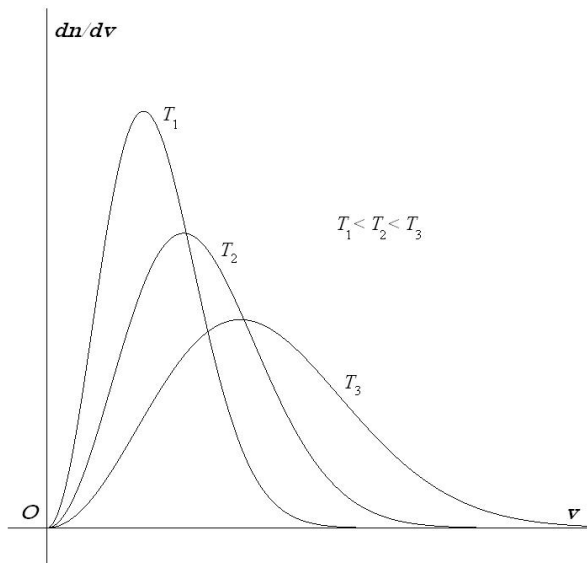


Fig. 4-b

Le Eq.i (68), (69) e (70) indicano che  $v_0 < \langle v \rangle < v_{qm}$ . I valori delle tre ‘velocità statistiche’, come quello di  $E_0$ , *dipendono dalla temperatura assoluta*  $T$ . Al crescere di  $T$  e, quindi, di  $E$  e di  $v$ , i profili di entrambe le curve di distribuzione  $dn/dE$  e  $dn/dv$  si ‘allargano’ (v. Fig. 3-b e 4-b), con un effetto di *abbassamento* dei valori più probabili rispetto a tale da *mantenere invariate le aree sottostanti*, i.e., gli *integrali di certezza statistica*, corrispondenti agli intervalli di *variabilità totale ammissibile* di  $E$  e di  $v$ .

□

### Osservazione

L’identità  $v \equiv p/m$  nell’Eq. (66) fornisce prontamente l’espressione per la distribuzione di M-B del quadrato della norma del *momento lineare* (quantità di moto) delle particelle *simili* in un intervallo generico  $(p, p + dp)$ ,

$$p \mapsto \frac{dn}{dp} = \frac{N}{(\pi/2)^{1/2} (mk_B T)^{3/2}} p^2 e^{-\frac{p^2}{2mk_B T}}. \quad (70.1)$$

D’altra parte, le espressioni di  $p_0$ ,  $\langle p \rangle$  e  $p_{qm}$ , analoghe a quelle di  $v_0$ ,  $\langle v \rangle$  e  $v_{qm}$ , si deducono direttamente dalle Eq.i (68), (69) e (70), semplicemente moltiplicandole per  $m$  (invariante non-relativistico).

■

## I fondamenti microscopico-statistici dell'Entropia

Come si è visto, le Eq.i (44) e (52) descrivono *funzioni di Partizione à-la M-B* (o *semi-classiche*) per sistemi a struttura microscopica che si trovano all'equilibrio statistico nei regimi di *discretezza* o, rispettivamente, di *quasi-continuità* dei loro spettri energetici.

La partizione *di equilibrio* di un sistema dipende dalle proprietà fisiche dei suoi costituenti microscopici, tipicamente, atomi e/o molecole, e corrisponde alla loro distribuzione *più probabile* tra i livelli energetici accessibili. In tale condizione,  $\Omega_{MB}$  (o  $\ln \Omega_{MB}$ ) è *massima*.

Se un sistema, inizialmente isolato, *non* è all'equilibrio, si deve concludere che esso si trova in una partizione (o distribuzione) di probabilità *minore* di quella di equilibrio. L'esperienza mostra, *senza eccezioni*, che, in un tempo *caratteristico*, il sistema evolverà, per effetto delle interazioni tra le sue molecole, fino a raggiungere la partizione di probabilità maggiore possibile, all'equilibrio statistico. Da quell'istante, non ci si attende alcun aumento ulteriore né alcuna diminuzione di  $\Omega_{MB}$  (o di  $\ln \Omega_{MB}$ ), a meno che il sistema non venga perturbato da un'azione *esterna*.

Per fornire una misura di questa *tendenza spontanea* dei sistemi verso la partizione di probabilità massima, è stato introdotto il concetto fondamentale di **Entropia**,  $S$ , la cui definizione, *in regime microscopico semi-classico – vs. il riferimento proprio del sistema dinamico –* è, dall'Eq. (38),

$$S := k_B \ln \Omega_{MB} \\ = k_B \ln \prod_v (\gamma_v^{n_v} / n_v!) \equiv k_B \sum_v (n_v \ln \gamma_v - \ln(n_v!)). \quad (71)$$

In parole: *l'Entropia di un sistema fisico microscopicamente strutturato in regime semi-classico è proporzionale al logaritmo naturale della distribuzione di probabilità microscopica,  $\Omega_{MB}$ , corrispondente alla configurazione macroscopica – o stato – del sistema intero.*

La definizione (71) si applica invariata a qualsiasi partizione – o stato – sia *di equilibrio* che *di non-equilibrio*. Ciò contrasta, e.g., con la definizione di *temperatura (assoluta)*, che vale *solo* per stati o partizioni *di equilibrio*. Pertanto, il fatto che l'entropia di un sistema ne sia una proprietà di stato, implica che

*la variazione di entropia,  $\Delta S$ , tra due stati di un sistema è indipendente dal tipo di processo di trasformazione seguito, essendo essa specificata unicamente dalle partizioni terminali.*

Una trasformazione *quasi-statica* di un sistema, isolato o non, nella quale l'entropia del sistema resta invariata ( $\Delta S = 0$ ), si dice *iso-entropica*.

La *Costante di Boltzmann* presente nell'Eq. (71) è introdotta convenzionalmente per ragioni di consistenza dimensionale fisica negli sviluppi formali successivi. Così, essendo  $\ln \Omega_{MB}$  un fattore puramente numerico, si può dedurre che, nel sistema SI di unità di misura, le dimensioni fisiche dell'*Entropia* sono le *stesse* della *Costante di Boltzmann*:

$$[S] = J \cdot K^{-1} \equiv kg \cdot m^2 \cdot s^{-2} \cdot K^{-1}. \quad (71.1)$$

Inoltre, la forma logaritmica (71) di  $S$  appare obbligata, data la struttura *moltiplicativa* di  $\Omega_{MB}$ , decisamente ingombrante – quando non decisamente intrattabile! – in approssimazioni e/o stime quantitative con modelli realistici di sistemi con un numero generalmente elevatissimo di particelle ( $n_v \gg 1$ ). La rappresentazione logaritmica riduce i prodotti a *somme* (di logaritmi), conferendo all'*Entropia* un carattere *additivo* – di gran lunga più maneggevole – della densità di probabilità.

Ad esempio, considerati due sistemi *semi-classici*, aventi distribuzioni rispettive  $\Omega_{MB,1}$  e  $\Omega_{MB,2}$  di trovarsi in certe configurazioni microscopiche, la probabilità *totale* della partizione risultante dalla coalescenza dei due sistemi è  $\Omega_{MB} = \Omega_{MB,1} \Omega_{MB,2}$ . Quindi,  $\ln \Omega_{MB} = \ln \Omega_{MB,1} + \ln \Omega_{MB,2}$  e

$$S = k_B \ln \Omega_{MB} = k_B (\ln \Omega_{MB,1} + \ln \Omega_{MB,2}) \equiv S_1 + S_2.$$

L'Entropia costituisce la *funzione di stato* fondamentale. Più avanti, viene discusso come essa connessa, nei sistemi fisici complessi, la struttura *microscopico-statistica* a quella *macroscopica* attraverso i vari *potenziali termodinamici*, in primo luogo, attraverso l'*Energia Interna U*.

Ora, tenendo a mente la definizione di  $S$  e il fatto che lo stato di equilibrio statistico corrisponde alla partizione più probabile, si conclude che l'entropia di un sistema *isolato* in equilibrio statistico ha il valore più elevato compatibile con le condizioni fisiche del sistema. Quindi, i soli processi che possono aver luogo in un sistema isolato, dopo che esso ha raggiunto l'equilibrio statistico, sono quelli compatibili con il vincolo *necessario*,  $dS = 0$ , di *massimizzazione stazionaria* dell'Entropia. Ovviamente, tali processi sono *reversibili* perché il sistema isolato si trova già in equilibrio; per contro, se un sistema isolato *non* è in equilibrio, esso *evolverà spontaneamente e irreversibilmente* attraverso configurazioni di entropia *crescente*, fino a raggiungere lo stato di probabilità massima, i.e., di equilibrio statistico.

Pertanto, i processi che hanno probabilità maggiore di accadimento in un sistema *isolato* sono quelli per i quali

$$dS \geq 0; \tag{72}$$

la disuguaglianza vale quando il sistema *non* è in equilibrio inizialmente ed evolve verso lo stato di equilibrio finale *irreversibilmente*.

A questo punto, si può formulare la *2<sup>a</sup> Legge della Termodinamica* nel modo seguente:

*I processi più probabili che possono aver luogo in un sistema isolato sono quelli per i quali l'Entropia o aumenta (processi irreversibili) o rimane costante (processi reversibili).*

Tale enunciato va inteso in senso statistico perché, in situazioni specifiche, l'entropia di un sistema *isolato*, pur crescendo tendenzialmente nel *tempo* verso il suo valore asintotico  $S_0$  di equilibrio, manifesta tipicamente oscillazioni *casuali* estremamente rapide (*Zitterbewegung*) – drasticamente smorzate ( $\Delta S(t) < 0$ , Fig. 5) – determinate dalla ricombinazione incessante dei livelli molecolari.

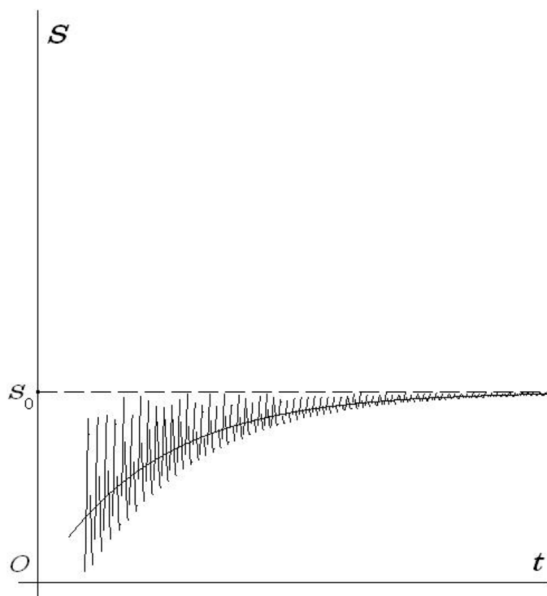


Fig. 5

smorzate ( $\Delta S(t) < 0$ , Fig. 5) – determinate dalla ricombinazione incessante dei livelli molecolari.

Comunque, tutte le osservazioni sperimentali – tutte senza eccezioni – registrano che quanto *maggiore* è una diminuzione di  $S$  tanto *meno* è probabile che tale diminuzione abbia luogo. Dunque, la *2<sup>a</sup> Legge della Termodinamica* esprime il fatto ben noto che ogni sistema fisico *isolato* mostra *sempre* la tendenza esplicita all'evoluzione corrispondente a quella in cui l'Entropia aumenta (*'freccia' dell'Entropia*).

I fenomeni di *trasporto*, e.g., quelli di *diffusione molecolare* o di *conduzione termica*, sono esempi significativi di trasformazioni che evolvono in un'unica direzione. Per entrambe, si può verificare che l'entropia *totale* aumenta. Tutti i processi di diffusione molecolare noti evolvono nel verso della uniformità della concentrazione delle molecole e, pertanto, dell'*omogeneità* del sistema. Il processo inverso, i.e., la evoluzione *spontanea* di un sistema

omogeneo in uno non-omogeneo – che corrisponde a  $\Delta S < 0$  – non è *mai* stato osservato.

Ad esempio, appare estremamente improbabile che le molecole di una goccia di iodio, mescolata all'acqua limpida di un bicchiere colorandola uniformemente, invertano tutte le loro velocità ri-aggregandosi nella goccia originaria così da far ridiventare limpida l'acqua restante nel bicchiere.

Comunque, è certamente possibile che la concentrazione molecolare dello iodio nell'acqua subisca fluttuazioni anche dopo il raggiungimento dell'equilibrio statistico ma, nella maggior parte dei casi, tali eventi sono sia impercettibili sia totalmente imprevedibili (non-deterministici).

Se un sistema *non* è isolato, la sua entropia può diminuire durante l'interazione con altri sistemi, e anche l'entropia di questi, quindi, deve cambiare. Però, la somma delle variazioni di entropia di tutti i  $j$  sistemi coinvolti nell'interazione *deve* obbedire alla disuguaglianza (72):  $\sum_j \Delta S_j \geq 0$ .

La grande importanza della 2<sup>a</sup> Legge della Termodinamica, nella sua formulazione (72), sta nel fatto che essa indica quali siano i processi più probabili in tutto l'Universo Fisico. Rispetto a questi, esistono certamente altri processi che *potrebbero* realizzarsi in conformità, e.g., a Principî di Conservazione. Il loro accadimento, comunque, è *altamente improbabile* perché la proprietà di conservazione – come quella di simmetria – si rivela, in generale, incompatibile con la 2<sup>a</sup> Legge della Termodinamica, risultando in contrasto con la tendenza schiacciante verso l'*irreversibilità* dei processi interattivi naturali. □

Se la definizione (71) di  $S$  è specializzata al regime definitivamente *asintotico* ( $n_v! \gg 1, \forall v$ ), nei macro-sistemi realistici in equilibrio statistico, risulta, vs. il riferimento assoluto dell'Entropia (!),

$$S \sim k_B (N - \sum_v n_v \ln(n_v/\gamma_v)), \quad (73)$$

dove, al solito,  $N \equiv \sum_v n_v$  è il numero totale *costante* delle particelle del sistema all'equilibrio.

Ora, dell'Eq. (46), posta nella forma  $n_v/\gamma_v = (N/\mathcal{Z})e^{-E_v/(k_B T)}$ , si determina immediatamente la rappresentazione logaritmica equivalente,

$$\ln \frac{n_v}{\gamma_v} = -\frac{E_v}{k_B T} - \ln \frac{\mathcal{Z}}{N}. \quad (74)$$

Sostituendo l'espressione (74) di  $\ln(n_v/\gamma_v)$  nell'equazione *asintotica* (73) di  $S$  e ricordando che  $U \equiv \sum_v n_v E_v$ , l'Energia Interna del sistema, si trova

$$\begin{aligned} S &\sim k_B \left( \sum_v n_v \frac{E_v}{k_B T} + \sum_v n_v \ln \frac{\mathcal{Z}}{N} + \sum_v n_v \right) = \frac{1}{T} \sum_v n_v E_v + k_B (\ln(\mathcal{Z}/N) + 1) \sum_v n_v \\ &= \frac{U}{T} + k_B N (\ln(\mathcal{Z}/N) + 1) \equiv S(T) \end{aligned} \quad (75)$$

$$= \frac{U}{T} + k_B (N \ln \mathcal{Z} - N \ln N + N) \sim -\frac{U}{T} - k_B \ln \frac{\mathcal{Z}^N}{N!}. \quad (75.1)$$

L'entropia del *Gas Ideale* in equilibrio statistico è deducibile dall'Eq. (75) mediante l'Eq. (58), che è riferita al *limite quasi-continuo*  $\mathcal{Z}(T) \sim Z(T)$ . Ricordando l'Eq. (59) di  $U$ , risulta

$$S \equiv S(T, V) \sim \frac{1}{2} N k_B \left( 5 + 3 \ln \left( \frac{m k_B T V^{2/3}}{2 \pi \hbar^2 N^{2/3}} \right) \right). \quad (76)$$

L'Eq. (76), nota come l'*Equazione di Sackur-Tetrode*, si presta ad alcune considerazioni statistiche di rilevanza generale, emergenti, ad esempio, dal processo di *espansione libera*. In tale processo, che si suppone abbia luogo in *isolamento* dinamico completo dal resto dell'Universo Fisico, il gas si diffonde nel *vuoto*, alla temperatura  $T_0$  *costante* – perché *non esiste* alcuna causa di variazione

della loro energia cinetica media! – da un volume  $V_0$  fino a raggiungere lo stato di equilibrio a un volume finale *maggiore*  $\alpha V_0$  ( $\alpha > 1$ ).

In modo analogo all'esempio della goccia di Iodio mescolata uniformemente all'acqua limpida in un bicchiere, non ci si attende che, trascorso un certo tempo, tutte le molecole del gas, per effetto del loro moto, si auto-confinino nel volume  $V_0$  iniziale, lasciando un vuoto di volume  $(\alpha - 1)V_0$ .

Tale processo inverso, benché teoricamente possibile, è *altamente improbabile*; in altre parole, la *contrazione libera* molecolare non è **mai** stata osservata nell'Universo Fisico conosciuto!

Dall'Eq. (76), il calcolo della variazione di Entropia dell'Universo Fisico nell'*espansione libera* del *Gas Ideale isolato* dà (vs. il riferimento assoluto dell'Entropia)

$$\Delta S(V) \equiv S(\alpha V_0) - S(V_0) = k_B N \ln \alpha, \quad (77)$$

a conferma dell'*aumento* di Entropia totale, tipico di un processo *irreversibile* ( $\ln \alpha > 0$ ).

Il processo inverso di *contrazione libera* molecolare del Gas Ideale, sia pure mantenuto *isolato adiabaticamente*, può avvenire *soltanto* a causa di un'azione esterna, e.g., di una compressione isoterma, quindi, di una trasformazione *non-spontanea* ( $\equiv$  *non-libera*) da parte del gas! Come è noto dalla Termodinamica Classica, la variazione di Entropia del *solo* gas durante la compressione isoterma è esattamente opposta a quella data dall'Eq. (77),

$$\Delta S(V) \equiv S(V_0) - S(\alpha V_0) = k_B N \ln \alpha < 0, \quad (77.1)$$

ma, a fronte di questa circostanza *locale*, un'analisi fine dell'Universo Fisico interagente, a partire da quella del dispositivo compressore, è in grado di dimostrare che la variazione **totale** di Entropia dell'Universo Fisico,  $\sum_j \Delta S_j$ , è  $> 0$ , oltre ogni dubbio fisicamente sensato!

È istruttivo analizzare il fenomeno dell'*espansione libera* da un punto di vista probabilistico. Dalla definizione (71), si ha che

$$\Delta S \equiv S_2 - S_1 \equiv k_B (\ln \Omega_{MB,2} - \ln \Omega_{MB,1}) = k_B \ln (\Omega_{MB,2} / \Omega_{MB,1}). \quad (78)$$

In generale, il numero  $N$  di molecole di un macro-sistema gassoso è enorme ( $N \propto N_A$ ), quindi,  $\Omega_{MB,2} \gg \Omega_{MB,1}$  poiché è  $\Omega_{MB,1} / \Omega_{MB,2} = \alpha^N \gg 1$ . Questo dà la misura della rapidità alla quale il gas si espande fino a occupare il volume  $\alpha V_0$  accessibile liberamente.

Il processo inverso di contrazione  $\alpha V_0 \rightarrow V_0$ , per il quale, risulta  $\Omega_{MB,1} / \Omega_{MB,2} = \alpha^{-N} \ll 1$ , è, invece, estremamente improbabile (benché non-assolutamente impossibile, teoricamente). È ovvio che, per un numero *molto piccolo* di molecole (e.g.,  $N \approx 1, 2$  o  $3$ ), si ha  $\Omega_{MB,1} / \Omega_{MB,2} = 1/2, 1/4$  o  $1/8$  e, in tal caso, è possibile osservare *tutte* le molecole ( $1, 2$  o  $3$ ), concentrate nel volume  $V_0$  originario. D'altra parte, in un tale regime dinamico, qualsiasi modello statistico per i macro-sistemi *strutturati microscopicamente* diventa *totalmente superfluo* (insieme con tutta la *necessità* della Meccanica Statistica), bastando, ora, il modello newtoniano per il calcolo del tempo  $t$  al quale ciascuna molecola si trova in  $V_0$  o in  $(\alpha - 1)V_0$  e determinarne, così,  $\forall t$ , la cine(ma)tica specifica!

*L'ipotesi – esteticamente attraente ma concettualmente semplificatrice ed elementare – della realtà di un Universo Fisico simmetrico, presupposto fondamentale ai Principi Newtoniani di Conservazione e di Causalità, rivela un pregiudizio classico antico ma di applicabilità limitata, vincolato alle necessità probabilistiche inesorabili dei modelli della Fisica Quantistica dei sistemi collettivi a-molti-corpi (many-body), interagenti sia singolarmente che a gruppi (clusters) in contesti non-Relativistici come in quelli Relativistici.*

*Al presente, solo l'integrazione tra queste due teorie rende sia l'Universo Fisico comprensibile sia, gli eventi predicibili, misurabili in modo soddisfacente e interpretabili in modo logico e coerente. Inoltre, tali eventi possono essere, per la maggior parte, predetti e misurati solo se si accettano sia rotture (violazioni) di simmetria fondamentali sia comportamenti statistici da interpretarsi in un quadro probabilistico, dato che tutti i sistemi*



*fisici macroscopici ordinari esibiscono, senza eccezione, una struttura intrinseca microscopica densamente popolata.*

■

**Problema 2** (un modello del COSMO GASSOSO)

Forzando un po' il modello classico *stazionario* dei sistemi fisici strutturati microscopicamente, l'Universo può essere rappresentato come un immenso spazio vuoto occupato da un gas molto rarefatto (~ ideale) in equilibrio statistico. I *corpi stellari* costituiscono la 'specie microscopica' dominante in tale 'gas cosmico' (le 'particelle'), con una massa *media*  $\langle M \rangle \approx 1.98841 \cdot 10^{30}$  kg e una velocità (scalare) *media* (stimata)  $\langle v_M \rangle \approx 2.17 \cdot 10^5$  m/s, quelle caratteristiche del Sole (dati della sonda CO.B.E. (COSMIC BACKGROUND EXPLORER) della NASA (1989, & missioni successive)).

Un veicolo spaziale di massa  $m_0 \approx 10^7$  kg ( $\ll \langle M \rangle$ ), a propulsori spenti, naviga di deriva nello spazio interstellare. Rispetto a un sistema di riferimento (inerziale) assegnato, si stimi la velocità *scalare* media *terminale* di deriva,  $v_\infty$ , del veicolo quando sia trascorso un intervallo di tempo 'sufficientemente lungo' dall'avvio dell'osservazione. Si supponga che il moto proceda libero (imperturbato), senza collisioni né 'catture gravitazionali' da parte di altri corpi cosmici.

**Soluzione**

Trascorso un intervallo 'caratteristico' di tempo, tutte le 'specie cosmiche microscopiche' avranno, circa, la *stessa* Energia (Cinetica) media. Il Campo Gravitazionale *totale* agente nello spazio tenderà ad accelerare il veicolo spaziale fino a fargli raggiungere la velocità *terminale* di deriva  $v_\infty$ . Inoltre, l'*enorme differenza* tra gli ordini di grandezza della *massa a-riposo*  $m_0$  del veicolo vs. quello medio  $\langle M \rangle$  dei corpi cosmici richiede che l'Energia Cinetica media di deriva del veicolo sia espressa in forma *relativistica*,  $\langle K \rangle = m_0(\gamma - 1)c^2$ . Raggiunto l'equilibrio statistico, il valore del termine  $\gamma$  di correzione relativistica sarà  $\gamma \xrightarrow{t \rightarrow +\infty} \gamma_\infty \equiv (1 - v_\infty^2/c^2)^{-1/2}$ .

Uguagliando l'Energia Cinetica del veicolo spaziale a quella *media* dei corpi stellari,

$$m_0(\gamma_\infty - 1)c^2 \equiv m_0 \left( \frac{1}{(1 - v_\infty^2/c^2)^{1/2}} - 1 \right) c^2 = \frac{1}{2} \langle M \rangle \langle v_M^2 \rangle,$$

si trova la soluzione modellistica:

$$v_\infty \equiv c(1 - \mathcal{E}^2)^{1/2} \equiv c \left( 1 - \frac{1}{2} \mathcal{E}^2 - \frac{1}{8} \mathcal{E}^4 - \frac{3}{48} \mathcal{E}^6 - \dots \right),$$

che contiene il termine adimensionale quadratico  $\mathcal{E}^2 \equiv \left( 1 + \frac{\langle M \rangle \langle v_M^2 \rangle}{2m_0 c^2} \right)^{-2}$ .

Il termine  $\mathcal{E}^2$  è *trascurabile*, essendo dominato *drasticamente* al suo interno dal prodotto  $\langle M \rangle \langle v_M^2 \rangle$ , che è dell'ordine di grandezza dell'Energia Cinetica media del Sole. Con  $c \approx 2.9979 \cdot 10^8$  m/s e il valore-test di  $10^7$  kg per la massa (a-riposo) del veicolo spaziale, si determina che  $\mathcal{E}$  ha un *ordine di grandezza* ( $\asymp$ ) di  $10^{-18}$  (i.e.,  $\mathcal{E}^2 \asymp 10^{-36}$ ).

Pertanto, secondo questo modello statistico *stazionario*, il veicolo spaziale approssimerebbe, di deriva, la velocità di gruppo (segnale) della radiazione elettromagnetica nel Vuoto,

$$v_\infty \approx c.$$

□

**... aspettando Godot**

Il tema insolito e alquanto ... bizzarro del **Problema 2** sembra, in realtà, reclamare un suo legame fondamentale con il Principio di *Equivalenza Debole* (P. E. D.) tra le rappresentazioni della Gravitazione classica, quella Newtoniana, e quella Einsteiniana relativistico-generale. Il P. E. D., molto spesso – e sorprendentemente – in stretta concordanza con i dati osservazionali più recenti e attendibili, costituisce un vero elemento di 'raccordo continuo' tra due approcci teorici di rappresentazione della macro-Fisica, estesa fino alla scala astrofisica. L'asserto del P. E. D. è dato dalla

**Proposizione**

Un sistema di riferimento *inerziale stazionario* (i.e., *a-riposo*) in un *campo gravitazionale*, è equivalente a un sistema di riferimento *non-inerziale*, nel quale, NON hanno luogo *interazioni gravitazionali* ma che sia in moto *accelerato* vs. il sistema di riferimento delle cosiddette *stelle fisse*.

In tal modo, il P. E. D. può essere combinato con la Teoria della Relatività Speciale, per ricavare informazioni sul comportamento della radiazione EM – con velocità (scalare) di propagazione  $c$  nel Vuoto – in presenza di un Campo Gravitazionale ridotto a semplice parametro ‘spettatore’.

Però, pur tenendo conto della natura diversa dei Campi EM (vettoriale, sorgente 2-polare) e  $\mathfrak{G}$  (4-dim tensoriale, sorgente 4-polare), la radiazione gravitazionale – una volta emessa – si propaga nel Vuoto con la stessa velocità  $c$ , come è stato rivelato sperimentalmente dal sistema interferometrico LIGO (LASER INTERFEROMETER GRAVITATIONAL-WAVE OBSERVATORY). Detto altrimenti, entrambi i comportamenti radiativi non sembrerebbero del tutto incompatibili tra loro e, soprattutto, con un Big-Bang ‘primordiale’, sviluppatosi dalla visione di G. H. J. É. LEMAÎTRE, SJ (1894-1966).

Confrontando gli spostamenti dei fronti d’onda viaggiante dei due segnali, si arriva (avventurosamente ...) a ipotizzare

- l’infinità della coordinata continua temporale,  $t \in \mathbb{R}^+$  (eternità), ad esclusione, però, della singolarità nel processo di creazione fisica di tutta la Materia, l’istante  $t = 0$ , quello del ‘seme’ quasi-puntiforme, bollente e iper-denso;
- l’espansione progressiva e continua dello SpazioTempo (4-dim), a cui si ancora il modello di una Termodinamica generalizzata del Gas Ideale, adombrata, e.g., dal Problema 2, nel passaggio dalla completa non-trasparenza allo spettro EM attuale (benché il ‘buio’ al di là dell’attuale ‘visibile’ non escluda necessariamente che ‘ci sia altro’ ...).

Data l’esistenza dell’anti-Materia (anti-particelle), provata sperimentalmente e ‘aggiustata’, riguardo all’inversione temporale, dalla celebre ‘correzione di Feynman’, ci si trova costretti ad alcune generalizzazioni inattese: l’espansione spaziale progressiva e senza limiti dell’Universo Fisico implica la possibilità di pressioni negative ( $P < 0$ ) e, come conseguenza della modifica relativistica dell’Equazione di Poisson (da  $\nabla^2 \phi_g = 4\pi G \rho_M$  a  $\nabla^2 \phi_g = 4\pi G(\rho_M + 3P/c^2)$ ) l’esistenza di campi gravitazionali con Energia Potenziale (Interna) di interazione repulsiva ( $F_g > 0 \Leftrightarrow U < 0$ ).

La prima domanda è immediata: quale potrebbe essere la sorgente della repulsione gravitazionale? La risposta corrente più accreditata converge sulla possibile esistenza della Materia Oscura, associata all’Energia Oscura.

Un Gas Ideale relativistico (‘cosmico’) verrebbe alimentato dalla sua stessa Energia Interna. Data l’elevata rarefazione di un tale gas,  $|U|$  tende coincidere con l’Energia Cinetica Totale,  $K$ , del moto libero delle ‘particelle’ cosmiche,

$$|E| = |U| \approx K.$$

Allora, l’equivalenza  $|E| = Mc^2$  corrisponderebbe un meccanismo di conversione Massa-Energia che, avendo luogo all’interno del ‘cono-di-luce’ a due falde ( $\rightarrow v \lesssim 0$ ), consente la stabilità dell’Universo Fisico e la plausibilità di una Termodinamica Cosmica. L’obiezione di una introduzione surrettizia di una sorta di ‘moto perpetuo’ verrebbe meno, per il Principio di Conservazione dell’Energia Totale, elevato a livello assiomatico definitivamente estremo:

$$|U| (\approx K) = |P| V = 2(1/2) M v_{U,rel}^2 = \rho_M V v_{U,rel}^2. \quad (\dagger)$$

Semplificando tra loro la 2<sup>a</sup> e la 4<sup>a</sup> espressione nella catena di uguaglianze ( $\dagger$ ), segue che

$$|P| = \rho_M v_{U,rel}^2. \quad (\ddagger)$$

Nell’Eq. ( $\ddagger$ ),  $v_{U,rel} (\lesssim c)$  costituisce l’analogia della ‘velocità del suono’ classica in regime adiabatico.  $|P|$ , all’interno del cono-di-luce (a due falde), deve obbedire al vincolo simmetrico  $|P| \leq \rho_M c^2$ . Quando  $|P| = \rho_M c^2$ , i.e., quando

$P$  è valutata sulla superficie del cono-di-luce, può avvenire che si generi Materia Oscura associata a Energia Oscura. Insieme con il Principio di Conservazione dell’Energia Totale, discenderebbe, anche, la generalizzazione del Teorema di Noether e, come conclusione, dovrebbe valere l’analogia relativistica dell’Equazione di Boltzmann,

$$|P| V \equiv |U| (\approx K) = N k_{rel} T_C,$$

dove,  $k_{rel} := (\rho_M / (N \langle M \rangle)) k_B$  è l’adattamento della Costante di Boltzmann a  $\langle M \rangle$ , specificata nel Problema 2, mentre  $T_C \approx 2.725 \text{ K} \equiv -270.425 \text{ }^\circ\text{C}$  è la temperatura media del Cosmo. D’altra parte, il raffreddamento inflazionario progressivo del Cosmo osservabile si tradurrebbe in un aumento continuo di Energia Interna Totale. La diminuzione di  $K$  conseguente, allora, verrebbe compensata dalla conversione di Energia (Oscura) in Massa ed Energia Ordinarie, così da mantenere il Cosmo in equilibrio statistico. Coerentemente con il Problema 2, la Massa (Ordinaria) media totale presente nel Cosmo inflazionario va scritta:  $\langle M \rangle_C \equiv N \langle M \rangle = \sum_{j=1}^N \langle M_j \rangle$ . Quindi,

$$|P| V = \frac{\rho_M}{\langle M \rangle} k_B T_C \equiv \frac{\rho_M}{\sum_{j=1}^N \langle M_j \rangle} N k_B T_C. \quad (\text{B})$$

■

## Il legame microscopico tra l'Entropia e la 1<sup>a</sup> Legge della Termodinamica

Se un sistema fisico  $A$  in *equilibrio statistico* subisce una trasformazione infinitesima a causa delle sue interazioni con sistemi fisici confinanti, queste producono variazioni sia nei numeri di occupazione  $n_\nu$  che nei valori  $E_\nu$  dei livelli energetici accessibili di  $A$ .

Dalla seconda delle Eq.i (39), si scrive, per l'*energia interna* di  $A$ ,

$$dU = \sum_\nu E_\nu dn_\nu + \sum_\nu n_\nu dE_\nu \equiv dU(n_\nu, E_\nu). \quad (79)$$

L'uguaglianza differenziale (79) vale *indifferentemente* per le trasformazioni *sia reversibili che irreversibili* (poiché  $U$  è una *funzione di stato*) e per gas *sia ideali che reali*. Pertanto, è sufficiente il riferimento ai soli processi *reversibili*, che, com'è noto, possono simulare perfettamente quelli *irreversibili* che hanno luogo *tra stati terminali di equilibrio*.

Esaminando l'uguaglianza (79), si osserva che somma,  $\sum_\nu E_\nu dn_\nu$  corrisponde alla variazione di energia interna di  $A$  determinata da una redistribuzione delle particelle tra i livelli energetici accessibili, mentre, l'altra somma,  $\sum_\nu n_\nu dE_\nu$ , rappresenta un cambiamento di Energia Interna di  $A$  dovuta a una variazione delle energie dei suoi livelli.

Ora, riguardo alla seconda somma nell'Eq. (79), il passaggio  $\eta_\nu \mapsto n_\nu$  alla notazione statistica nell'Eq. (31) fornisce un'espressione dell'energia di una particella confinata nel livello  $\nu$ -esimo di una 'scatola' cubica *equivalente* avente volume  $V = a^3$ ,

$$E_\nu(a) = \frac{\pi^2 \hbar^2 n_\nu^2}{2ma^2}.$$

Una variazione della lunghezza  $a$  dello spigolo della 'scatola' produce a una variazione del volume di questa. A sua volta, tale variazione corrisponde ai contributi  $dW_\nu$  al lavoro totale  $dW$ , generalmente *non-conservativo* (e.g., di espansione o elettromagnetico), *eseguito dal sistema  $A$  a spese dei livelli energetici  $E_\nu$  della sua propria energia interna  $U$* . Dunque,

$$dW \equiv \sum_\nu dW_\nu \approx -\sum_\nu n_\nu dE_\nu = \frac{\pi^2 \hbar^2}{m} \left( \sum_\nu n_\nu^3 \right) \frac{da}{a^3}. \quad (80)$$

La prima somma nell'equazione (79), corrisponde a una redistribuzione delle particelle, *diversa dalla distribuzione di equilibrio*, tra i livelli energetici accessibili di  $A$ . Essa può essere ascritta a scambi di energia, all'interfaccia tra il sistema e l'Universo Fisico interagente esterno, *incoerenti* con l'ordinamento statistico dei livelli energetici all'equilibrio preesistente; in altri termini, questo *trasferimento di energia incoerente*, che costringe le molecole a 'salti' di livello energetico verso un riequilibrio statistico ( $\Rightarrow dn_\nu \neq 0$ ), trova un'interpretazione macroscopica naturale come la quantità di calore,  $Q$ , *scambiato* (formalmente: *assorbito*) *dal sistema  $A$* . Così,

$$dQ \approx \sum_\nu E_\nu dn_\nu. \quad (81)$$

La combinazione delle Eq.i (80) e (81) nell'Eq. (79) riproduce la *1<sup>a</sup> Legge della Termodinamica* per un sistema fisico *in equilibrio statistico* nella sua formulazione macroscopica, dedotta dalla struttura microscopica del sistema stesso con approssimazione plausibile:

$$dU = dQ - dW. \quad (82)$$

A questo punto, resta da chiarire il *legame microscopico tra Entropia e Calore*.

L'Eq. (75) descrive l'entropia  $S = S(E_\nu, T)$  di un sistema *in equilibrio statistico* alla temperatura

assoluta  $T$ . In una trasformazione infinitesima *irreversibile*, durante la quale, il sistema  $\mathcal{A}$  resti di *composizione uniforme* (i.e.,  $dN = 0$ ), si ha

$$dS = \frac{1}{T} dU - U \frac{dT}{T^2} + k_B N \frac{d\mathcal{Z}}{\mathcal{Z}}. \quad (83)$$

L'espressione appropriata di  $\mathcal{Z}$  è fornita dall'Eq. (45), con  $\beta = (k_B T)^{-1}$ , ovviamente,

$$\mathcal{Z} = \sum_v \gamma_v e^{-E_v/(k_B T)} \equiv \mathcal{Z}(E_v, T), \quad (84.1)$$

riconoscendo la dipendenza di  $\mathcal{Z}$  non solo da  $T$  (i.e., dalla cinetica particellare) ma anche dagli aggiustamenti di energia interna tra i livelli  $E_v$  durante la trasformazione.

Pertanto, la variazione infinitesima associata di  $\mathcal{Z}$  è data da

$$\begin{aligned} d\mathcal{Z} &= \sum_v \gamma_v e^{-E_v/(k_B T)} \left( -\frac{dE_v}{k_B T} \right) + \sum_v \gamma_v e^{-E_v/(k_B T)} \left( -\frac{E_v}{k_B} \right) \left( -\frac{dT}{T^2} \right) \\ &\equiv -\frac{1}{k_B T} \sum_v \gamma_v e^{-E_v/(k_B T)} dE_v + \frac{1}{k_B T^2} \sum_v \gamma_v e^{-E_v/(k_B T)} E_v dT. \end{aligned} \quad (84.2)$$

Con l'Eq. (84.2) e, a momento opportuno, inserendo le espressioni (46) di  $n_v$ , si può 'costruire' il terzo addendo nell'Eq. (83), *per gas sia in regime ideale che reali*,

$$\begin{aligned} k_B N \frac{d\mathcal{Z}}{\mathcal{Z}} &\equiv -\frac{1}{T} \sum_v \frac{N}{\mathcal{Z}} \gamma_v e^{-E_v/(k_B T)} dE_v + \frac{1}{T^2} \sum_v \frac{N}{\mathcal{Z}} \gamma_v e^{-E_v/(k_B T)} E_v dT \\ &\equiv -\frac{1}{T} \sum_v n_v dE_v + \frac{1}{T^2} (\sum_v n_v E_v) dT \\ &\equiv \frac{1}{T} dW + \frac{U}{T^2} dT \end{aligned} \quad (85)$$

attraverso le Eq.i (80) e la seconda delle (39). Sostituendo il risultato (85) nell'Eq. (83), si ottiene

$$dS = \frac{dU}{T} - \cancel{\frac{U}{T^2} dT} + \frac{dW}{T} + \cancel{\frac{U}{T^2} dT} = \frac{1}{T} (dU + dW),$$

e ricordando l'espressione fondamentale (82) della *1<sup>a</sup> Legge della Termodinamica*, si arriva a

$$dS = \frac{dQ}{T}. \quad (86)$$

Va tenuto presente che l'Eq. (86) – di importanza fondamentale – è stata ricavata dalla *funzione di partizione*  $\mathcal{Z} \equiv \mathcal{Z}(E_v, T)$  di *equilibrio statistico* e, quindi, vale *solo* per processi (infinitesimi) *quasi-statici*, dove la *1<sup>a</sup> Legge della Termodinamica* assume la forma differenziale di *Kelvin*

$$dU = TdS - dW. \quad (87)$$

L'Eq. (87), nella quale, l'Entropia è esprimibile con l'Eq. (76) di *Sackur-Tetrode* nel caso del Gas Ideale, consente immediatamente di connettere la struttura statistica microscopica agli altri cinque *potenziali termodinamici* (macroscopici) fondamentali.

Ad esempio, per un sistema in *regime idrostatico puro* ( $dW \equiv pdV$ ) e di *composizione uniforme* ( $dN = 0$ ) che subisce un processo infinitesimo *reversibile*, le rappresentazioni *macroscopiche* dei potenziali termodinamici classici si connettono a quelle *microscopico-statistiche* (81), (80) e (86) attraverso le relazioni generali note (<sup>†</sup>):

per l'Entalpia, definita da  $H := U + pV$ ,

$$dH = TdS + Vdp; \quad (87.1)$$

per la Funzione di Helmholtz (energia interna libera), definita da  $F := U - TS$ ,

$$dF = -SdT - pdV; \quad (87.2)$$

per la Funzione di Gibbs (entalpia libera), definita da  $G := H - TS \equiv U + pV - TS$ ,

$$dG = -SdT + Vdp; \quad (87.3)$$

per la Funzione di Massieu, definita da  $F_M := -\frac{U}{T} + S \equiv -\frac{F}{T}$ ,

$$dF_M = \frac{U}{T^2}dT + \frac{p}{T}dV; \quad (87.4)$$

per la Funzione di Planck, definita da  $F_P := -\frac{H}{T} + S \equiv -\frac{G}{T} \equiv -\frac{U}{T} - \frac{pV}{T} + S$ ,

$$dF_P = \frac{H}{T^2}dT - \frac{V}{T}dp. \quad (87.5)$$

La variabile macroscopica intensiva *pressione* è ricavabile dall'equazione di stato fondamentale del Gas Ideale – ovunque sottinteso in questa discussione – che ne fornisce la dipendenza *lineare media* microscopica da  $T$  e da  $V$ :

$$p = Nk_B T/V = p(T, V). \quad (87.6)$$

Un'espressione microscopica *finita* per l'Entropia è data dall'Eq. (76), di *Sackur-Tetrode*. Circa la sua rappresentazione equivalente in termini di  $T$  e di  $p$ , si trova prontamente che

$$S \equiv S(T, p) \sim \frac{1}{2}Nk_B \left( 5 + 3 \ln \left( \frac{m(k_B T)^{5/3}}{2\pi\hbar^2 p^{2/3}} \right) \right). \quad (87.7)$$

■

(†) Una discussione di alcuni metodi tipici nel regime macroscopico del *Gas Ideale*, soprattutto, in connessione con l'Entropia, è presentata nel phys-notebook: Il Modello Macroscopico del Gas Ideale.

## Il problema del segno della Temperatura Assoluta

Si supponga che un sistema di particelle simili evolva attraverso una trasformazione *reversibile* infinitesima, rigorosamente *isocora*:  $dV \equiv 0$ . Allora, la variazione totale della sua *energia interna* è ascrivibile unicamente a *scambi di calore* con l'Universo Fisico confinante, i.e., dall'Eq. (87),

$$dU|_V = TdS|_V (\equiv \bar{d}Q|_V). \quad (88)$$

Quindi, per le Eq.i (71) e (38), derivando l'Eq. (88) parzialmente vs.  $U$ , si ottiene

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U} \Big|_V = k_B \frac{\partial}{\partial U} \ln \Omega_{MB} \Big|_V \equiv k_B \frac{\partial}{\partial U} \ln \left( \prod_v (\gamma_v^{n_v} / n_v!) \right) \Big|_V. \quad (89)$$

Si può analizzare la variazione di  $\Omega_{MB}$  ( $\gg 1$ ) vs.  $U$  – e, quindi, di  $\ln \Omega_{MB}$  – in un processo *puramente termico* nel modo qualitativo seguente:

se  $dV \equiv 0$ , allora, il sistema di particelle resta confinato in una ‘scatola’ di volume *costante*, non potendo aver luogo alcun lavoro di espansione nè di contrazione. In tal modo, i livelli energetici  $E_v$  *ancora* accessibili (i.e., non occupati completamente) restano invariati durante il processo, come pure le loro *probabilità intrinseche di occupazione*  $\gamma_v$  *per particella*.

Si assuma che, per un'energia interna totale  $U$  del sistema assegnata, i numeri della partizione siano, all'equilibrio iniziale,  $n_1, n_2, n_3, \dots$ , con  $n_1 > n_2 > n_3 > \dots$  (si noti come, all'equilibrio, i livelli energetici più bassi siano quelli *maggiormente popolati*).

Se  $U$  aumenta *reversibilmente* a causa di un assorbimento (infinitesimo) di calore sufficiente a spostare una particella, e.g., dal livello  $E_v$  al livello superiore  $E_{v+2}$  senza alterare, come si è detto, le probabilità intrinseche  $\gamma_v$ , allora, essendo *la probabilità di M-B* della nuova partizione

$$\tilde{\Omega}_{MB} = \frac{\gamma_1^{n_1} \gamma_2^{n_2} \dots \gamma_v^{n_v} \gamma_{v+1}^{n_{v+1}} \gamma_{v+2}^{n_{v+2}} \dots}{n_1! n_2! \dots n_{v-1}! (n_v - 1)! n_{v+1}! (n_{v+2} + 1)! n_{v+3}! n_{v+4}! \dots}, \quad (90)$$

si calcola immediatamente il rapporto

$$\frac{\tilde{\Omega}_{MB}}{\Omega_{MB}} = \frac{n_v}{n_{v+2} + 1} > 1.$$

Poiché  $n_v - n_{v+2} \geq 2$  (in generale, è  $n_v - n_{v+2} \gg 2$ ), si ha, i.e.,  $\ln(\tilde{\Omega}_{MB}/\Omega_{MB}) > 0$ . Pertanto, si può concludere che, *in assenza di espansione/contrazione* del sistema ( $\Rightarrow dV = 0$ ),  $S$  è una funzione (generalmente) *crescente* di  $U$  attraverso la crescita di  $\Omega_{MB}$ . Dunque, la positività di  $\partial S/\partial U|_V$  implica quella di  $T$ . Ciò giustifica il carattere *assoluto* (meglio: intrinsecamente  $> 0$ ) di  $T$ . Nei sistemi termodinamici ordinari, *tutti dotati di un numero infinito di livelli energetici virtualmente accessibili*, è altamente improbabile che abbiano luogo processi per i quali sia  $T < 0$ : il popolamento progressivo dei livelli superiori implica, inesorabilmente, un *aumento* di  $T$  !

D'altra parte, in circostanze estreme, può avvenire che la probabilità di partizione  $\Omega_{MB}$  non cambi o che, anzi, diminuisca mentre  $U$  aumenta. Questo è il caso di particelle di un sistema con un numero *finito* di stati accessibili, per certi intervalli di valori di  $U$  aventi larghezze specifiche. Con tali energie, *possono* instaurarsi regimi corrispondenti a  $T < 0$ . Un esempio interessante è proposto all'analisi critica dal seguente

**Problema 3:** Un modello per il Confinamento Stocastico

Sia  $N (\gg 1)$  il numero totale di particelle libere simili, di spin  $1/2$ , costituenti un gas molto diluito ( $\sim$  ideale) in un volume iniziale  $V_0$ . *Demagnetizzando adiabaticamente* il gas, ciascuna particella può accedere *solo* a due livelli *simmetrici* di energia magnetica,  $\pm E_0 (= \mp \mu_s B)$ , essendole inibita qualsiasi interazione traslazionale o rotazionale.

Se  $U$  indica l'energia interna *totale* del sistema, osservato che  $-NE_0 \leq U \leq NE_0$ , si determinino, in regime *isocoro* e a *composizione costante*,

3.1 un'espressione dell'Entropia  $S$  del sistema magnetico;

3.2 un'espressione della Temperatura  $T$  del sistema, verificando che  $T \geq 0$  per  $U \leq 0$ .

**Soluzione**

Sia  $n_+$  il numero di dipoli magnetici *anti-paralleli* al campo  $B$  e  $n_-$  quello di dipoli *paralleli* al campo  $B$ , allora,

$$\begin{cases} U = (n_+ - n_-) E_0 \\ n_+ + n_- = N \end{cases}.$$

Risolviendo vs. le *variabili*  $n_+$  e  $n_-$ , si ottengono

$$n_+ = (1/2)(N + U/E_0), \quad (91.1)$$

$$n_- = (1/2)(N - U/E_0). \quad (91.1)$$

3.1 Data la loro *simmetria*, è da attendersi che, vs. l'espressione asintotica generale (73), gli unici due macro-stati del sistema collettivo gassoso,  $\sigma_+$  e  $\sigma_-$ , abbiano la *stessa* probabilità intrinseca di accesso:  $\gamma_+ = \gamma_- = 1$ . Quindi,

$$\begin{aligned} S &\equiv k_B \ln \Omega_{MB} \sim k_B (N - \sum_{v=+,-} n_v \ln n_v) \equiv \downarrow \\ &\equiv k_B (N - n_+ \ln n_+ - n_- \ln n_-). \end{aligned}$$

Introducendo le espressioni (91.1) e (91.2) per  $n_+$  e  $n_-$ , risulta

$$\begin{aligned} S &\sim k_B (N - (1/2)(N + U/E_0) \ln((1/2)(N + U/E_0)) - (1/2)(N - U/E_0) \ln((1/2)(N - U/E_0))) \\ &= k_B (N + (1/2)(N + U/E_0) \ln 2 - (1/2)(N + U/E_0) \ln(N + U/E_0) + \downarrow \\ &\quad + (1/2)(N - U/E_0) \ln 2 - (1/2)(N - U/E_0) \ln(N - U/E_0)) \\ &= k_B ((1 + \ln 2)N - (1/2)((N + U/E_0) \ln(N + U/E_0) + (N - U/E_0) \ln(N - U/E_0))); \end{aligned} \quad (92)$$

3.2 la risposta al quesito precedente indica  $U$  e  $N$  come 'coordinate' termodinamiche che determinano l'Entropia del sistema gassoso magnetico. A queste, si può aggiungere la coordinata *esterna* (i.e., indipendente e misurabile macroscopicamente)  $V$ , di volume del sistema. Quindi, in regime di equilibrio statistico, si ha  $S \equiv S(U, V, N)$  (almeno), così che vale il differenziale esatto di stato

$$dS = \frac{\partial S}{\partial U} dU + \frac{\partial S}{\partial V} dV + \frac{\partial S}{\partial N} dN.$$

Mantenendo il sistema a volume e a composizione *costanti* ( $dV = 0 \wedge dN = 0$ ), segue, dalla 1ª Legge della Termodinamica, espressa nella forma differenziale di Kelvin (i.e., con  $dQ \equiv T dS$ ), che (cf/c Eq. (89))

$$\left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_{N,V} \equiv \frac{dS}{dU} = \frac{1}{T}. \quad (93)$$

Eseguendo la derivazione vs.  $U$  dell'espressione (92) di  $S$ , l'Eq. (93) prende la forma specifica

$$\frac{1}{T} = \frac{k_B}{2E_0} \ln \frac{N - U/E_0}{N + U/E_0}$$

e, pertanto,

$$T = \frac{2E_0}{k_B \ln \frac{N - U/E_0}{N + U/E_0}}. \quad (94)$$

Dall'Eq. (94), è immediato osservare che, essendo  $E_0 > 0$ , si ha che  $T \geq 0$  per  $U \leq 0$ , rispettivamente!

Un grafico qualitativo della funzione  $T: U \mapsto T(U)$ , Eq. (94), in scala arbitraria, è mostrato nella Fig. 6.

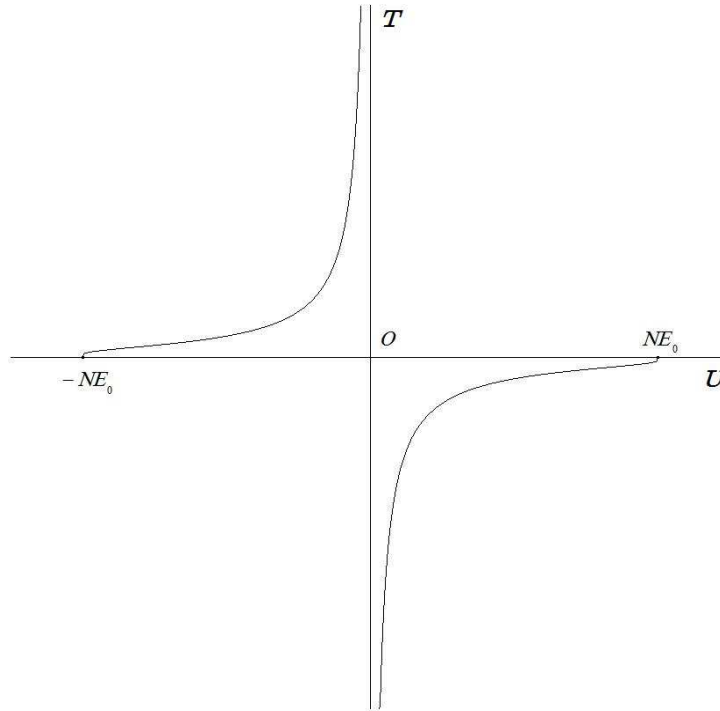


Fig. 6

Esso suggerisce la *possibilità* che un sistema macroscopico, dotato *solo* di un numero *finito* di stati microscopici collettivi *equiprobabili*, raggiunga l'*ordinamento maggiore* ( $T \rightarrow 0$  K) in *più di una* redistribuzione della propria energia interna ( $U \rightarrow \pm NE_0$ ). Questa eventualità implica che la temperatura subisca 'salti' sia di *ampiezza infinita* sia di *segno*, passando attraverso configurazioni di *disordine massimo* del sistema ( $U \rightarrow 0^\mp \Rightarrow T \rightarrow \pm\infty$  K). In altre parole, affinché si abbia  $T < 0$ , un *aumento* di  $U$  deve essere accompagnato da una *diminuzione* di  $S$ . Ovviamente – va ribadito – questo *non può* accadere se un sistema dispone di un numero *infinito* di livelli energetici virtualmente accessibili. Inoltre, il grafico risulta consistente con l'*irraggiungibilità* di  $T = 0$  K mediante una sequenza *finita* di trasformazioni termodinamiche. Questo costituisce l'asserto del **Teorema di Nernst** (o **3<sup>a</sup> Legge della Termodinamica**).

### Osservazione

Nel caso del sistema magnetico discusso, si parla di *temperatura di spin*, dipendendo  $T$  da processi di riordinamento collettivo degli spin dei dipoli vs. la direzione del campo esterno di induzione magnetica  $\mathbf{B}$  applicato. Si può ritenere, verosimilmente, che tale *inversione di popolazione* degli stati accessibili corrisponda al *raffreddamento stocastico* di elettroni o di protoni liberi, immersi in un campo di induzione magnetica, a causa della dominanza dell'interazione collettiva di *spin*. A tale proposito, si veda l'esperimento – decisivo per il conferimento del Premio Nobel – di rivelazione dei bosoni mediatori elettro-deboli  $W^\pm$  e  $Z^0$ , condotto dal team RUBBIA, C. - VAN DER MEER, S. al proto-sincrotrone del CERN (gennaio 1983); né va dimenticata la serie di esperimenti straordinari di POUND, R. V., PURCELL, E. M., e RAMSEY, N. F., che, per primi (1951) raggiunsero le condizioni per la generazione di *temperature negative* in un sotto-sistema nucleare di un cristallo puro di ioni di LiF, con tecniche di NMR [9] (v. anche [5], p. 147, DIVERTISSEMENT 6).

□



In modo equivalente, la funzione *inversa* della funzione *dispari* (94), i.e.,

$$U: T \mapsto -NE_0 \tanh(E_0 / (k_B T)) \quad (95)$$

(cf/c **Esempio 3**, P.18), rappresentata dal grafico nella Fig. 7,

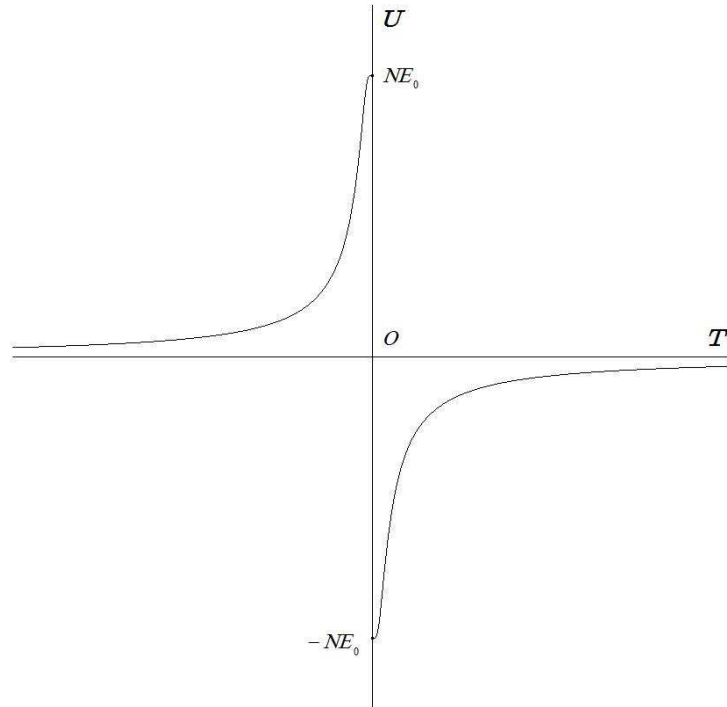


Fig. 7

conduce alle stesse considerazioni precedenti riguardo sia al segno della temperatura assoluta vs. quello dell'energia interna sia all'*ordine\disordine* ( $dS = dU/T|_{V,N}$ ) in un sistema macroscopico accessibile, microscopicamente, solo per un numero *finito* di livelli energetici.

■

## Modelli elementari di fenomeni di trasporto nel Gas Ideale

### A – Un modello microscopico del Cammino Libero Medio

Il modello di un sistema gassoso diluito di particelle libere (non-interagenti) e rigorosamente *puntiformi* porta in sé una forzatura: le particelle si muoverebbero senza quasi mai collidere tra loro. Invece, il moto microscopico dipende anche dalle *dimensioni* caratteristiche delle particelle, influenzando la probabilità di collisione *casuale* tra esse anche in regime stazionario collettivo. In tal senso, un gas di costituenti elementari puntiformi andrebbe inteso, più propriamente, come un ‘ensemble’ di CM *pesanti*, in moto relativo tra loro.

Il *cammino libero medio*  $\lambda$  di una particella è la distanza rettilinea *media* che essa percorre tra due collisioni consecutive con altre particelle. In prima approssimazione, si assuma che le particelle siano ‘sfere rigide’ (*hard spheres*) simili, aventi *diametro* caratteristico  $d (\equiv 2r)$ . Una quantità connessa strettamente è il *tempo libero medio* (tra collisioni *elastiche* consecutive),  $\tau$ . Se  $v_0$  è la (norma della) *velocità più probabile* delle particelle vs. il CM del gas (v. Eq. (68)), si ha che

$$\lambda = v_0 \tau. \quad (96)$$

Ora, si supponga che due particelle *simili*, 1 e 2, si avvicinino l’una all’altra con velocità relativa  $v_{1,2} \equiv v_1 - v_2$ . Una *sfera d’azione* di raggio  $d$  può essere associata a ciascuna di esse (Fig. 8).

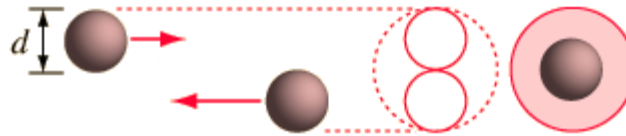


Fig. 8

Nel moto attraverso il volume del gas, una particella proietta la sua sfera d’azione come un ‘alone’ circolare di area  $\sigma = \pi d^2 (\equiv 4\pi r^2)$ , detta *sezione d’urto microscopica di diffusione* (o *area di collisione efficace*). Se il *centro* di un’altra particella entra in tale zona, allora, c’è collisione.

Considerata una particella-campione in moto attraverso un insieme di particelle, sia  $\langle v_r \rangle$  il valore medio (della norma) della sua velocità *relativa* con le altre particelle e sia  $n_V \equiv N/V$  il *numero di particelle per unità di volume* (concentrazione). Il *numero medio di collisioni* di una particella in un tempo  $\Delta t$  è uguale al volume cilindrico ‘scavato’ dalla sua sfera d’azione moltiplicato per  $n_V$ ,

$$(\sigma \langle v_r \rangle \Delta t) n_V. \quad (97)$$

A ogni collisione, avviene un cambiamento di direzione del moto della particella-campione. Il suo ‘volume cilindrico’ è, in realtà, una sequenza spezzata di segmenti cilindrici brevi.

Tale schema va esteso a tutte le particelle: dalla definizione di *tempo libero medio*  $\tau$ , il numero di collisioni durante  $\Delta t$  può essere scritto, quindi, anche nella forma

$$\Delta t / \tau, \quad (98)$$

i.e., come la *frequenza* (media) delle collisioni durante  $\Delta t$ . Uguagliando le espressioni (97) e (98) e risolvendo vs.  $\tau$ , si trova

$$\tau = \frac{1}{\sigma \langle v_r \rangle n_V}. \quad (99)$$

Sostituendo, poi, l'espressione (99) nell'Eq. (96), risulta

$$\lambda = \frac{v_0}{\sigma \langle v_r \rangle n_V} . \quad (100)$$

Nell'Eq. (100), è necessario determinare il rapporto  $v_0/\langle v_r \rangle$ . Benché il calcolo rigoroso richieda un'analisi statistica delicata, si può aggirare (in parte) l'ostacolo con un ragionamento 'plausibile'. Si considerino due particelle, le cui velocità vs. il CM del gas sono  $v_1$  e  $v_2$ . Nell'analisi della loro collisione, interviene la loro *velocità relativa*,  $v_{1,2}$ . Il quadrato della norma di questa è

$$\|v_{1,2}\|^2 \equiv v_{1,2}^2 = (v_1 - v_2) \cdot (v_1 - v_2) = v_1^2 + v_2^2 - 2v_1 \cdot v_2 . \quad (101)$$

Per il Gas Ideale che si trovi all'equilibrio statistico, le direzioni delle velocità delle sue particelle sono distribuite in modo *casuale, massimizzato* nel senso dell'Entropia. Tra l'altro, *soltanto* questa condizione consente la definizione corretta della Temperatura Assoluta del gas! In altre parole, le quantità vettoriali  $v_1$  e  $v_2$  sono totalmente *non-correlate* tra loro. L'*assenza di correlazione* tra grandezze vettoriali ha una rappresentazione geometrica nella loro *ortogonalità reciproca media* (i.e., nessuna grandezza si 'proietta', *in media*, sull'altra):  $v_1 \cdot v_2 \equiv 0$  (cf/c Problema 4). Inoltre, poiché le particelle del Gas Ideale all'equilibrio statistico manifestano lo *stesso* comportamento dinamico medio, allora, si ha, *in media*, che  $v_1^2 \equiv v_2^2 = v_0^2$ .

Generalizzando l'Eq. (101), risulta  $\langle v_r^2 \rangle \equiv 2v_0^2$  e, quindi,  $\langle v_r^2 \rangle^{1/2} = 2^{1/2} \langle v_0^2 \rangle^{1/2}$ . Da questo, segue l'ipotesi 'plausibile' – ben supportata sperimentalmente! – che lo stesso rapporto valga *anche* tra  $v_0$  e  $\langle v_r \rangle$ . Quindi, l'Eq. (100) diventa, nelle espressioni alternative possibili per il Gas Ideale,

$$\lambda \approx \frac{1}{2^{1/2} \sigma n_V} \equiv \frac{V}{2^{5/2} \pi r^2 N} \equiv \frac{k_B T}{2^{1/2} \pi d^2 p} \equiv \frac{RT}{2^{1/2} \pi d^2 N_A p} , \quad (102)$$

essendo  $r = d/2$ . Infine, il *numero di molecole per unità di volume* nel Gas Ideale può essere determinato con una qualsiasi delle forme equivalenti *macroscopiche* seguenti:

$$n_V \equiv \frac{N}{V} \equiv \frac{n N_A}{V} \equiv \frac{N_A p}{RT} \equiv \frac{p}{k_B T} . \quad (103)$$

#### Osservazione

Il modello sviluppato si basa sull'assunzione che le particelle collidano come 'sfere rigide' ideali. Comunque, le forze interattive non si annullano drasticamente per una qualche distanza di 'cut-off'  $d$  tra i centri delle particelle. Nel caso del Gas Ideale *molecolare*, con velocità relative (vs. il CM del gas) *basse* tra le molecole, il valore *efficace* di  $d$  tende ad essere *maggiore* che ad *alte* velocità relative perché il tempo di interazione più lungo consente un contributo maggiore della 'coda' (debole) dell'Energia Potenziale (Fig. 9). Pertanto, ci si aspetta che  $\lambda$  mostri un *aumento* lieve con la temperatura. Infatti, si trova che i valori di  $\lambda$  per i gas nobili aumentano proporzionalmente come  $\sim T^{1/6}$ .

#### Problema 4

Un Gas Ideale si trova alla temperatura iniziale  $T$ . Un termometro viene introdotto nel gas e spostato con velocità costante  $v_0 \hat{z}$  vs. un sistema di riferimento inerziale arbitrario  $X \times Y \times Z$ .

Quale misura della temperatura viene fornita dal termometro? È corretta tale misura? Si giustifichi la risposta.

**Soluzione**

Rispetto al termometro mobile, una particella del gas ha componenti scalari  $v_x, v_y, v_z - v_0$ . La velocità quadratica media  $v'_{qm}$  delle particelle *relativa al termometro* è data, quindi, da

$$\begin{aligned} (v'_{qm})^2 &= \langle v_x^2 + v_y^2 + (v_z - v_0)^2 \rangle \equiv \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle (v_z - v_0)^2 \rangle \\ &= \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + (\langle v_z^2 \rangle - 2 \langle v_z \rangle v_0 + v_0^2) \\ &= \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle + v_0^2, \end{aligned}$$

dove, il fatto che sia  $\langle v_z \rangle \equiv 0$  dipende dall'eventualità *equi-probabile* che le particelle nel gas possano muoversi nei versi  $\pm \hat{z}$ , essendo  $v_z \geq 0$ .

Pertanto, il termometro farà corrispondere  $v'_{qm}$  alla temperatura assoluta  $T'$  attraverso la relazione

$$\begin{aligned} (1/2)m(v'_{qm})^2 &= (3/2)k_B T' \\ &= (1/2)m(v_{qm})^2 + (1/2)mv_0^2 \equiv (3/2)k_B T + (1/2)mv_0^2. \end{aligned}$$

Risolvendo vs.  $T'$ , si ottiene

$$T' = T + \frac{mv_0^2}{3k_B}.$$

La misura  $T'$  fornita dal termometro è *statisticamente inammissibile* poiché essa implica che il gas possiede un'energia cinetica media *parzialmente ordinata* per molecola – *ordinata* della quantità *costante*  $(1/2)mv_0^2$  – e non *totalmente disordinata*, come richiesto per la determinazione *corretta* della Temperatura Assoluta. ■

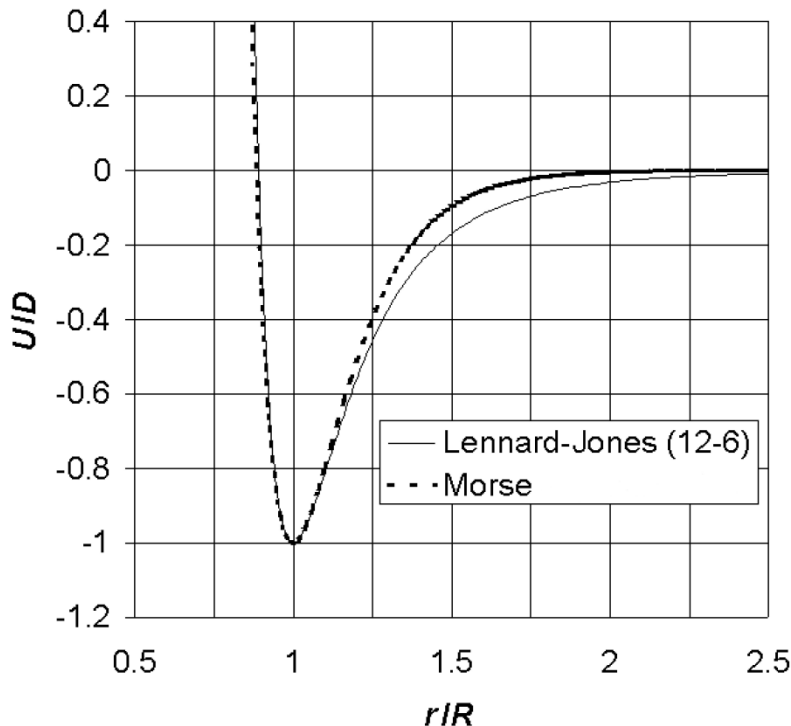


Fig. 9 – Dipendenza dell’Energia Potenziale intermolecolare dalla distanza (Lennard-Jones vs. Morse)

**Problema 5**

Qual è il *cammino libero medio* di una molecola di  $N_2$  in aria, in regime di STP (standard NIST)?

Si dia una stima della sua frequenza di collisione (i.e., il numero di collisioni per unità di tempo) in regime di STP.

### Soluzione

Il regime STP (Standard Temperature and Pressure) è quello corrispondente a  $T = 273.15 \text{ K}$  e  $p = 1.01325 \cdot 10^5 \text{ Pa}$  (standard NIST). In tale regime, qualsiasi gas puro o miscelazione gassosa è un Gas Ideale e, pertanto, ha lo stesso numero di molecole per unità di volume (o concentrazione microscopica, Eq. (61.4)):

$$n_V \equiv \frac{N}{V} = \frac{p}{k_B T} \mapsto n_L := \frac{1.01325 \cdot 10^5 \text{ Pa}}{(1.3806488 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1})(273.15 \text{ K})} \approx 2.687 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}, \quad (104)$$

Dividendo  $n_L$ , noto come il **Numero di LOCHSCHMIDT** (JOHANN JOSEPH, 1821-1895), per il *Numero di Avogadro*, si determina il numero di moli per  $\text{m}^3$  quando il Gas Ideale si trova in regime di STP:

$$n_L / N_A \approx 44.62 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}.$$

Poiché il raggio della molecola di  $\text{N}_2$  è  $r_{\text{N}_2} \approx 1.5 \cdot 10^{-10} \text{ m} \equiv 1.5 \text{ \AA}$ , si scrive, dall'Eq. (102),

$$\lambda_{\text{STP}} = \frac{1}{2^{5/2} \pi r_{\text{N}_2}^2 n_L} \approx \frac{1}{2^{5/2} \pi (1.5 \cdot 10^{-10} \text{ m})^2 (2.687 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3})} \approx 9.307 \cdot 10^{-8} \text{ m}.$$

La massa molecolare del  $\text{N}_2$  è  $\mu_{\text{N}_2} \approx 28.01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \equiv 28.01 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Quindi, la massa di una molecola di  $\text{N}_2$  vale

$$m_{\text{N}_2} = \frac{\mu_{\text{N}_2}}{N_A} \approx \frac{28.01 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}{6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}} \approx 4.652 \cdot 10^{-26} \text{ kg}.$$

L'Eq. (69) fornisce l'espressione del valore medio  $\langle v \rangle$  della velocità di una molecola di  $\text{N}_2$  in regime STP:

$$\langle v \rangle_{\text{STP}} = 2 \left( \frac{2k_B T}{\pi m_{\text{N}_2}} \right)^{1/2} \approx 2 \left( \frac{2(1.3806488 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1})(273.15 \text{ K})}{\pi (4.652 \cdot 10^{-26} \text{ kg})} \right)^{1/2} \approx 454.4 \text{ m/s}.$$

Infine, il rapporto  $(\langle v \rangle / \lambda)_{\text{STP}}$  fornisce una stima della *frequenza di collisione* per l' $\text{N}_2$  in regime STP:

$$\left( \frac{\langle v \rangle}{\lambda} \right)_{\text{STP}} \approx \frac{454.4 \text{ m/s}}{9.307 \cdot 10^{-8} \text{ m}} \approx 4.882 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1},$$

i.e., circa 5 miliardi di collisioni al secondo! ■

### Problema 6

Se la massa totale  $M$  di un Gas Ideale corrisponde a  $n$  moli di  $N$  particelle simili non-interagenti, ciascuna di massa  $m$  e di massa molecolare  $\mu := m/N_A$  (in g/mol), si esprima la densità  $\rho$  del gas e, da questa, la pressione  $p$  alla temperatura  $T$ .

### Soluzione

$$\rho = \frac{M}{V} = n_V m = \frac{N}{V} \cdot \frac{\mu}{N_A} \equiv \frac{(N/N_A)\mu}{V} = \frac{\mu}{\mu RT/p} = \frac{\mu p}{RT} \equiv \frac{\mu p}{N_A k_B T}.$$

L'Eq. (122) mostrerà come, in regime di Gas Ideale, questo risultato equivalga al rapporto  $\eta/D$  tra il coefficiente di viscosità e quello di auto-diffusione.

Quindi, in dipendenza di  $\rho$ ,  $\mu$  e  $T$ , si ottiene

$$p = R \frac{\rho T}{\mu} \equiv N_A k_B \frac{\rho T}{\mu} \equiv p(\rho, \mu, T). \quad \blacksquare$$

Il concetto di *cammino libero medio* può essere apprezzato meglio ponendolo in relazione con la probabilità  $\Omega: x \mapsto \Omega(x)$  che una particella percorra una distanza  $x$  *senza* subire collisioni. La probabilità che una particella collida con un'altra particella percorrendo una distanza  $dx$  è  $dx/\lambda$ . Da ciò segue che la probabilità che *non* si verifichino collisioni in  $dx$  è

$$1 - \frac{dx}{\lambda} .$$

La probabilità di sopravvivere *senza subire* collisioni in una distanza  $x + dx$  risulta, pertanto,

$$\Omega(x + dx) = \left(1 - \frac{dx}{\lambda}\right) \Omega(x) . \tag{105.1}$$

Questa corrisponde alla probabilità di percorrere una distanza  $x$  moltiplicata per la probabilità di percorrere una distanza  $dx$  ulteriore, entrambe *senza* che la particella subisca collisioni.

Espandendo  $\Omega(x + dx)$  in serie di Taylor in un intorno di  $x$ , si scrive

$$\Omega(x + dx) = \Omega(x) + \frac{d\Omega}{dx} dx + o(1) . \tag{105.2}$$

Uguagliando le espressioni nei membri destri delle Eq.i (105.1) e (105.2), si trova, *approssimando* al 1° ordine,

$$\Omega(x) + \frac{d\Omega}{dx} dx = \left(1 - \frac{dx}{\lambda}\right) \Omega(x) ,$$

da cui, separando le variabili e semplificando, segue

$$\frac{d\Omega}{\Omega} = -\frac{dx}{\lambda} . \tag{106}$$

L'Eq. differenziale (106) va integrata tra 0 e  $x$ , con la *condizione iniziale* evidente  $\Omega(0) = 1$ . La soluzione particolare corrispondente è

$$\Omega(x) = e^{-x/\lambda} . \tag{107}$$

Dall'Eq. (107), si trova che la probabilità che una particella percorra una distanza  $x = 5\lambda$  senza subire collisioni è  $\sim 0.0067 \equiv 0.67\%$  mentre la probabilità di *nessun-evento* di collisione vs. la distanza  $x = \lambda/5$  è  $\sim 0.8187 \approx 82\%$ .

■

**B – Un modello microscopico della Viscosità**

In Fluidodinamica, il concetto di *viscosità macroscopica* viene introdotto come una misura media dello *sforzo di taglio* (o *tensione longitudinale*),  $s_{\parallel}$ , tra strati contigui di fluido.

Si consideri lo spostamento di un fluido in direzione parallela all’asse  $X$  con velocità  $u$ , la cui intensità dipenda, in modo specificato, dalla coordinata  $y$ , e.g., tale che sia  $u \equiv u_x(y)\hat{x}$ . Nello scorrimento *reciproco* tra gli strati del fluido in movimento, si esercitano sforzi di taglio tra i piani che separano strati adiacenti (Fig. 10).

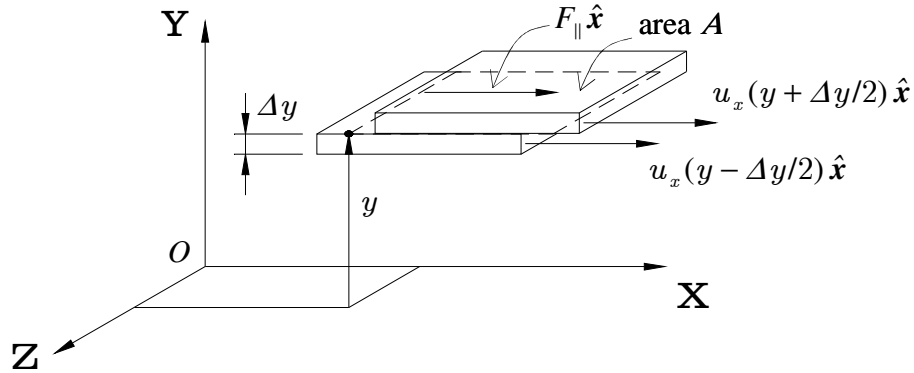


Fig. 10 – Scorrimento viscoso tra strati contigui di fluido

□

Nella Fig. 10, due strati di fluido si muovono con velocità differenti nel verso  $\hat{x}$ . Lo strato più veloce, al di sopra del livello  $y$  di riferimento, esercita una *forza* di taglio  $F_{\parallel}$  parallela alla superficie sottostante di area  $A$ , dando luogo a uno *sforzo* di taglio  $s_{\parallel}$ .

□

Il *coefficiente di viscosità*  $\eta$  è definito dal rapporto tra lo sforzo di taglio  $s_{\parallel}$  e la *deformazione di taglio* (*shear strain* o *gradiente di velocità*),  $\partial u_x(y)/\partial y$ , interna alla corrente di fluido. Quindi, la *definizione* di  $s_{\parallel}$  è esprimibile nelle forme alternative

$$s_{\parallel} := \frac{F_{\parallel}}{A} \equiv \eta \frac{\partial u_x(y)}{\partial y} . \tag{108}$$

Quando si affronta la descrizione *microscopica* della viscosità in un fluido di densità moderata, bisogna tener presente la distinzione tra la velocità – relativamente *moderata* – di scorrimento del fluido (i.e.,  $u_x$ ) e la velocità termica *media* – molto *maggiore* – delle particelle (i.e.,  $\langle v \rangle$ ).

Si consideri un campione di fluido costituito da  $n_v$  particelle *simili e indipendenti* di massa  $m$  per *unità di volume*, con una velocità termica media  $\langle v \rangle$ . Il moto totalmente casuale delle particelle presenti nel volume  $V \equiv A\langle v \rangle \Delta t$  implica l’*equi-probabilità*,  $1/6$ , delle *componenti* delle loro velocità traslazionali vs. qualsiasi sistema di riferimento inerziale  $X \times Y \times Z$  assegnato. Così, e.g., a ogni istante, attraverso la sezione ortogonale di area  $A$  di una colonna di fluido (Fig. 11),  $1/6$  delle particelle si muove nel verso  $\hat{y}$  mentre altrettante si muovono nel verso  $-\hat{y}$ . I due strati di fluido di spessore  $\langle v \rangle \Delta t$  nella Fig. 11 corrispondono a quelli nella Fig. 10;  $\Delta t$  rappresenta il tempo di transito di ciascuno strato nella direzione  $Y$ .

Le particelle che arrivano al livello  $y$  da livelli superiori hanno subito, in media, le collisioni *più recenti* al livello  $y + \lambda$ . Allora, se  $|\Delta y| \equiv \lambda$  è un tratto *privo* di collisioni, si può presumere che queste particelle condividano la velocità di flusso (*di deriva*)  $u_x(y + \lambda)$  acquisita al livello  $y + \lambda$

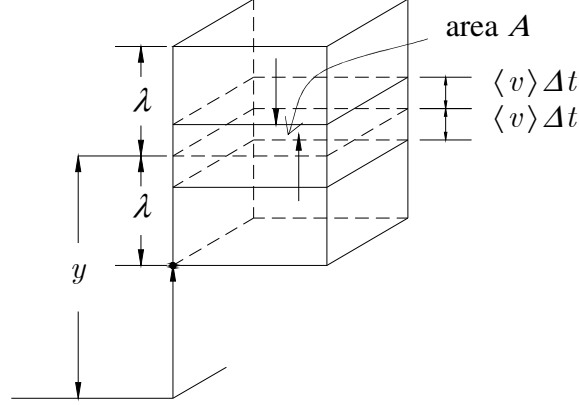


Fig. 11 – Moto termico nella direzione  $Y$

Così, si può concludere che le particelle trasferiscono *collettivamente* al livello  $y$ , *più in basso*, una quantità di momento lineare  $\Delta p_x^+$  *parallela all'asse X*, data da

$$\Delta p_x^+ = \frac{1}{6} n_V (A \langle v \rangle \Delta t) m u_x(y + \lambda). \quad (109.1)$$

Analogamente, la quantità di momento lineare, *parallela all'asse X*, trasferita *collettivamente* al livello  $y$  da particelle *ascendenti* si scrive

$$\Delta p_x^- = \frac{1}{6} n_V (A \langle v \rangle \Delta t) m u_x(y - \lambda). \quad (109.2)$$

Dalle Eq.i (109.1) e (109.2) precedenti, si costruisce il rapporto

$$\frac{\Delta p_x^+ - \Delta p_x^-}{A \Delta t} = \frac{1}{6} n_V \langle v \rangle m (u_x(y + \lambda) - u_x(y - \lambda)), \quad (110)$$

che rappresenta la *forza media longitudinale* (nella direzione  $X$ ) nel fluido *per unità di area*, i.e., lo *sforzo di taglio*  $s_{\parallel}(y)$ , calcolato al livello  $y$ .

Ora, approssimando le espressioni di  $u_x(y + \lambda)$  e di  $u_x(y - \lambda)$  con polinomi *lineari* di Taylor vs. la distanza  $\lambda$  dal livello parametrico *di riferimento*  $y$ , si ottengono

$$u_x(y + \lambda) \equiv u_x(\lambda + y) \approx u_x(y) + \left. \frac{\partial u_x(\lambda)}{\partial \lambda} \right|_{\lambda=y} \lambda \equiv u_x(y) + \frac{\partial u_x(y)}{\partial y} \lambda, \quad (111.1)$$

$$u_x(y - \lambda) \equiv u_x(-\lambda + y) \approx u_x(y) + \left. \frac{\partial u_x(-\lambda)}{\partial (-\lambda)} \right|_{-\lambda=y} \lambda \equiv u_x(y) - \frac{\partial u_x(y)}{\partial y} \lambda, \quad (111.2)$$

che, sostituite nell'espressione (approssimata) (110) di  $s_{\parallel}(y)$ , danno

$$s_{\parallel}(y) = \frac{1}{3} n_V \langle v \rangle m \frac{\partial u_x(y)}{\partial y} \lambda. \quad (112)$$



Il confronto tra le Eq.i (112) e (108) fornisce il risultato *microscopico*, approssimato al 1° ordine,

$$\eta \approx \frac{1}{3} n_V \langle v \rangle m \lambda . \quad (113)$$

Infine, si può specializzare il risultato generale (113) al Gas Ideale, sostituendo a  $\langle v \rangle$  e a  $\lambda$ , preso come il *cammino libero medio*, le espressioni ricavate rispettive (69) e (102). Risulta

$$\eta = \frac{2(mk_B T)^{1/2}}{3\pi^{1/2}\sigma} . \quad (114)$$

□

In un gas di particelle *rigide (hard-spheres) indipendenti*, con velocità distribuite à-la M-B, un calcolo ‘esatto’ (v. [3], CH. 14) dà, nell’espressione di  $\eta$ ,  $5\pi^{1/2}/16 \approx 0.554$  e non  $2/(3\pi^{1/2}) \approx 0.376$ , che è inferiore di circa 32%.

□

Il fatto interessante che emerge dall’Eq. (114) è che, per il Gas Ideale,  $\eta$  *non dipende* dalla concentrazione  $n_V$  né, di conseguenza, dalla pressione (poiché  $p \equiv n_V k_B T$ ). Queste conclusioni sono verificate sperimentalmente: ad esempio,  $\eta_{\text{aria}} \approx 1.81 \cdot 10^{-5}$  P (*poise*) a 20° C e 1 atm (1 P =  $1 \text{ m}^{-1} \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$ ) mentre, alle stesse condizioni,  $\Delta\eta_{\text{aria}}/\Delta p \approx 2.37 \cdot 10^{-13}$  P/Pa, un valore del tutto trascurabile. L’Eq. (113), ricavata per un fluido *generico*, indica che  $\eta$  è proporzionale a  $n_V$ . D’altra parte, un aumento di  $n_V$  si traduce in collisioni più frequenti e, quindi, in una riduzione di  $\lambda$ ; il che risulta consistente con l’Eq. Generale (69), per la quale, il prodotto  $\lambda n_V$  è costante.

Quando la pressione diventa molto bassa o molto alta, il coefficiente  $\eta$  di viscosità *non* ne è più indipendente. A pressioni *molto basse*, il cammino libero medio può diventare *confrontabile* (i.e., dello stesso ordine di grandezza) con le dimensioni del volume accessibile (e.g., del contenitore). Questo fa sì che  $\eta$  diminuisca al diminuire della pressione. A pressioni *sufficientemente alte*, il cammino libero medio diventa confrontabile con le dimensioni delle particelle. In tal caso, l’analisi richiede inesorabilmente un modello della fase liquida, prevedibilmente *molto più complicato* di quello discusso per i gas diluiti.

I coefficienti di viscosità dei gas *reali* sono poco sensibili a variazioni di pressione. Comunque, la dipendenza di  $\eta$  dalla temperatura risulta, in molti casi, *più accentuata* che  $T^{1/2}$  (per i gas nobili, invece, è  $\sim T^{1/6}$ , un’*inerzia termica* maggiore), diversamente dall’Eq. (114). Si è già osservato che tale tendenza è determinata, principalmente, dall’aumento di  $\lambda$  (quindi, dalla diminuzione di  $\sigma$ ) contestuale con l’aumento di  $T$ .

### Problema 7

Un campione di Xe (Xeno) gassoso a 1 atm e a 20° C è contenuto in una bombola di  $1 \text{ m}^3$ . Il *raggio di collisione rigida efficace* per gli atomi di Xe è  $d_{\text{Xe}} \approx 2.16 \text{ \AA}$  ( $\equiv 2.16 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ ).

7.1 Si calcoli il cammino libero medio  $\lambda$  degli atomi di Xe;

7.2 si calcoli il valore della pressione a 20° C quando  $\lambda = 1 \text{ m}$ ;

7.3 si calcoli il valore della pressione a 20° C quando  $\lambda = 2.16 \text{ \AA}$ ;

7.4 si stimi il coefficiente di viscosità a 1 atm e 20° C ;

7.5 alle condizioni originarie di pressione e di temperatura, qual è una stima del numero di atomi di Xe contenuti nella bombola e il numero corrispondente di moli?

## Soluzione

7.1 Dalla terza delle quattro forme equivalenti dell'Eq. (102) (cf/c Fig. 8), si calcola

$$\lambda_{\text{Xe}} = \frac{k_B T}{2^{1/2} \pi d_{\text{Xe}}^2 p} \approx \frac{(1.3806504 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1})(293.15 \text{ K})}{2^{1/2} \pi (2.16 \cdot 10^{-10} \text{ m})^2 (1.01325 \cdot 10^5 \text{ Pa})} \approx 1.927 \cdot 10^{-7} \text{ m} \equiv 1927 \text{ \AA};$$

7.2 con la relazione generale precedente, applicata allo Xe mantenuto a 20° C, risulta

$$\lambda p = \frac{k_B T}{2^{1/2} \pi d_{\text{Xe}}^2} \approx \frac{(1.3806504 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1})(293.15 \text{ K})}{2^{1/2} \pi (2.16 \cdot 10^{-10} \text{ m})^2} \approx 1.953 \cdot 10^{-2} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1},$$

un valore costante  $\forall \{ \lambda, p \}$ . Pertanto, se  $\lambda = 1 \text{ m}$  alla temperatura di 20° C, allora

$$p \approx \frac{1.953 \cdot 10^{-2} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}}{1 \text{ m}} = 1.953 \cdot 10^{-2} \text{ Pa};$$

7.3 procedendo allo stesso modo nel caso in cui sia  $\lambda = 2.16 \cdot 10^{-10} \text{ m} \approx d_{\text{Xe}}$ , si ottiene

$$p \approx \frac{1.953 \cdot 10^{-2} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}}{2.16 \cdot 10^{-10} \text{ m}} \approx 904 \cdot 10^5 \text{ Pa} \approx 892.1 \text{ atm};$$

7.4 con la sostituzione ovvia  $\sigma_{\text{Xe}} = \pi d_{\text{Xe}}^2$ , l'Eq. (114) fornisce la forma equivalente

$$\eta_{\text{Xe}} = \frac{2(mk_B T)^{1/2}}{3\pi^{3/2} d_{\text{Xe}}^2}.$$

Il coefficiente di viscosità si ottiene una volta calcolata la massa  $m_{\text{Xe}}$  di un atomo di Xe nel sistema MKSA:

$$m_{\text{Xe}} \approx 131.293 \text{ u} = 131.293 \text{ u} \frac{1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{N_A} \approx 131.293 \mu \frac{10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}{6.02214129 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}} \approx 2.180 \cdot 10^{-21} \text{ kg}.$$

Quindi,

$$\eta_{\text{Xe}} \approx \frac{2((2.180 \cdot 10^{-21} \text{ kg})(1.3806504 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1})(293.15 \text{ K}))^{1/2}}{3\pi^{3/2} (2.16 \cdot 10^{-10} \text{ m})^2} \approx 7.622 \cdot 10^{-3} \text{ P}.$$

Per lo Xe a 1 atm e 20° C, i valori *misurati* del coefficiente di viscosità e del cammino libero medio risultano  $\eta_{\text{Xe}} \approx 2.122 \cdot 10^{-4} \text{ P}$  e  $\lambda_{\text{Xe}} \approx 0.3788 \cdot 10^{-7} \text{ m} \equiv 378.8 \text{ \AA}$ . Essi appaiono *sottostimati* di un ordine di grandezza dal modello teorico utilizzato (collisione elastica di *sfera rigida*), evidentemente semplicistico;

7.5 essendo  $p = 1 \text{ atm}$ , lo Xe si trova in regime di Gas Ideale. Pertanto, come per *qualsiasi* Gas Ideale, si ha

$$N = \frac{pV}{k_B T} \approx \frac{(1.01325 \cdot 10^5 \text{ Pa})(1 \text{ m}^3)}{(1.3806488 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1})(293.15 \text{ K})} \approx 2.503 \cdot 10^{25} \text{ atomi di Xe},$$

da cui,  $n \equiv N/N_A \approx 41.57 \text{ mol}$  (cf/c il procedimento di calcolo del *Numero di Loschmidt*, Eq. (104)).

■

### C – Un modello microscopico dell'Auto-diffusione

L'approccio costruttivo alla viscosità – probabilmente, il più intuitivo – verrà seguito anche nel tema della *diffusione*. Ci si limiterà, al solito, a particelle *simili e non-interagenti*, delle stesse massa e sezione d'urto di *sfera rigida*. D'altra parte, la descrizione della diffusione, e.g., dell'He nell'aria richiede un modello fenomenologico molto più complesso che supera i limiti fissati per questo phys-notebook. L'interessato lo potrà consultare il cap. 24 di [1], vol. II, stringato ma ben scritto; poi, magari, procederà verso riferimenti classici più avanzati, quali, [4], cap. 19; [3], cap. 12, 13 e 14; [6], cap. 14; [12], cap. 5; [14], lavoro *fondamentale*. □

Se, nel gas di particelle simili non-interagenti, un numero  $\bar{N}$  ( $< N$ ) di queste è, in qualche modo, *distinguibile* dalle altre (e.g., atomi della stessa specie chimica però radioattivi), sia  $\bar{n}_v = \bar{n}_v(y)$  ( $\bar{n}_v(y) \equiv \bar{N}(y)/V$ ) la concentrazione di tali particelle 'marcate', dipendente dalla posizione  $y$ , come per la discussione relativa alla viscosità. Inoltre, si supponga che la concentrazione *totale*  $n_v$  resti uniforme, così da evitare la complicazione di un qualsiasi spostamento *netto* di massa nel gas. Il processo che porta le particelle *marcate* a raggiungere l'equilibrio statistico con il resto del gas si dice *diffusione*. In particolare, il processo semplificato affrontato qui, nel quale le particelle simili *restano*, in media, non-interagenti (i.e., il cui *potenziale chimico*  $\mu$  resta, in media, *nulla*), è noto come *auto-diffusione*.

Ora, si definisca

$$J(y) := \bar{n}_v \langle v \rangle \equiv \bar{N} \frac{\langle v \rangle}{V} \equiv \bar{N} \frac{\cancel{A}y / \Delta t}{A \cancel{A}y} = \frac{\bar{N}}{A \Delta t} \quad (115)$$

il *flusso* (i.e., il *campo di velocità* termica media di deriva *per unità di volume*,  $\bar{n}_v \langle v \rangle$ ) di  $\bar{N}$  particelle *marcate*, misurato all'attraversamento di una superficie di area  $A$  parallela al piano  $Z \times X$ , posta al livello  $y$  (v. Fig. 11). Quindi, durante un intervallo di tempo  $\Delta t$ , il numero di particelle *marcate* che passano attraverso la superficie di area  $A$  parallela al piano  $Z \times X$  è

$$\bar{N} = J(y) A \Delta t. \quad (116)$$

È ragionevole attendersi che, in condizioni ordinarie,  $J(y)$  risulti proporzionale al *gradiente della concentrazione*,  $\partial \bar{n}_v / \partial y$ ; infatti, questo è verificato dalle misure eseguite su molti gas.

Il *coefficiente di auto-diffusione*,  $D$ , viene definito dall'*Equazione di FICK* (ADOLF, 1829-1901):

$$J(y) = -D \frac{\partial \bar{n}_v}{\partial y}. \quad (117)$$

Il segno *negativo* nell'Eq. (117) è necessario per indicare che il flusso delle particelle *marcate* si propaga dalla regione di *maggiore* a quella di *minore* concentrazione delle stesse, poiché è  $D > 0$  ( $[D] = \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ).

Essendo le particelle del campione essenzialmente *simili*, esse possono essere caratterizzate dai parametri  $\langle v \rangle$  e  $\lambda$  che, a loro volta, dipendono dalla concentrazione media  $n_v$ . Il flusso delle particelle *marcate* attraverso una superficie di area  $A$  posta al livello  $y$  durante un intervallo di tempo  $\Delta t$ , ancora, consiste di un *flusso ascendente* e di un *flusso discendente* (Fig. 11). Iniziando dalla definizione generale (115), si può riscrivere l'Eq. (116) come per l'analisi della viscosità:

$$J(y) \cancel{A} \Delta t = \frac{1}{6} \langle v \rangle \cancel{A} \Delta t (\bar{n}_v(y - \lambda) - \bar{n}_v(y + \lambda)). \quad (118)$$

I due termini di concentrazione nell'Eq. (118), possono essere accorpati, con un'espansione lineare di Taylor, imitando l'Eq. (112), in un termine singolo (approssimato) del tipo di Fick,

$$J(y) = -\frac{1}{3} \langle v \rangle \frac{\partial \bar{n}_V(y)}{\partial y} \lambda. \quad (119)$$

Dal confronto tra le Eq.i (117) e (119), si conclude che

$$D = \frac{1}{3} \langle v \rangle \lambda. \quad (120.1)$$

Quindi, sostituendo le espressioni delle Eq.i (69) per  $\langle v \rangle$  e (102) per  $\lambda$ , si ottiene

$$D = \frac{2}{3\sigma n_V} \left( \frac{k_B T}{\pi m} \right)^{1/2}. \quad (120.2)$$

Infine, se si divide l'espressione (113) di  $\eta$  per l'espressione (120) di  $D$ , si trova una relazione molto semplice ma interessante per la *densità di massa* del gas (cf/c Problema 6),

$$\frac{\eta}{D} = n_V m \equiv \frac{Nm}{V} \equiv \rho. \quad (121)$$

Come esempio, l'Ar gassoso, a 1 atm e 20° C, ha  $\rho \approx 1.60 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$  e  $\eta \approx 2.23 \cdot 10^{-5} \text{ P}$ . Secondo l'Eq. (122), ci si aspetta che il coefficiente di auto-diffusione sia  $D = \eta/\rho \approx 1.39 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ; il valore sperimentale accettato è  $D = 1.76 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Il confronto tra i valori sembra confermare un modello teorico così semplice (fatto, questo, non raro con i gas nobili più leggeri).

### Problema 8

Si usi il valore sperimentale convenzionale del *coefficiente di auto-diffusione* dell'Ar,  $D_{\text{Ar}} \approx 1.76 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  a 1 atm e 20° C, per stimarne il raggio atomico (la massa di un atomo di Ar è  $m_{\text{Ar}} \approx 6.634 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$ ).

### Soluzione

In regime di Gas Ideale, si può iniziare esplicitando l'espressione della concentrazione dell'Ar dall'equazione di stato fondamentale  $pV = Nk_B T$ ,

$$n_V \equiv \frac{N}{V} = \frac{p}{k_B T},$$

sostituendola, quindi, nell'Eq. (120.1). È lasciata a chi legge la verifica delle identità utili

$$D = \frac{2(k_B T)^{3/2}}{3\pi^{1/2} \sigma m^{1/2} p} \equiv \frac{2(k_B T)^{3/2}}{3\pi^{1/2} (\pi d^2) m^{1/2} p} \equiv \frac{2}{3} \left( \frac{2k_B T}{\pi m} \right)^{1/2} \lambda, \quad (122)$$

da cui, ricordando che  $d_{\text{Ar}} (\equiv 2r_{\text{Ar}})$  è il *raggio di collisione efficace* (di *sfera rigida*), si calcola

$$r_{\text{Ar}} = \frac{(k_B T/\pi)^{3/4}}{(6pD_{\text{Ar}} m_{\text{Ar}}^{1/2})^{1/2}} \approx 1.295 \cdot 10^{-10} \text{ m} \approx 1.3 \text{ \AA}.$$

Questo risultato è in accordo eccellente con l'ordine di grandezza del valore sperimentale  $d_{\text{Ar}} \approx 3.10 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ .

■

## Gas reali nel limite quasi-ideale

### A. Il contesto interattivo binario

In un volume  $V$ , si consideri un gas *reale* di *bassa* densità costituito da  $N (\gg 1)$  particelle *rigide* in equilibrio statistico. Il libero cammino medio delle particelle – sensibilmente superiore in ordine di grandezza alle loro dimensioni caratteristiche – non è determinato solo da forze *esterne* al sistema-gas ma anche da forze *interne*, non sempre trascurabili, di interazione a *2-corpi* tra le particelle,  $\mathbf{f}_{jk} = -\mathbf{f}_{kj} := \mathbf{f}_j - \mathbf{f}_k$ , *dominanti* vs. forze eventuali di interazione a *3-* o a *più-corpi*.

È spontaneo assumere che le forze di interazione a 2-corpi siano *variabili* e che dipendano dalle posizioni *istantanee*,  $\mathbf{r}_j$  e  $\mathbf{r}_k$ , delle particelle interagenti:  $\mathbf{f}_{jk} \equiv \mathbf{f}_{jk}(\mathbf{r}_{jk})$ , con  $\mathbf{r}_{jk} := \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k$ .

Se, vs. un sistema di riferimento inerziale, l'equazione del moto della particella  $k$ -esima è causata dalla sovrapposizione simultanea di una forza *specificata* totale,  $\mathbf{F}_k$ , *esterna* al gas, con tutte le forze di interazione tra la particella  $k$ -esima e le altre  $N - 1$  particelle, si scrive

$$\frac{d\mathbf{p}_k}{dt} = \mathbf{F}_k + \sum_{j(\neq k)} \mathbf{f}_{jk}. \quad (123)$$

Ne segue che il lavoro *totale* infinitesimo *sulla* particella  $k$ -esima e la variazione corrispondente di energia cinetica di questa sono dati da

$$\begin{aligned} \bar{d}W_k &= \frac{d\mathbf{p}_k}{dt} \cdot d\mathbf{r}_k \equiv d\mathbf{v}_k \cdot \frac{d\mathbf{r}_k}{dt} = d\mathbf{v}_k \cdot m_k \mathbf{v}_k = (1/2) d(m_k v_k^2) = dK_k \\ &= \mathbf{F}_k \cdot d\mathbf{r}_k + \sum_{j(\neq k)} \mathbf{f}_{jk} \cdot d\mathbf{r}_k \equiv \bar{d}W_{k,\text{ex}} + \bar{d}W_{k,\text{in}}. \end{aligned} \quad (124)$$

Nell'Eq. (124), i contributi di lavoro *esterno* e *interno* (interattivo) sono evidenziati.

Quindi, per il lavoro *totale* infinitesimo sul gas, risulta, sommando vs. tutte le particelle,

$$\begin{aligned} \bar{d}W &= \sum_k \bar{d}W_k \equiv \sum_k dK_k \\ &= \sum_k \mathbf{F}_k \cdot d\mathbf{r}_k + \sum_k \left( \sum_{j(\neq k)} \mathbf{f}_{jk} \cdot d\mathbf{r}_k \right) \\ &= \sum_k \mathbf{F}_k \cdot d\mathbf{r}_k + \left( \sum_{kj(k\neq j)} \mathbf{f}_{jk} \cdot d\mathbf{r}_j + \sum_{jk(j\neq k)} \mathbf{f}_{kj} \cdot d\mathbf{r}_k \right), \quad \text{data la simmetria interattiva,} \\ &\equiv \sum_k \mathbf{F}_k \cdot d\mathbf{r}_k + \sum_{jk(j\neq k)} \mathbf{f}_{jk} \cdot (d\mathbf{r}_j - d\mathbf{r}_k), \quad \text{ricordando che } \mathbf{f}_{jk} = -\mathbf{f}_{kj}, \\ &\equiv \sum_k \mathbf{F}_k \cdot d\mathbf{r}_k + (1/2) \sum_{jk} \mathbf{f}_{jk} \cdot d\mathbf{r}_{jk}, \end{aligned} \quad (125)$$

Il fattore  $1/2$  davanti all'ultima somma doppia elimina la *duplicazione* indotta dalla simmetria delle interazioni. La possibilità di *auto-interazioni* si esclude da sé ( $d\mathbf{r}_{jj} \equiv 0$ ).

Infine, il lavoro *microscopico totale*, necessario per far evolvere il gas dallo stato *collettivo*  $\alpha$  allo stato *collettivo*  $\beta$ , entrambi di *equilibrio*, si ottiene con un'integrazione evidente:

$$\begin{aligned} W_{\alpha\beta} &= \int_{\alpha}^{\beta} \bar{d}W \equiv K_{\beta} - K_{\alpha} \equiv \Delta K_{\beta\alpha} \\ &= \sum_k \int_{\alpha}^{\beta} \mathbf{F}_k \cdot d\mathbf{r}_k + \frac{1}{2} \sum_{jk} \int_{\alpha}^{\beta} \mathbf{f}_{jk} \cdot d\mathbf{r}_{jk} \\ &\equiv W_{\alpha\beta,\text{ex}} + W_{\alpha\beta,\text{in}} \equiv \Delta U_{\beta\alpha}. \end{aligned} \quad (126)$$

L'Eq. (126) è una generalizzazione del teorema fondamentale di *Equivalenza* tra *variazione* di *energia cinetica totale* di un sistema meccanico e il lavoro di forze sia *esterne* che *interne* su di esso. Nel caso specifico del gas *reale* di *bassa* densità, l'Eq. (126) rappresenta la variazione di *Energia*

*Interna*,  $\Delta U_{\beta\alpha}$  (cf/c Eq.i (60) e (61.1)), costituita da un termine di variazione puramente *cinetica*, originata da forze *esterne* al gas,

$$W_{\alpha\beta,ex} \equiv \sum_k \int_{\alpha}^{\beta} \mathbf{F}_k \cdot d\mathbf{r}_k, \quad (126.1)$$

e da un termine *interno* di variazione *interattiva*, dominata da effetti a 2-corpi,

$$W_{\alpha\beta,in} \equiv \frac{1}{2} \sum_{jk} \int_{\alpha}^{\beta} \mathbf{f}_{jk} \cdot d\mathbf{r}_{jk}. \quad (126.2)$$

### Osservazione

Quando le forze interne di interazione  $\mathbf{f}_{jk}$  sono *conservative*, allora, ciascuna è deducibile da una funzione *energia potenziale*  $\phi_{jk}(\mathbf{r}_{jk})$  specifica. In tale circostanza, l'Eq. (126.2) corrisponde alla variazione dell'*energia potenziale totale interna* del sistema,

$$W_{\alpha\beta,in} = \frac{1}{2} \sum_{jk} \int_{\alpha}^{\beta} (-\nabla U_{jk}(\mathbf{r}_{jk})) \cdot d\mathbf{r}_{jk} \equiv U_{\alpha} - U_{\beta}. \quad (126.2.1)$$

L'ipotesi di forze interattive *conservative* trova conferme sperimentali soprattutto in regime di equilibrio statistico, quando gli effetti dinamici interni dissipativi tendono a cancellarsi. Resta il problema dell'individuazione della forma fenomenologica più appropriata delle funzioni  $U_{jk}$  (e.g., di LJB (Lennard-Jones-Buckingham), di Morse, e simili). ■

## B. Il Teorema del Viriale (o delle 'forze vive') (†)

Si consideri lo *scalare* ausiliario *dependente dal tempo*, delle dimensioni un *momento angolare*,

$$A(t) := \sum_k \mathbf{p}_k(t) \cdot \mathbf{r}_k(t), \quad (127)$$

riferita a un gas *reale diluito* di  $N (\gg 1)$  particelle *rigide* in equilibrio statistico, *confinata* in un volume  $V$  *finito e chiuso*. Derivando  $A(t)$  vs. il tempo  $t$ , si ottiene

$$\begin{aligned} \frac{dA}{dt} &= \sum_k \frac{d\mathbf{p}_k}{dt} \cdot \mathbf{r}_k + \sum_k \mathbf{p}_k \cdot \frac{d\mathbf{r}_k}{dt} && (k = 1, 2, \dots, N) \\ &= \sum_k (\mathbf{F}_k + \sum_{j(\neq k)} \mathbf{f}_{jk}) \cdot \mathbf{r}_k + \sum_k m_k \mathbf{v}_k \cdot \mathbf{v}_k, && \text{dall'Eq. (123),} \\ &= \sum_k \mathbf{F}_k \cdot \mathbf{r}_k + (1/2) \sum_{jk} \mathbf{f}_{jk} \cdot \mathbf{r}_{jk} + 2 \sum_k K_k, && (128) \end{aligned}$$

come per l'Eq. (125). Chiaramente,  $K \equiv \sum_k K_k$  è l'*energia cinetica totale* del gas.

Assumendo che, nella sua evoluzione temporale,  $A(t)$  si mantenga *limitata*, allora, si mantengono *limitate* le coordinate  $\mathbf{r}_k$ , le velocità  $\mathbf{v}_k$  e l'*energia cinetica totale*  $K$ . Quindi, eseguendo la *media temporale*  $\langle dA/dt \rangle$  su intervalli di tempo di durata *estremamente maggiore* ( $t \rightarrow +\infty$ ) dei tempi di quiescenza interna caratteristica del sistema, risulta

$$\left\langle \frac{dA}{dt} \right\rangle \sim \lim_{t \rightarrow +\infty} \frac{1}{t - t_0} \int_{t_0}^t \frac{dA}{dt'} dt' \equiv \lim_{t \rightarrow +\infty} \frac{1}{t - t_0} \int_{A(t_0)}^{A(t)} dA = \lim_{t \rightarrow +\infty} \frac{A(t) - A(t_0)}{t - t_0} = 0$$

(†) Il Teorema del Viriale è dovuto a CLAUSIUS, R. J. E., in: *On a Mechanical Theorem Applicable to Heat*, PHIL. MAG., SER. 4, **40**, 122-127 (1870). Esso ha fornito indicazioni interessanti, nel seguito, non soltanto per i gas sia classici che quantistici ma anche in Astrofisica e in stime relative ai tempi di evoluzione cosmologica. Se ne confronti la congruenza con il **Problema 2**.

$$= \langle \sum_k \mathbf{F}_k \cdot \mathbf{r}_k \rangle + (1/2) \langle \sum_{jk} \mathbf{f}_{jk} \cdot \mathbf{r}_{jk} \rangle + 2 \langle \mathbf{K} \rangle.$$

I valori medi risultano separati, essendo *non-correlati tra loro*. Ne segue l'asserto del *Teorema del Viriale*, sotto le condizioni iniziali specificate di *equilibrio statistico* in un volume  $V$  finito  $\forall t$ :

$$\langle \mathbf{K} \rangle = -\frac{1}{2} \langle dA/dt \rangle \equiv -\frac{1}{2} \left( \langle \sum_k \mathbf{F}_k \cdot \mathbf{r}_k \rangle + \frac{1}{2} \langle \sum_{jk} \mathbf{f}_{jk} \cdot \mathbf{r}_{jk} \rangle \right) = -\frac{1}{2} \langle U \rangle, \quad (129)$$

dall'Eq. (126). Nell'Eq. (129), il 2° termine a destra di  $\langle \mathbf{K} \rangle$  rappresentano il *Viriale* del sistema (chiuso) delle  $N$  particelle interagenti a *2-corpi*, *indipendente dalla forma* di  $\mathbf{F}_k$  e  $\mathbf{f}_{jk}$ . ■

### C. L'Espansione del Viriale e la Funzione di Partizione Interattiva

Nel caso di un sistema a *molti-corpi*, il termine  $\langle \sum_k \mathbf{F}_k \cdot \mathbf{r}_k \rangle$  nell'Eq. (129) necessita dello stesso genere di analisi condotta per l'interpretazione dell'Eq. (61.3):  $\langle \sum_k \mathbf{F}_k \cdot \mathbf{r}_k \rangle$  rappresenta l'energia media che le forze *esterne* utilizzano in lavoro  $W_{ex}$  sul gas in equilibrio statistico nel volume  $V$ . Quindi, poiché le tre coordinate cartesiane sono, in media, *equivalenti* nei processi dinamici, si può simulare  $V$  come un cilindroide di altezza  $h_z$  e di area di base  $S_{xy}$ , così che

$$\langle \sum_k \mathbf{F}_k \cdot \mathbf{r}_k \rangle \equiv 3 \frac{\langle F_z \rangle}{S_{xy}} h_z S_{xy} = 3(-p)V, \quad (130)$$

indicando con  $p$  la pressione macroscopica media del gas, *reattiva* vs. le forze *esterne*  $\mathbf{F}_k$ .

Sostituendo l'espressione (130) nell'Eq. (129) e risolvendo vs.  $pV$ , risulta

$$\begin{aligned} pV &= \frac{2}{3} \langle \mathbf{K} \rangle + \frac{1}{6} \langle \sum_{jk} \mathbf{f}_{jk} \cdot \mathbf{r}_{jk} \rangle \equiv \frac{2}{3} \left( N \frac{3}{2} k_B T \right) + \frac{1}{6} \langle \sum_{jk} \mathbf{f}_{jk} \cdot \mathbf{r}_{jk} \rangle \\ &= N k_B T + \frac{1}{6} \langle \sum_{jk} \mathbf{f}_{jk} \cdot \mathbf{r}_{jk} \rangle \equiv U, \end{aligned} \quad (131)$$

una correzione evidente dell'*Energia Interna Totale* del Gas Ideale puro (Eq.i (61.4) e (62)). □

In un gas *reale* di *bassa* densità e in equilibrio statistico, le forze interne di interazione a due-corpi  $\mathbf{f}_{jk}$  sono efficaci solo a distanze ridotte, tendendo a svanire a distanze crescenti tra le particelle. Quindi, la pressione di un tale gas reale approssima quella del Gas Ideale,  $p = N k_B T / V$ , quanto più è 'piccolo' il rapporto  $N k_B / V$ . Questo suggerisce di esprimere la pressione di un gas *reale* di densità *bassa* mediante la serie

$$p = \frac{N k_B T}{V} + \frac{(N k_B)^2 c_1}{V^2} + \frac{(N k_B)^3 c_2}{V^3} + \frac{(N k_B)^4 c_3}{V^4} + \dots \quad (132)$$

così che l'equazione di stato del gas si scrive

$$pV = N k_B \sum_{\nu=0}^{+\infty} \frac{(N k_B)^{\nu} c_{\nu}}{V^{\nu}}, \quad (133)$$

con  $c_0 \equiv T$ . Il confronto tra le Eq.i (131) e (132) dà prontamente un'espansione *macroscopica* al termine di interazione *microscopica a due-corpi*, nota come *Espansione del Viriale*:

$$\frac{1}{6} \langle \sum_{jk} \mathbf{f}_{jk} \cdot \mathbf{r}_{jk} \rangle = N k_B \sum_{\nu=1}^{+\infty} \frac{(N k_B)^\nu c_\nu}{V^\nu}. \quad (134)$$

Il lavoro rimanente – la determinazione dei coefficienti  $c_\nu$  – è, sempre, molto impegnativo perché dipende dalla natura specifica delle particelle e dalla scelta del modello di interazione a 2-corpi più appropriato. L'uso del computer nell'analisi quantitativa è, prevedibilmente, obbligato!  $\square$

Un Gas Ideale di composizione uniforme e in equilibrio statistico alla temperatura  $T$  occupa un volume  $V$  che costituisce lo spazio configurazionale totale disponibile per il moto delle  $N$  ( $\gg 1$ ) particelle *puntiformi* costituenti. Il riassetto continuo dei livelli energetici nel sistema-gas dipende solamente dagli scambi di energia *cinetica* durante gli urti – elastici e casuali – delle particelle tra loro e contro la *frontiera rigida* del volume  $V$ . È già stato discusso come tutto ciò conduca alla definizione della *Funzione di Partizione canonica*  $Z \mapsto Z_{GI}$ , Eq. (58).

In un gas *reale*, non tutto  $V$  è accessibile al moto delle  $N$  particelle sia per il loro ingombro intrinseco sia per il carattere *fortemente repulsivo* delle interazioni a distanza ravvicinata. Questo, tra l'altro, contribuisce ad aumentare la pressione *locale*. Pertanto, la particella  $k$ -sima interagente dispone solo di un volume  $V_k \subset V$  per l'accessibilità dinamica interattiva con *ciascuna* delle altre  $N - 1$  particelle. Poiché  $V_k$  è localizzato intorno a un *qualsiasi*  $\mathbf{r}_k \in V$ , la *permutabilità* delle  $N$  particelle 'simili' suggerisce la necessità di 'pesare'  $N$  volte  $V$  (i.e.,  $V^N$ ) vs. le  $N!$  permutazioni possibili di *ciascuna* particella in equilibrio statistico, circostanza in cui  $n_k(E_k) \propto n_k(V_k)$ .

Tali considerazioni (non immediate) richiedono un'estensione appropriata di  $Z$  che, d'altra parte, includa un legame *esplicito* con  $Z_{GI}$  quando  $\langle \sum_{jk} \mathbf{f}_{jk} \cdot \mathbf{r}_{jk} \rangle \rightarrow 0$ .

GIBBS (JOSIAH WILLARD, 1839-1903) definì la *Funzione di Partizione*, dominata dall'interazione a 2-corpi, vs. l'*Energia Interna totale*  $E \equiv U \equiv pV$  del gas (cf/c Eq. (54.3) e /c [3], P. 420),

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} &:= \frac{1}{N!} \left( \frac{m k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3N/2} \underbrace{\int_V \int_V \dots \int_V}_{N \text{ integrali 3-dim}} e^{pV/(k_B T)} dV_1 dV_2 \dots dV_N \quad (dV_k = (dn_k/dV_k)^{-1} g(E_k) dE_k) \\ &= \frac{1}{N!} \left( \frac{m k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3N/2} \int_V \int_V \dots \int_V \left( 1 + \frac{1}{6} \sum_{jk} \mathbf{f}_{jk} \cdot \mathbf{r}_{jk} / (k_B T) + o(1) \right) dV_1 dV_2 \dots dV_N, \quad (135) \end{aligned}$$

in forma integrale  $3N$ -dim. Tale forma di  $\mathcal{Z}$  appare plausibile: infatti, per  $\langle \sum_{jk} \mathbf{f}_{jk} \cdot \mathbf{r}_{jk} \rangle \rightarrow 0$ , l'espansione integranda nell'Eq. (135) si riduce al suo *primo* termine, il cui integrale,

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} \rightarrow \mathcal{Z}_0 &\equiv \frac{1}{N!} \left( \frac{m k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3N/2} \int_V \int_V \dots \int_V dV_1 dV_2 \dots dV_N \\ &= \frac{1}{N!} \left( \frac{m k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3N/2} V^N \equiv \frac{1}{N!} \left( \left( \frac{m k_B T}{2\pi} \right)^{3/2} \frac{V}{\hbar^3} \right)^N \equiv \frac{Z_{GI}^N}{N!} \equiv \mathcal{Z}_{GI}, \quad (135.1) \end{aligned}$$

rappresenta lo stato collettivo fondamentale, quello *imperturbato* del Gas Ideale (cf/c l'Eq. (58)):

$$Z_{GI} \equiv (N! \mathcal{Z}_{GI})^{1/N}. \quad (136)$$

Ora, l'Eq. generale (85), valida – si ricordi – per sistemi gassosi di *qualsiasi* natura, *ideali e reali*, può essere riscritta nella forma quasi-continua seguente:



$$\begin{aligned}
 Nk_B d(\ln Z) &= -\frac{1}{T} \sum_v n_v dE_v + \frac{1}{T^2} (\sum_v n_v E_v) dT \\
 &\equiv \frac{1}{T} p dV + \frac{U}{T^2} dT.
 \end{aligned} \tag{137}$$

Dall'Eq. (137), mantenendo  $T$  uniforme (i.e.,  $dT = 0$ ), si determina l'espressione della pressione

$$p = Nk_B T \frac{d(\ln Z)}{dV} \equiv Nk_B T \left. \frac{\partial(\ln Z)}{\partial V} \right|_T, \tag{138}$$

con la quale, dopo aver *definito* la *Funzione di Partizione Interattiva* – più raffinata di  $Z$  –

$$\mathcal{Z} := Z^N / N!, \tag{139}$$

avente la forma integrale esplicita (135), risultano, a composizione *costante*  $N$ , le forme ulteriori micro-statistiche sia per la *pressione* stessa,

$$\begin{aligned}
 p &= Nk_B T \left. \frac{\partial(\ln(N!\mathcal{Z})^{1/N})}{\partial V} \right|_T = Nk_B T \left( \frac{\partial(N!)^{1/N}}{\partial V} + \frac{1}{N} \frac{\partial(\ln \mathcal{Z})}{\partial V} \right) \Bigg|_T \\
 &= \left. \frac{\partial(\ln \mathcal{Z})}{\partial V} \right|_T \equiv k_B T \left. \frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial V} \right|_T
 \end{aligned} \tag{140}$$

sia per l'*equazione di stato interattiva* risultante,

$$pV = k_B TV \left. \frac{\partial(\ln \mathcal{Z})}{\partial V} \right|_T \equiv k_B T \left. \frac{V}{\mathcal{Z}} \frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial V} \right|_T. \tag{141}$$

Ritornando all'Eq. (135), è possibile semplificare l'espressione di  $\mathcal{Z}$  dall'osservazione che, con un gas costituito da particelle *simili*, il termine interattivo  $f_{jk} \cdot r_{jk}$  è *identico* per tutte le  $N(N-1)/2$  coppie di particelle interagenti. Questo riduce l'integrazione a un solo integrale 'doppio' 2-3-dim:

$$\mathcal{Z} \approx \left( \frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3N/2} \left( \frac{V^N}{N!} + \frac{1}{6(N-2)!k_B T} \int_V \int_V \sum_{jk} f_{jk} \cdot r_{jk} dV' dV'' \right). \tag{142}$$

□

Come esempio, con un'analisi di 'sfera rigida', di *raggio efficace di collisione*  $2r_0$ , che includa solo il *primo* termine della serie (134) (i.e., i primi *due* termini della serie (133)),

$$\frac{(Nk_B)^2 c_1}{V},$$

caratterizzata da un'energia potenziale *repulsiva positiva infinita*, quando  $r < 2r_0$ , e *debolmente attrattiva negativa*, quando  $r > 2r_0$ , e da due *parametri empirici*,  $a$  (in  $\text{m}^5 \text{kg}^{-1} \text{s}^{-2} \text{mol}^{-2}$ ) e  $b$  (in  $\text{m}^3 \text{kg}^{-1} \text{mol}^{-1}$ ), di aggiustamento *attrattivo* e di riduzione del *volume libero*, rispettivamente, si arriva a ottenere l'espressione generale, alla temperatura  $T$  (v. [1], vol. III; [3], [6], [7]),

$$c_1 = \frac{Tb}{N_A k_B} - \frac{a}{(N_A k_B)^2} \tag{143}$$

e, da questa, la celebre Equazione di Stato di VAN DER WAALS (JOHANNES DIDERIK, 1837-1923):

$$\begin{aligned}
 pV &= Nk_B T + \frac{N^2 k_B}{N_A V} \left( Tb - \frac{a}{N_A k_B} \right) \\
 &\equiv nRT + \frac{n^2}{V} (RTb - a).
 \end{aligned}
 \tag{144}$$

L'equazione di *van der Waals* incontra un moderato successo con molti sistemi gassosi *reali* su intervalli abbastanza ampî di temperature ordinarie e per concentrazioni *modeste*, i.e., quando è ancora 'grande' il valore  $V/n \equiv N_A/n_V$ . Se il suo merito maggiore è consistito nell'aver aperto la strada alla *parametrizzazione* delle equazioni di stato migliorando il 'fitting' numerico dei dati sperimentali, la carenza – ancora irrisolta – di modelli interattivi microscopici *fondamentali* a 2- e a multi-corpi rende, d'altra parte, il *significato fenomenologico* dei parametri stessi incerto o, peggio, a strumenti 'ad hoc' per l'aggiustamento dei dati, quando non sempre più fuorviante, con l'aumento del loro numero.

È un momento opportuno, questo, per passare definitivamente alla 2<sup>a</sup> Quantizzazione applicata a modelli interattivi *a-più corpi* (v. **Bibliografia**, [12], ..., [26]).

□

### Osservazione

Poiché  $Nk_B \equiv nR$  e  $N/N_A = n$ , dall'Eq. (136), si scrive

$$p = \frac{nRT}{V} + \frac{n^2 RT}{V^2} b - \frac{n^2}{V^2} a, \quad \text{ovvero,} \quad p + \frac{n^2}{V^2} a = \frac{nRT}{V} \left( 1 + \frac{nb}{V} \right).$$

Quindi, risultando  $nb < V$  sperimentalmente, in regimi di rarefazione *moderata*, un'espansione binomiale del fattore  $(1 + nb/V)^{-1}$  arrestata al 1° ordine dà

$$\left( p + \frac{n^2 a}{V^2} \right) V \left( 1 + \frac{nb}{V} \right)^{-1} \approx \left( p + \frac{n^2 a}{V^2} \right) V \left( 1 - \frac{nb}{V} \right) = nRT$$

e, infine,

$$\left( p + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) \approx nRT,
 \tag{144.1}$$

che è la forma fattorizzata standard dell'equazione di stato di *van der Waals*.

■■■

**Bibliografia**

Il numero d'ordine *evidenziato* di un testo, e.g., [1], ne indica la versione PDF, talvolta *contenuta* in un archivio-zip scaricabile dalla pagina Library di questo web-site: [https://www.cm-physmath.net/libr\\_page.html](https://www.cm-physmath.net/libr_page.html).

**Riferimenti (semi-)classici generali**

- [1] ALONSO, M. - FINN, E. J., *Fundamental University Physics*, VOL.S II & III, ADDISON-WESLEY PUBL. CO. (1976);
- [2] ZEMANSKY, M. W. - DITTMAN, R. H., *Heat and Thermodynamics*, 6<sup>th</sup> & 7<sup>th</sup> ED.S, MCGRAW-HILL, CO., INC. (1997);
- [3] REIF, F., *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics*, MCGRAW-HILL, INC. (1965);
- [4] CALLEN, H. B., *Thermodynamics, and an Introduction to Thermostatistics*, 2<sup>ND</sup> ED., JOHN WILEY & SONS (REPR. 1987);
- [5] KUBO, R., & AL., *Statistical Mechanics - An Advanced Course with Problems and Solutions*, 7<sup>TH</sup> ED., NORTH-HOLLAND PUBL. CO. (1988);
- [6] STOWE, K., *An Introduction to Statistical Mechanics and Thermodynamics*, 2<sup>ND</sup> ED., CAMBRIDGE UN. PRESS (2007);
- [7] PITZER, K. S., *Thermodynamics*, 3<sup>RD</sup> ED., MCGRAW-HILL (1995);
- [8] MORSE, P. M., *Thermal Physics*, 2<sup>ND</sup> ED., W. A. BENJAMIN, INC., (1969);
- [9] MAYER, J. E. - GÖPPERT MAYER, M., *Statistical Mechanics*, 2<sup>ND</sup> ED., JOHN WILEY & SONS (1977);
- [10] ABBOTT, M. M. - VAN NESS, H. C., *Theory and Problems of Thermodynamics*, 2<sup>ND</sup> ED., CH. 5, SCHAUM'S OUTLINE SERIES, MCGRAW-HILL (1989).

**Temperatura Assoluta Negativa**

- [11] RAMSEY, N. F., *Thermodynamics and Statistical Mechanics at Negative Absolute Temperatures*, PHYS. REV. **103** (1956) 1, 20.  
Una sintesi chiara ed esauriente della questione della raggiungibilità di *temperature assolute negative* e della loro interpretazione, insieme con una descrizione della esperienza di *inversione di popolazione* nel sotto-sistema magnetico di ioni Li<sup>+</sup> in un cristallo puro di LiF, è contenuta anche in [2], 6<sup>TH</sup> ED., CH. 19.

**Sistemi a molti corpi e Seconda Quantizzazione**

- [12] FLÜGGE, S., *Practical Quantum Mechanics*, CH.S III & IV, SPRINGER-VERLAG (1974);
- [13] BAZAROV, I. P. - NIKOLAEV, P. N., *Theory of Many-Particle Systems*, AM. INST. OF PHYS. (TRANSL. 1989);
- [14] MATTUCK, R. D., *A Guide to Feynman Diagrams in the Many-body Problem*, 2<sup>ND</sup> ED., MCGRAW-HILL, INC. (1976);
- [15] PATHRIA, R. K., *Statistical Mechanics*, 2<sup>ND</sup> ED., BUTTERWORTH-HEINEMANN (1996);
- [16] HUANG, K., *Statistical Mechanics*, 2<sup>ND</sup> ED., JOHN WILEY & SONS (1987);
- [17] LANDAU, L. D. - LIFSHITZ, E. M. - PITAEVSKII, L. P., *Statistical Physics*, 3<sup>RD</sup> ED., VOL. 1, PERGAMON PRESS (1980);
- [18] LIFSHITZ, E. M. - PITAEVSKII, L. P., *Physical Kinetics*, PERGAMON PRESS (1981);
- [19] REICHL, L. E., *A Modern Course in Statistical Physics*, 4<sup>th</sup> ED. UN. OF TEXAS PRESS (2016);
- [20] BALESCU, R., *Equilibrium and Nonequilibrium Statistical Mechanics*, JOHN WILEY & SONS (1975);
- [21] FETTER, A. L. - WALECKA, J. D., *Quantum Theory of Many-particle Systems*, MCGRAW-HILL, INC. (1971);
- [22] MAHAN, G. D., *Many-Particle Physics*, 3<sup>RD</sup> ED., KLUWER ACAD./PLENUM PUBL.S (2000);
- [23] GROSS, E. K. U. - RUNGE, E. - HEINONEN, O., *Many-Particle Theory*, ADAM HILGER PUBL. LTD. (1991);
- [24] KOLTUN, R. D. - EISENBERG, J. M., *Quantum Mechanics of Many Degrees of Freedom*, JOHN WILEY & SONS (1988);
- [25] SEROT, B. D. - WALECKA, J. D., *The Relativistic Nuclear Many-body Problem*, in ADVANCES IN NUCLEAR PHYSICS, **16**, NEGELE, J. W. - VOGT, E., EDS., PLENUM PRESS (1986);
- [26] LINDGREN, I., *Relativistic Many-Body Theory*, SPRINGER (2010).

