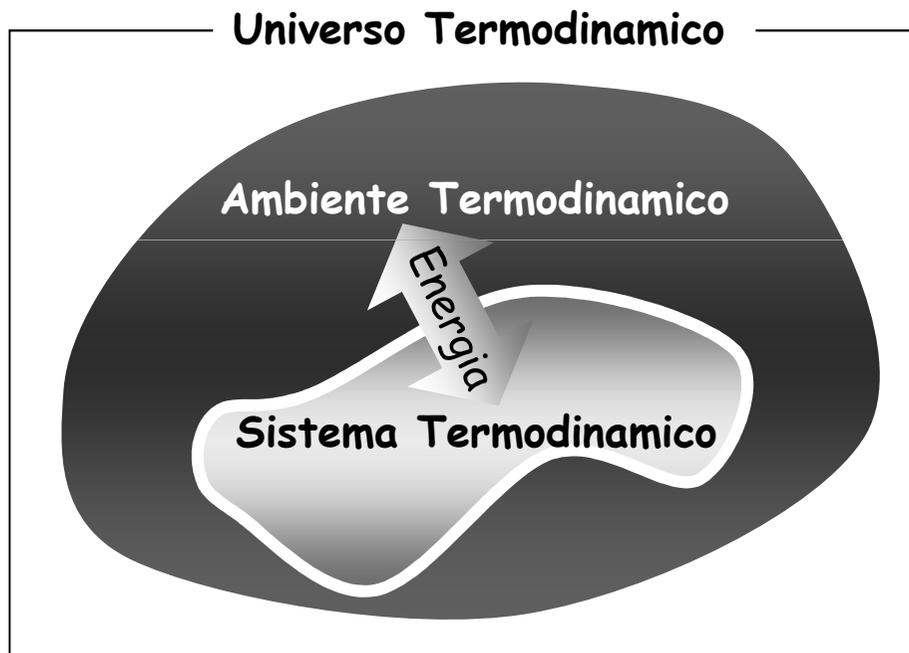


Sistema, Ambiente ed Universo termodinamico

La *termodinamica classica* si occupa dello

studio degli *scambi di energia* (lavoro meccanico, calore) tra una porzione finita di materia limitata da una superficie (reale o immaginaria) detta *sistema termodinamico* e la materia circostante detta *ambiente termodinamico* che assieme formano *l'universo termodinamico*



NOTA: la separazione dell'universo in sistema ed ambiente è in una certa misura arbitraria per cui è sempre possibile suddividere il sistema in sottosistemi od unire più sistemi in un unico sistema oppure pensare l'ambiente come un secondo sistema

Materia ordinaria :

- sostanze chimiche pure
- fasi gassosa, liquida e solida
- miscele
- reazioni chimiche

Sistemi termodinamici :

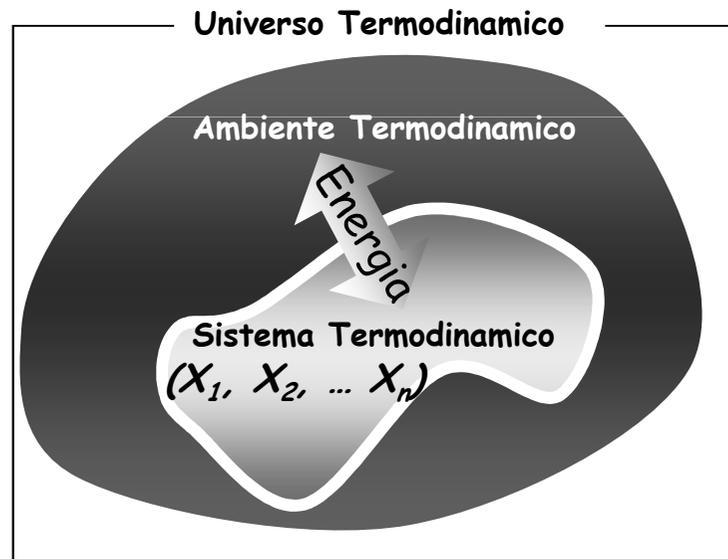
- sostanza pura in fase gassosa contenuta in un recipiente
- miscela di benzina e aria contenuta nel cilindro di un motore
- filo in tensione, bolla di sapone
- cellula

Coordinate Termodinamiche

La descrizione del sistema termodinamico è fondata sul concetto di *stato*

- grandezze fisiche interne
- grandezze fisiche macroscopiche

si definiscono *coordinate termodinamiche o variabili di stato* le grandezze fisiche (X_1, X_2, \dots, X_n) che descrivono lo *stato* di un sistema termodinamico.



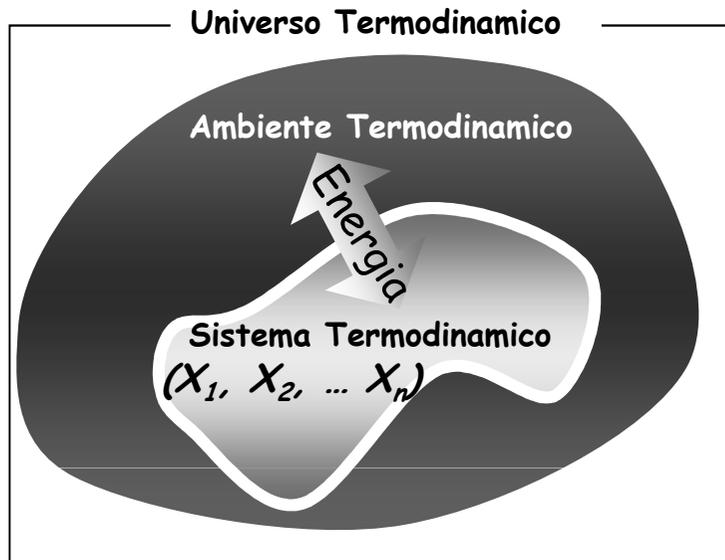
Esempi di coordinate termodinamiche :

- sostanza pura in fase gassosa
volume (V), pressione (P), temperatura (T), numero moli (N)
- filo in tensione
tensione (τ), lunghezza (L), temperatura (T)
- sostanza paramagnetica
magnetizzazione (M), campo magnetico (H), temperatura (T)

Categorie di coordinate termodinamiche :

- *estensive* : dipendenti dalla massa della porzione materiale. Descrivono *proprietà globali* del sistema [volume (V), numero di moli (N),...]
- *intensive* : indipendenti dalla massa della porzione materiale. Descrivono *proprietà locali* del sistema [pressione (P), temperatura (T),...]

Trasformazioni Termodinamiche



L'esperimento mostra che lo scambio di energia tra sistema ed ambiente è sempre caratterizzato dalle seguenti proprietà generali

- cambiano col tempo le coordinate termodinamiche sia del sistema che dell'ambiente (cambiamento di stato)
- se ambiente e sistema sono isolati dall'esterno (non scambiano energia con l'esterno) dopo un certo tempo cessa lo scambio di energia e le coordinate termodinamiche raggiungono valori che verranno mantenuti invariati nel tempo (stato costante)*

Queste proprietà vengono descritte introducendo alcuni nuovi concetti

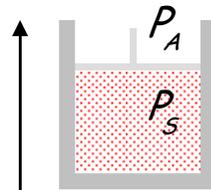
si definisce *trasformazione termodinamica* la variazione nel tempo dello *stato* (coordinate termodinamiche) determinata dallo scambio di energia (lavoro meccanico, calore) tra sistema ed ambiente. In generale gli stati di una trasformazione si chiamano *stati di non equilibrio*.

si definisce *stato di equilibrio* lo stato costante nel tempo raggiunto dal sistema a seguito dello scambio di energia (lavoro meccanico, calore) con l'ambiente (nella ipotesi che ambiente e sistema siano isolati dall'esterno). Nello stato di equilibrio lo scambio di energia si interrompe.

* un sistema fisico che evolve verso uno stato di equilibrio è un sistema che soddisfa il II principio

Esempi

- Superficie flessibile, differenza di pressione tra sistema ed ambiente: *scambio di lavoro meccanico*



$$\begin{aligned} dL &= \vec{f} \cdot d\vec{l} = \\ &= (P_S - P_A) S dl = (P_S - P_A) dV \end{aligned}$$

Se sistema ed ambiente sono isolati rispetto all'esterno dopo un certo tempo si annulla la differenza di pressione iniziale e si interrompe lo scambio di lavoro meccanico raggiungendo lo *stato di equilibrio*.

- Superficie diatermica, differenza di temperatura tra sistema ed ambiente: *scambio di calore*. Se sistema ed ambiente sono isolati rispetto all'esterno dopo un certo tempo si annulla la differenza di temperatura iniziale e si interrompe lo scambio di calore raggiungendo lo *stato di equilibrio*.

Proprietà delle trasformazioni termodinamiche

- sono sempre determinate da una differenza nel valore di una o più coordinate termodinamiche intensive tra sistema ed ambiente
- dipendono dalla natura della superficie che limita il sistema

Si distinguono in proposito i seguenti tipi di superficie

superficie rigida (flessibile): non permette (permette) lo scambio di energia nella forma di lavoro meccanico

superficie adiabatica (diatermica): non permette lo scambio di energia nella forma di calore e conseguentemente di sistemi

sistema isolato: non scambia energia (lavoro e calore) con l'ambiente (superfici rigide e adiabatiche)

sistema adiabatico: non scambia calore ma solo lavoro meccanico con l'ambiente (pareti adiabatiche)

Proprietà delle coordinate nel corso di una trasformazione termodinamica

- variano con il tempo e con la posizione (es: compressione, cessione di calore)
- gli *stati di non equilibrio* sono descritti da coordinate termodinamiche dipendenti dal tempo e dalla posizione

L'analisi precedente permette di individuare anche le condizioni affinché si arresti la trasformazione termodinamica

- le coordinate termodinamiche assumono lo stesso valore nell'ambiente e nel sistema
- le coordinate termodinamiche assumono lo stesso valore in tutti i punti del sistema

e quindi le proprietà delle coordinate termodinamiche negli stati di equilibrio

- gli *stati di equilibrio* sono descritti da coordinate termodinamiche indipendenti dal tempo che assumono lo stesso valore nell'ambiente ed in tutti punti del sistema

Termodinamica dei processi irreversibili

sistemi termodinamici lontani dall'equilibrio

Termodinamica classica

sistemi termodinamici prossimi all'equilibrio

In tali sistemi le trasformazioni hanno le seguenti caratteristiche

- differenza infinitesima tra le coordinate termodinamiche dell'ambiente e del sistema
- trasformazione su tempi infinitamente lunghi (trasformazione infinitamente lenta)
- il sistema eguaglia i valori delle coordinate termodinamiche in tutti i punti interni

lo stato è allora prossimo ad uno stato di equilibrio e la trasformazione avviene attraverso una sequenza di stati di equilibrio :

si definisce *trasformazione quasi statica* una trasformazione che avviene attraverso una sequenza di stati prossimi all'equilibrio

Scambi di calore

Le proprietà generali delle trasformazioni termodinamiche valgono anche quando queste sono limitate agli scambi di calore (sistema ed ambiente separati da una superficie rigida e diatermica)

- cambiano col tempo le coordinate termodinamiche sia del sistema che dell'ambiente (cambiamento di stato)
- se ambiente e sistema sono isolati dall'esterno (non scambiano energia con l'esterno) dopo un certo tempo cessa lo scambio di calore e le coordinate termodinamiche raggiungono valori che verranno mantenuti invariati nel tempo (stato costante)

i concetti di trasformazione e stato di equilibrio rimangono immutati tuttavia

si definisce *stato di equilibrio termico* lo stato di equilibrio raggiunto dal sistema a seguito dello scambio di calore con l'ambiente (separati da una superficie rigida e diatermica e sempre nella ipotesi che ambiente e sistema siano isolati dall'esterno). Nello stato di equilibrio termico lo scambio di calore si interrompe.

L'esperimento mostra che gli stati di equilibrio raggiunti da queste trasformazioni (equilibrio termico) soddisfano la seguente proprietà detta *Principio Zero della Termodinamica*

dati tre sistemi termodinamici A , B e C se A è all'equilibrio termico con B e B è all'equilibrio termico con C allora anche A è all'equilibrio termico con C .

Il principio zero permette di introdurre il concetto di temperatura

$$\text{All'equilibrio termico si ha } f_{AB}(x_1 \dots x_l, y_1 \dots y_m) = 0 \quad f_{BC}(y_1 \dots y_m, z_1 \dots z_n) = 0 \quad f_{AC}(x_1 \dots x_l, z_1 \dots z_n) = 0$$

$$\text{Dalle ultime due si ottiene } z_1 = g_{BC}(y_1 \dots y_m, z_2 \dots z_n) \quad z_1 = g_{AC}(x_1 \dots x_l, z_2 \dots z_n)$$

$$\text{da cui } g_{BC}(y_1 \dots y_m, z_2 \dots z_n) = g_{AC}(x_1 \dots x_l, z_2 \dots z_n)$$

Poiché $f_{AB}(x_1 \dots x_l, y_1 \dots y_m) = 0$ e $g_{BC}(y_1 \dots y_m, z_2 \dots z_n) = g_{AC}(x_1 \dots x_l, z_2 \dots z_n)$ descrivono la stessa cosa ovvero l'equilibrio termico di A e B le variabili di c, le z, devono potersi semplificare

$$h_B(y_1 \dots y_m) = h_A(x_1 \dots x_l) \quad h_A(x_1 \dots x_l) - h_B(y_1 \dots y_m) = 0$$

$$\text{e quindi } f_{AB}(x_1 \dots x_l, y_1 \dots y_m) = h_A(x_1 \dots x_l) - h_B(y_1 \dots y_m) = 0$$

$$\text{Analogamente } f_{BC}(y_1 \dots y_m, z_1 \dots z_n) = h_B(y_1 \dots y_m) - h_C(z_1 \dots z_n) = 0 \quad f_{AC}(x_1 \dots x_l, y_1 \dots y_m) = h_A(x_1 \dots x_l) - h_C(z_1 \dots z_n) = 0$$

$$\text{da cui infine } h_A(x_1 \dots x_l) = h_B(y_1 \dots y_m) = h_C(z_1 \dots z_n) = \vartheta$$

per ogni *sistema termodinamico all'equilibrio termico* esiste una funzione delle coordinate che assume lo stesso valore. Tale funzione prende il nome di *temperatura*.

All'equilibrio termico si ha $\vartheta = h(x_1 \dots x_n)$

- le coordinate termodinamiche $X_1 \dots X_n$ del sistema sono indipendenti dalla posizione e dal tempo
- *allo stato di equilibrio termico è associato un solo valore della temperatura*: anche la temperatura θ è indipendente dalla posizione e dal tempo

la relazione $\vartheta = h(x_1 \dots x_n)$ può essere estesa a tutti gli stati di equilibrio purchè si definisca una procedura per associare ad ogni stato un determinato valore della temperatura. Definita la procedura la relazione prende il nome di *equazione di stato*.

La temperatura

L'associazione di un valore della temperatura ad ogni stato di equilibrio di un sistema S può essere fatta attraverso la seguente procedura

- si assume un sistema termodinamico di riferimento detto *termometro* descritto da una sola coordinata termodinamica z , detta *caratteristica termometrica*, e si fissa arbitrariamente la funzione $\theta=\tau(z)$ detta *funzione termometrica* attraverso una *procedura di taratura* del termometro
- si pone S in contatto termico con il termometro e si aspetta che venga raggiunto lo stato di equilibrio termico
- all'equilibrio termico si ha $h(x_1, \dots, x_n) = \theta = \tau(z)$ per cui leggendo il valore z del termometro possiamo calcolare il valore della temperatura attraverso la funzione termometrica $\theta = \tau(z)$

Valgono le seguenti osservazioni

- nella operazione di misura della temperatura il termometro perturba il sistema : la massa del termometro deve essere trascurabile rispetto alla massa del sistema
- l'unità di misura della temperatura (scelta della caratteristica e funzione termometriche) deve essere stabile e riproducibile e quindi fondata su fenomeni stabili e riproducibili

La scala delle temperature Celsius (sistema MKSA, procedura di taratura valida prima del 1954)

Scelto un sistema termodinamico di riferimento (termometro) descritto dalla coordinata z , si costruisce la **scala Celsius delle temperature**

- assumendo una relazione lineare tra caratteristica termometrica Z e temperatura (funzione termometrica lineare)

$$t_c = az + b$$

- assumendo due fenomeni fisici di riferimento (punti fissi)

il ghiaccio puro in equilibrio con l'acqua satura d'aria alla pressione di 1 atm cui si attribuisce convenzionalmente il valore $t=0$

l'acqua in equilibrio con il vapore puro alla pressione di 1 atm cui si attribuisce convenzionalmente il valore $t=100$

- si ottiene allora la *funzione termometrica della scala Celsius delle temperature*

$$t_c = az + b \quad \begin{cases} 0 = az_0 + b \\ 100 = az_{100} + b \end{cases} \quad t_c = 100 \frac{z - z_0}{z_{100} - z_0}$$

Esempio: taratura del termometro a mercurio

- in seguito all'acquisizione o cessione di calore da parte del mercurio si ha una variazione di volume. D'altra parte data la forma (bulbo e colonna) si ha $dV = \sigma dh$ per cui le differenze di quota h della colonna misurano le variazioni di temperatura
- indicando con h_0 e h_{100} le altezze della colonna quando il termometro è in equilibrio termico con un sistema ai due punti fissi si ottiene la seguente *funzione termometrica per il termometro a mercurio*

$$t_c = 100 \frac{h - h_0}{h_{100} - h_0}$$



Esempio: taratura del termometro a gas a volume costante. Scala Kelvin delle temperature.

- Data una quantità costante di gas mantenuta a volume costante l'acquisizione o cessione di calore determina una variazione della pressione del gas. h misura la differenza di pressione tra gas e ambiente
- si assumono due fenomeni fisici di riferimento (punti fissi)
- si assume una relazione lineare tra caratteristica termometrica (pressione, dislivello) e temperatura (funzione termometrica lineare)

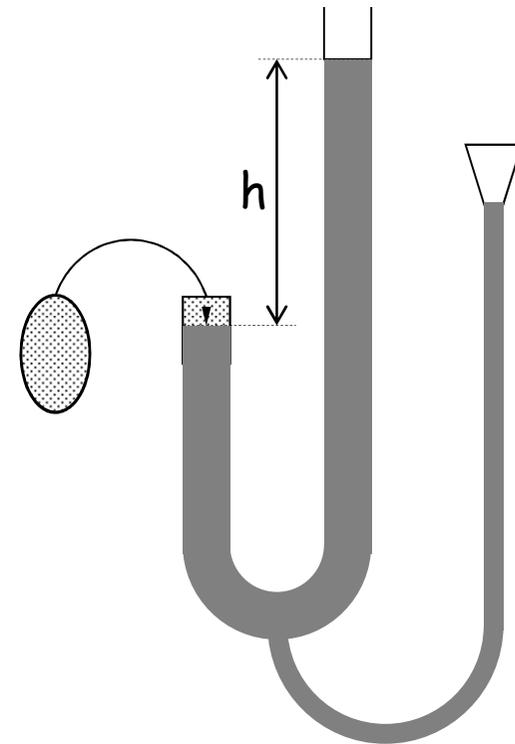
$$P = a h + P_{est}$$

$$t = a P + b \quad \begin{cases} 0 = a P_0 + b \\ 100 = a P_{100} + b \end{cases} \quad t_c = 100 \frac{P - P_0}{P_{100} - P_0}$$

- per i gas rarefatti ($P_0 \rightarrow 0$) vale la II legge di Gay-Lussac

$$t_c = \lim_{P_0 \rightarrow 0} 100 \frac{P - P_0}{P_0 \left(1 + \frac{100}{\alpha_0}\right) - P_0} \quad t_c = \lim_{P_0 \rightarrow 0} \alpha_0 \left(\frac{P}{P_0} - 1\right) = \lim_{P_0 \rightarrow 0} 273.15 \left(\frac{P}{P_0} - 1\right)$$

che fornisce la *funzione termometrica* per la costruzione della *scala Celsius* con il *termometro a gas rarefatto*



II legge di Gay - Lussac

$$P = P_0 \left(1 + \frac{t}{\alpha_0}\right) \quad \alpha_0 = 273.15 \text{ } ^\circ\text{C}$$

- dato che il minimo valore della pressione è nullo, le proprietà dei gas rarefatti indicano l'esistenza di una temperatura minima

$$t_c(\text{min}) = \lim_{P_0 \rightarrow 0} \alpha_0 \left(\frac{P(\text{min})}{P_0} - 1 \right) = -\alpha_0 = -273.15 \text{ } ^\circ\text{C}$$

che può essere assunta come zero delle temperature mantenendo la stessa spaziatura tra i gradi. Si ottiene

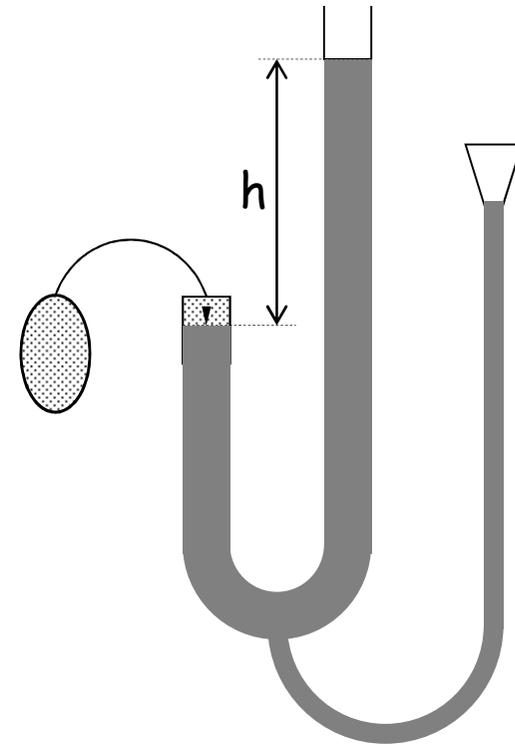
$$T = t_c + \alpha_0 = t_c + 273.15$$

detta *scala delle temperature Kelvin (K)*

- in questa scala si esprime più semplicemente anche la *funzione termometrica* per la costruzione della *scala kelvin* con il *termometro a gas rarefatto*

$$T = t_c + \alpha_0 = \lim_{P_0 \rightarrow 0} \alpha_0 \left(\frac{P}{P_0} - 1 \right) + \alpha_0$$

$$T = \lim_{P_0 \rightarrow 0} \alpha_0 \frac{P}{P_0} = \lim_{P_0 \rightarrow 0} 273.15 \frac{P}{P_0}$$



La scala delle temperature Kelvin (sistema internazionale SI, procedura di taratura valida dopo il 1954)

La scala Celsius delle temperature basata sui due punti fissi presenta alcuni inconvenienti

- necessaria una accurata misura di pressione per individuare il punto di ebollizione (10 mm Hg ~ alcune 10 °C). Meno critico il punto di congelamento (10 mm Hg ~ 10⁻⁵ °C)

per cui si modifica la procedura e si introduce una nuova scala. Scelto un sistema termodinamico di riferimento (termometro) descritto dalla coordinata z , si costruisce la **scala Kelvin delle temperature**

- assumendo una relazione lineare tra caratteristica termometrica Z e temperatura (funzione termometrica lineare) $T = az + b$
- assumendo un solo punto fisso, il **punto triplo dell'acqua** : acqua distillata pura in un bulbo senza aria a contatto con sostanza refrigerante fino a formare un sottile strato di ghiaccio all'interno. Coesistenza delle fasi liquida, solida e gassosa con temperatura ben definita (0.01 °C, 273.16 °K) ed indipendente dalla pressione
- richiedendo che la spaziatura tra i gradi sia identica a quella delle scale Celsius e Kelvin definite attraverso la precedente procedura $0 = a \cdot 0 + b, b = 0$
- si ottiene allora la seguente *funzione termometrica per la scala Kelvin delle temperature*

$$T = az + b \quad \begin{cases} b = 0 \\ 273.16 = a z_3 \end{cases} \quad T = \frac{273.16}{z_3}$$

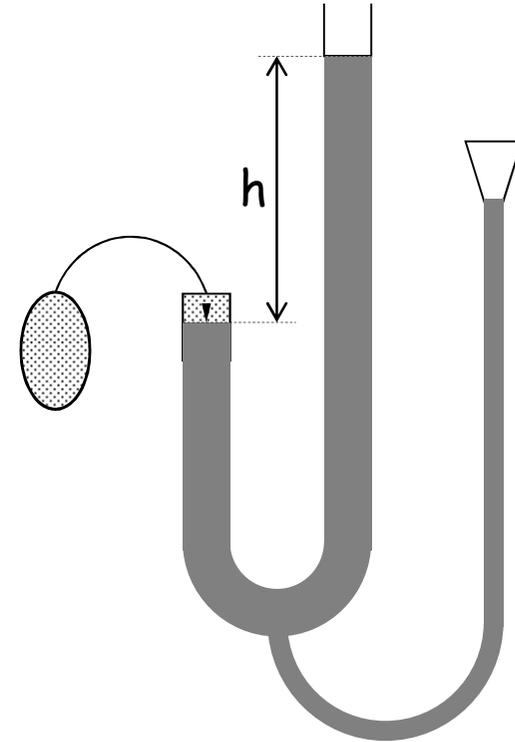
Esempio: taratura del termometro a gas a volume costante. Scala Kelvin delle temperature.

- Data una quantità costante di gas mantenuta a volume costante l'acquisizione o cessione di calore determina una variazione della pressione del gas. h misura la differenza di pressione tra gas e ambiente
- si assume un solo punto fisso, il punto triplo dell'acqua
- si assumono la relazione

$$P = ah + P_{est}$$

e la seguente funzione termometrica

$$t_K = \lim_{P_3 \rightarrow 0} 273.16 \frac{P}{P_3}$$



La pressione

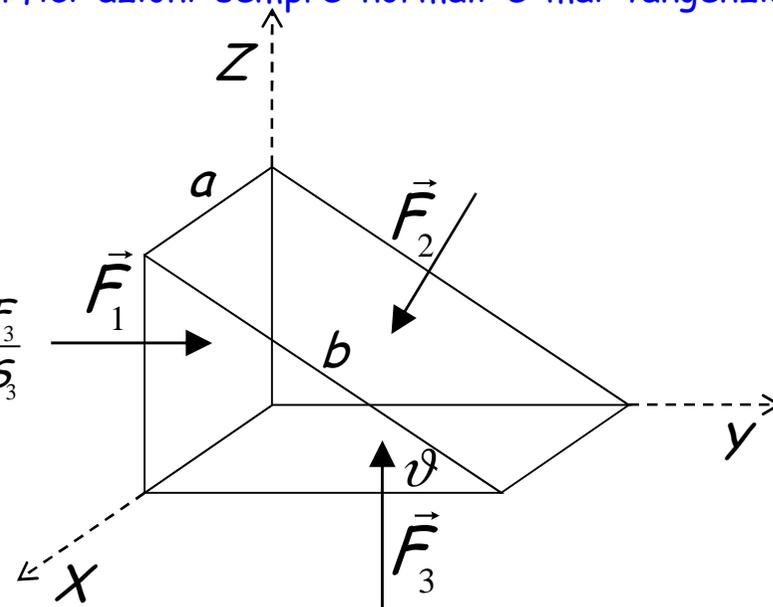
I fluidi (liquidi e aeriformi) esercitano sulle superfici azioni sempre normali e mai tangenziali (assenza degli sforzi di taglio).

Data una porzione infinitesima di fluido si ha

$$\vec{F}_1 + \vec{F}_2 + \vec{F}_3 = \vec{0} \quad \begin{cases} F_1 - F_2 \sin \vartheta = 0 \\ F_3 - F_2 \cos \vartheta = 0 \end{cases} \quad \begin{cases} F_1 = F_2 \sin \vartheta \\ F_3 = F_2 \cos \vartheta \end{cases}$$

$$\frac{F_1}{S_1} = \frac{F_2}{S_2} = \frac{F_3}{S_3}$$

$$\begin{cases} S_1 = ab \sin \vartheta \\ S_2 = ab \\ S_3 = ab \cos \vartheta \end{cases} \quad \begin{cases} S_1 = S_2 \sin \vartheta \\ S_3 = S_2 \cos \vartheta \end{cases}$$



Un fluido esercita su di una superficie immersa una forza sempre perpendicolare. Inoltre il rapporto tra il modulo della forza ed il valore della superficie è indipendente dalla sua orientazione. Si definisce allora pressione

$$P = \lim_{\Delta S \rightarrow 0} \frac{|\overrightarrow{\Delta F}|}{\Delta S} = \frac{dF}{dS}$$

Unità di misura

- **pascal (pa)**

*Unità del sistema Internazionale : forza di 1 N su di una superficie di 1 m²,
bar=10⁵ pa, mbar=10² pa*

- **torr o mm Hg**

pressione esercitata da una colonna di mercurio alta 1 mm

$$P(1\text{torr}) = \frac{F}{S} = \frac{mg}{S} = \frac{\rho S h g}{S} = \rho h g$$
$$= 13.5951 \frac{10^{-3}}{10^{-6}} \times 10^{-3} \times 9.80665 = 133.322 \text{ pa} = 1.33322 \text{ mbar}$$

- **atmosfera (atm)**

*pressione media dell'aria a livello del mare alla temperatura T=°15 e
latitudine λ=°45 (corrisponde a 760 torr)*

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ torr} = 760 \times 133.322 = 101325 \text{ pa} = 1013.25 \text{ mbar}$$

Equazione di stato dei gas rarefatti

Un gas all'equilibrio è descrivibile dalle coordinate V , P e t (che supponiamo misurata nella scala Celsius). Per il principio zero deve sussistere tra queste una relazione detta equazione di stato $T=f(P,V)$ che può essere trovata solo per via sperimentale.

- trasformazione isoterma di un gas *legge di Boyle (1662) e Mariotte (1676)*

$$\text{se } t = \text{cost} \quad PV = K$$

- trasformazione isobara di un gas *I legge di Gay-Lussac (1802)*

$$\text{se } P = \text{cost} \quad V = V_0 \left(1 + \frac{t}{\alpha_0}\right) \quad \alpha_0 = 273.15 \text{ } ^\circ\text{C}$$

- trasformazione isocora di un gas *II legge di Gay-Lussac (1802)*

$$\text{se } V = \text{cost} \quad P = P_0 \left(1 + \frac{t}{\alpha_0}\right) \quad \alpha_0 = 273.15 \text{ } ^\circ\text{C}$$

- legge di Avogadro : una mole di gas ($N_a=6.022 \times 10^{23}$ molecole) alla pressione di 1 atm ed a $t=0^\circ\text{C}$ occupa un volume di 22.414 litri

la compatibilità delle prime tre leggi sperimentali fornisce le condizioni

$$PV = K(t) \quad \begin{cases} PV = K(t) \\ PV_0 = K(t) \end{cases} \quad \begin{cases} V = \frac{K(t)}{P_0} = V_0 \left(1 + \frac{t}{\alpha_0}\right) \\ P = \frac{K(t)}{V_0} = P_0 \left(1 + \frac{t}{\alpha_0}\right) \end{cases} \quad \begin{cases} K(t) = P_0 V_0 \left(1 + \frac{t}{\alpha_0}\right) \\ K(t) = P_0 V_0 \left(1 + \frac{t}{\alpha_0}\right) \end{cases} \quad K(t) = P_0 V_0 \left(1 + \frac{t}{\alpha_0}\right)$$

$$PV = \frac{P_0 V_0}{\alpha_0} (\alpha_0 + t)$$

Come si determina $P_0 V_0 / \alpha_0$? Supponendo si avere N molecole di gas dalla legge di Avogadro si ha (si ricordi che P_0 e V_0 sono riferiti a $t=0$)

$$P_0 V_0 (N \text{ molecole}) = P_0 V_0 \left(\frac{N}{N_a} N_a \text{ molecole} \right) = \frac{N}{N_a} P_0 V_0 (N_a \text{ molecole})$$

$$= \frac{N}{N_a} 1 \times 22.414 \text{ atm} \cdot \text{l} = n 22.414 \text{ atm} \cdot \text{l}$$

$$\frac{P_0 V_0 (N \text{ molecole})}{\alpha_0} = n \frac{22.414}{273.15} = n 0.08026 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{^\circ\text{C}} = n 0.08026 \frac{101325 \times 10^{-3} \text{ pa} \cdot \text{m}^3}{1 \text{ K}} = n 8.314 \frac{\text{J}}{\text{K}} = nR$$

se ora utilizziamo la scala delle temperature Kelvin $T = t + \alpha_0$ potremo scrivere la equazione di stato dei gas rarefatti o perfetti

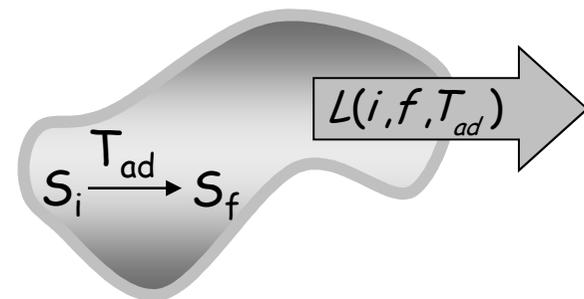
$$PV = nRT \quad R = 8.314 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

I° Principio della Termodinamica

La prima delle leggi che governano gli scambi di calore ed energia tra sistema ed ambiente può essere formulata a partire dai seguenti fatti

- sia dato un sistema S in grado di scambiare solo lavoro meccanico con l'ambiente (ovvero limitato da una superficie adiabatica)
- immaginiamo che in seguito allo scambio di lavoro meccanico con l'ambiente il sistema S si porti dallo stato di equilibrio $S_i=(X_1^i, X_2^i, \dots, X_n^i)$ allo stato di equilibrio $S_f=(X_1^f, X_2^f, \dots, X_n^f)$
- *principio di conservazione della energia*: l'energia non si crea ne si distrugge
- attraverso il lavoro meccanico viene scambiata energia tra sistema ed ambiente per cui l'energia acquisita dall'ambiente (che è uguale al lavoro meccanico compiuto) deve eguagliare quella persa dal sistema e viceversa
- deve esistere allora la grandezza *energia interna* U che descrive la quantità di energia contenuta nel sistema. Tenendo conto che la sua variazione ΔU dipenderà in generale dalle coordinate degli stati di equilibrio e dalla trasformazione adiabatica eseguita T_{ad} scriveremo (convenzione del segno positivo al lavoro eseguito dal sistema sull'ambiente)

$$L(i, f, T_{ad}) = -\Delta U(i, f, T_{ad})$$



non sarebbe possibile sviluppare ulteriormente questa espressione senza il seguente importante fatto sperimentale

- l'esperienza mostra che il lavoro scambiato nel corso di una trasformazione adiabatica non dipende dal tipo di trasformazione ma solo dagli stati di equilibrio iniziale e finale (si noti la convenzione sul segno)

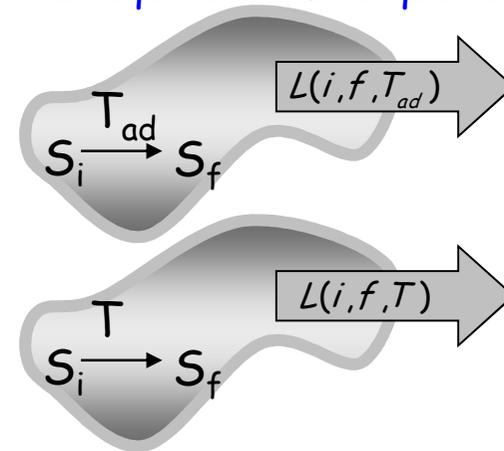
$$L(i, f, T_{ad}) = -\Delta U(i, f, T_{ad}) = -\Delta U(i, f) = -(U(f) - U(i))$$

- dunque *esiste una funzione di stato (funzione delle sole coordinate termodinamiche) che descrive il contenuto energetico del sistema*

immaginiamo ora che lo stesso sistema S possa scambiare con l'ambiente sia lavoro che calore (si è sostituita la superficie adiabatica con una superficie diatermica e si è stabilita una differenza di temperatura tra sistema ed ambiente) ed immaginiamo che in seguito allo scambio di lavoro meccanico con l'ambiente il sistema S si porti nuovamente dallo stato di equilibrio S_i a quello S_f

- l'esperienza mostra che il lavoro scambiato nel corso di una generica trasformazione è diverso (maggiore o minore) da quello scambiato nel corso di una trasformazione adiabatica tra gli stessi stati

$$L(i, f, T) \neq L(i, f, T_{ad})$$



dato che rispetto a prima il sistema può scambiare anche calore possiamo ipotizzare che

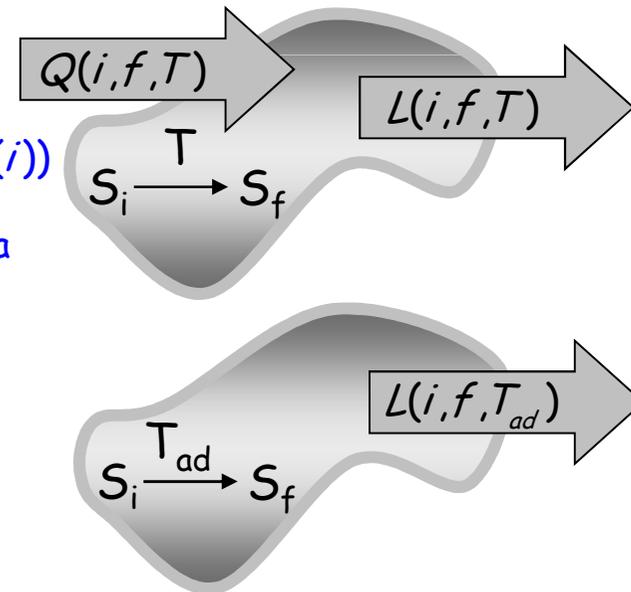
- il calore (come il lavoro meccanico) consista in uno scambio di energia tra sistema ed ambiente. In questo modo *il calore viene definito come un trasferimento di energia non meccanico tra sistema ed ambiente dovuto ad una differenza di temperatura*
- valga il principio di conservazione della energia
- attraverso il lavoro meccanico ed il calore viene scambiata energia tra sistema ed ambiente. In accordo con il principio di conservazione della energia deve essere soddisfatta una relazione di bilancio (convenzione del segno positivo al calore entrante nel sistema)

$$Q(i, f, T) = L(i, f, T) - L(i, f, T_{ad})$$

$$L(i, f, T_{ad}) = -(U(f) - U(i))$$

- giungiamo allora alla formulazione matematica del I principio della termodinamica

$$Q = U(f) - U(i) + L$$



Energia interna dei gas rarefatti

Studiata nella espansione libera adiabatica

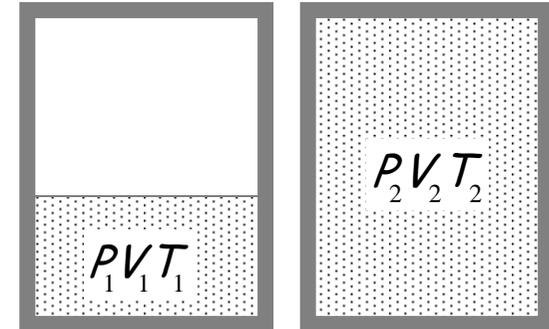
$$dQ = dU + dL = dU + p dV$$

adiabatica

$$dQ = 0$$

pressione esterna nulla $dL = p dV = 0$

$$dU = 0$$



si misurano le temperature negli stati di equilibrio iniziale e finale : *la variazione di temperatura $\Delta T = T_2 - T_1$ tende ad annullarsi con la rarefazione del gas per cui si assume, per i gas rarefatti, $\Delta T = 0$.*

D'altra parte si ha in generale

$$U = U(P, V, T) \quad f(P, V, T) = 0 \quad U = U(P, V) \quad U = U(P, T) \quad U = U(V, T)$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T dP$$

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

da cui $0 = \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$

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

$$U = U(T)$$

l'energia interna di un gas rarefatto è funzione della sola temperatura

Calori specifici dei gas rarefatti

Calori specifici a volume e pressione costanti per un gas

$$C_p = \frac{1}{n} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p \quad C_v = \frac{1}{n} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_v$$

$$dQ = dU + dL = \frac{\partial U}{\partial T} dT + p dV \quad \frac{dQ}{dT} = \frac{\partial U}{\partial T} + p \frac{dV}{dT} \quad C_p = \frac{1}{n} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p = \frac{1}{n} \frac{\partial U}{\partial T} + \frac{1}{n} p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$
$$C_v = \frac{1}{n} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_v = \frac{1}{n} \frac{\partial U}{\partial T}$$

$$C_p = \frac{1}{n} \frac{\partial U}{\partial T} + \frac{1}{n} p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad V = \frac{nRT}{p} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{nR}{p} \quad C_p = C_v + R$$

$$C_v = \frac{1}{n} \frac{\partial U}{\partial T}$$

relazione tra i calori specifici molari di un gas rarefatto

$$nC_v = \frac{\partial U}{\partial T}$$
$$C_p = C_v + R$$

II° Principio della Termodinamica

Irreversibilità delle trasformazioni termodinamiche

I processi termodinamici possiedono una proprietà che non è descritta dal primo principio e che indica la presenza di altre leggi

- 1) un pendolo oscilla nell'aria di una stanza: dopo un certo tempo il pendolo si ferma e permane indefinitamente in quiete
- 2) due corpi a temperatura diversa sono posti in contatto termico: dopo un certo tempo i due corpi raggiungono la stessa temperatura permanendo indefinitamente in tale condizione
- 3) un gas è contenuto in un recipiente comunicante attraverso un foro con un secondo recipiente : dopo un certo tempo il gas riempie anche il secondo recipiente e permanendo indefinitamente in tale condizione

valgono le seguenti osservazioni

- tali processi avvengono in accordo con il primo principio della termodinamica
- tali processi non possono essere invertiti (ovvero i processi inversi sono impossibili: nessuno ha mai visto un pendolo fermo in un ambiente che cominci spontaneamente ad oscillare, né due corpi alla stessa temperatura che comincino spontaneamente a scaldarsi e raffreddarsi, né un gas distribuito in due recipienti comunicanti che spontaneamente ritorni in uno dei due)

- dato che questa proprietà è non ovvia (i fenomeni meccanici ad esempio sono invertibili) e non è descritta dal primo principio dobbiamo concludere che esistono altre leggi che governano gli scambi energetici tra sistema ed ambiente

Prima di cercare queste leggi vogliamo esprimere i fatti discussi attraverso i concetti della termodinamica (sistema, ambiente, stato, trasformazione etc. etc.).
Notiamo allora che i processi possibili 1), 2) e 3)

- sono trasformazioni termodinamiche (scambi di energia nella forma di lavoro e calore) che portano il sistema dallo stato S_i allo stato S_f e l'ambiente dallo stato A_i allo stato A_f (stati di equilibrio)

Affermare che questi processi non sono invertibili significa affermare che

- se la trasformazione termodinamica T che porta sistema ed ambiente dagli stati S_i, A_i agli stati S_f, A_f è possibile allora la trasformazione T' che porta sistema ed ambiente dagli stati S_f, A_f agli stati S_i, A_i è impossibile

Per esprimere in modo sintetico questa proprietà delle trasformazioni termodinamiche si introduce la seguente definizione

una trasformazione T è *reversibile* quando la trasformazione T' che riporta sistema ed ambiente negli stati iniziali è possibile. *Irreversibile* quando tale trasformazione T' non è possibile

possiamo allora affermare che

le trasformazioni termodinamiche sono irreversibili

NOTA

In fisica fondamentale questi stessi fatti sono descritti ricorrendo al concetto di simmetria e si dice che

- un fenomeno F è temporalmente simmetrico (non possiede una freccia temporale) quando il fenomeno F' ottenuto invertendo il senso dello scorrere del tempo è possibile. Temporalmente asimmetrico (possiede una freccia temporale) quando tale fenomeno F' non è possibile.

sulla base di questa definizione possiamo affermare che

- le trasformazioni termodinamiche sono temporalmente asimmetriche (possiedono una freccia temporale)

Altre simmetrie rilevanti sono la simmetria speculare (parità), la simmetria traslazionale (relatività) la simmetria di gauge etc. etc.

Trasformazioni impossibili

Perché le trasformazioni termodinamiche sono irreversibili? Evidentemente esistono trasformazioni permesse dal I principio che sono vietate. Quali sono?

- analizziamo il caso del pendolo

lo svolgimento del processo fa evolvere sistema ed ambiente da $S_i A_i$ ad $S_f A_f$

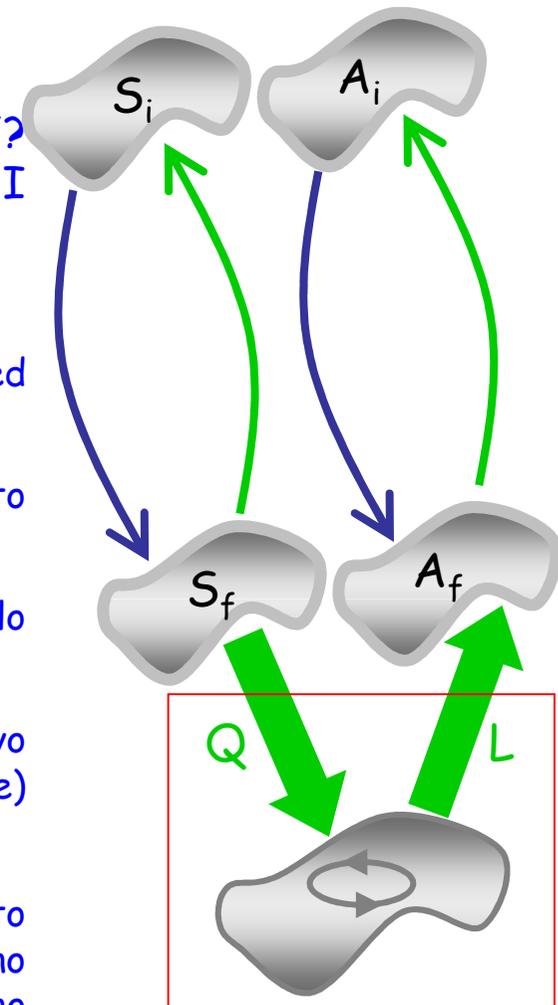
il sistema (aria) può essere riportato nello stato iniziale prelevando calore

l'ambiente (pendolo) può essere riportato nello stato iniziale compiendo lavoro

il calore potrebbe essere trasformato in lavoro in un nuovo sistema termodinamico (che fa parte dell'ambiente) attraverso una *trasformazione ciclica*

il complesso di queste trasformazioni è vietato (irreversibile) d'altra parte le prime tre sono sicuramente permesse (la prima accade le rimanenti sono possibili) dunque la trasformazione vietata è l'ultima

NOTA : una trasformazione si dice **ciclica** se le coordinate termodinamiche degli stati iniziale e finale coincidono



- In tutti i casi la causa della irreversibilità delle trasformazioni termodinamiche può essere ricondotta alla impossibilità della conversione, nel corso di una trasformazione ciclica, di calore in lavoro.

Elevando a principio questo fatto si perviene al **II principio della termodinamica nella forma di Kelvin-Plank**

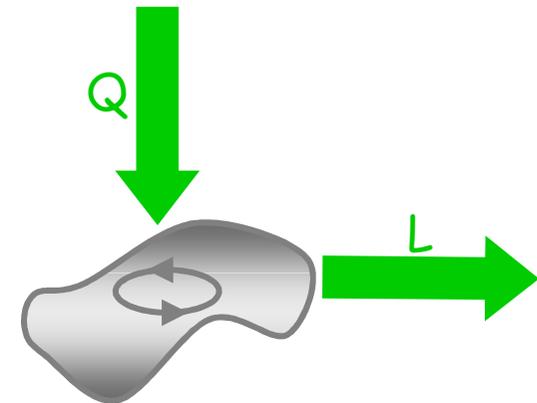
In un sistema termodinamico è impossibile realizzare una trasformazione ciclica nel corso della quale una frazione di calore viene convertita in lavoro

Nota : non è possibile realizzare un motore (sistema termodinamico ciclico) che preleva calore dal mare e lo trasforma in lavoro

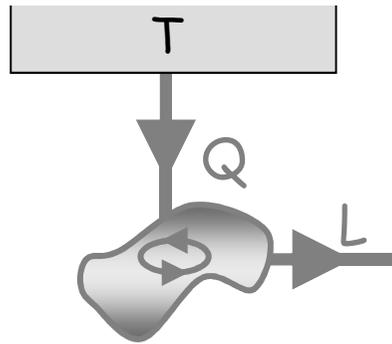
Affinchè gli scambi di calore tra sistema ed ambiente avvengano a temperatura definita si introduce il concetto di **serbatoio di calore o termostato**

si definisce serbatoio di calore (termostato) un sistema che può acquistare o cedere calore senza cambiare la propria temperatura

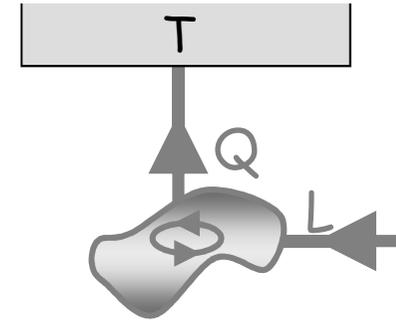
NOTA : nel seguito ogniqualvolta viene scambiato calore tra sistema ed ambiente immagineremo che l'ambiente operi come termostato ad una ben precisa temperatura



Trasformazione vietata dal II principio

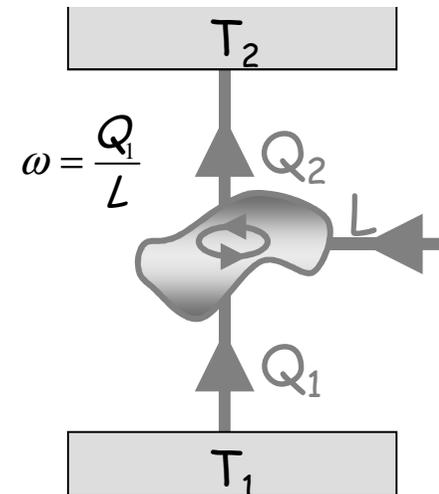
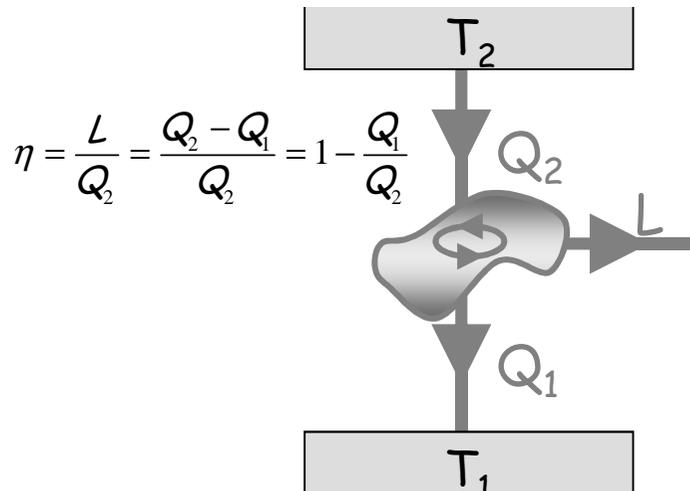


Trasformazione permessa dal II principio

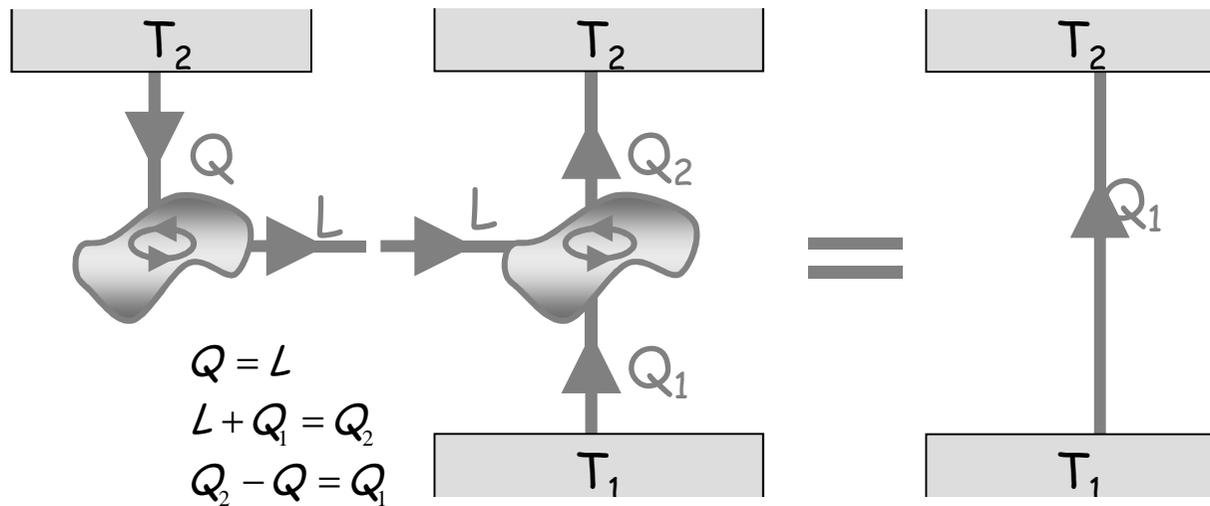


non vi sono altre trasformazioni cicliche con scambi di calore ad una singola temperatura. In ordine di complessità dobbiamo considerare allora *trasformazioni cicliche con scambi di calore a due temperature*

Trasformazioni permesse dal II principio



combinando trasformazioni permesse con trasformazioni vietate si ottengono **altre trasformazioni vietate**



questa nuova trasformazione vietata a due temperature ha dunque lo stesso contenuto fisico di quella ad una temperatura dell'enunciato di Kelvin-Planck. L'impossibilità di questa nuova trasformazione costituisce il **II principio nella forma di Clausius**

In un sistema termodinamico è impossibile realizzare una trasformazione il cui unico risultato è quello di trasferire calore da un corpo freddo ad uno caldo

Teorema di Carnot

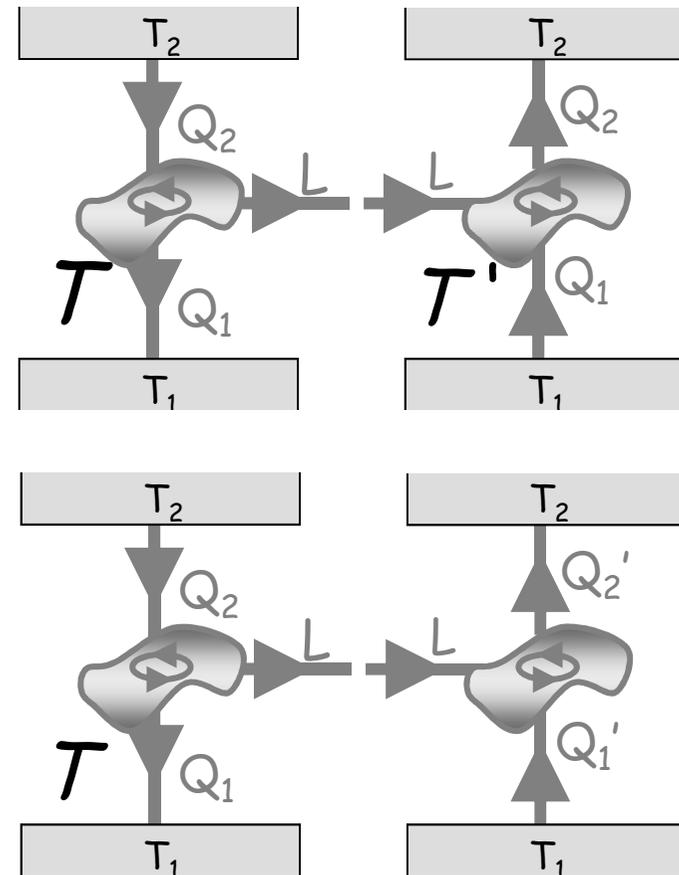
Esploriamo le conseguenze del I e II principio della termodinamica

• se T è una trasformazione ciclica reversibile allora è possibile riportare sistema ed ambiente nello stato iniziale per cui *se T è una trasformazione ciclica reversibile esiste una trasformazione T' che inverte i flussi di calore*

• se T è una trasformazione ciclica irreversibile allora non è possibile riportare sistema ed ambiente nello stato iniziale per cui *se T è una trasformazione ciclica irreversibile non esiste una trasformazione T' che inverte i flussi di calore*. In particolare il II principio (Clausius) richiede che

$$Q_2 - Q_2' \geq 0$$

$$Q_1 - Q_1' \geq 0$$



Consideriamo ora due trasformazioni cicliche una generica (reversibile o irreversibile) T ed una reversibile T_R che prelevano la stessa quantità di calore dal serbatoio a temperatura superiore

- il rendimento delle trasformazioni vale

$$\eta = \frac{L}{Q_2} \quad \eta_R = \frac{L'}{Q_2}$$

- dato che T_R è reversibile esiste la trasformazione ciclica T_R' che inverte i flussi di calore

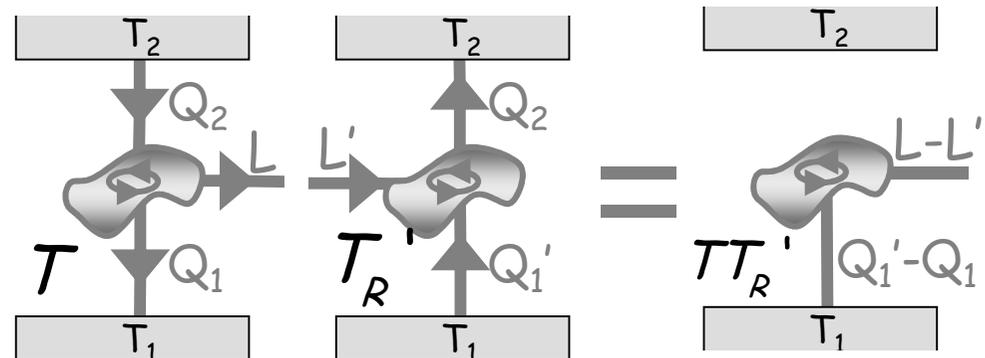
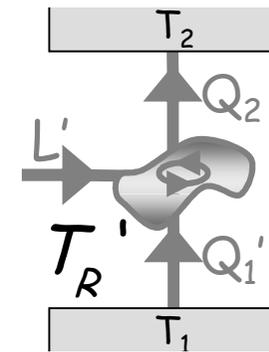
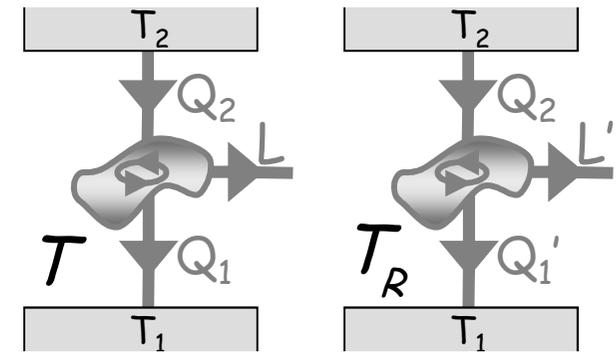
- possiamo allora considerare le trasformazioni cicliche T e T_R' che assieme formano una trasformazione ciclica che scambia calore con un solo serbatoio. Affinchè sia soddisfatto il II principio (Kelvin Plank) si deve avere

$$L - L' \leq 0$$

da cui consegue

$$L \leq L' \quad L/Q_2 \leq L'/Q_2 \quad \eta \leq \eta_R$$

il rendimento di una generica trasformazione ciclica è sempre minore o uguale a quello di una trasformazione ciclica reversibile



Consideriamo due trasformazioni cicliche reversibili T_{R1} e T_{R2} con rendimenti

$$\eta_{R1} \neq \eta_{R2}$$

• pensando T_{R1} come trasformazione ciclica generica e T_{R2} come trasformazione ciclica reversibile si ha

$$\eta \leq \eta_R \quad \eta_{R1} \leq \eta_{R2}$$

• pensando T_{R2} come trasformazione ciclica generica e T_{R1} come trasformazione ciclica reversibile si ha

$$\eta \leq \eta_R \quad \eta_{R2} \leq \eta_{R1}$$

dunque l'unica possibilità è che T_{R1} e T_{R2} abbiano lo stesso rendimento per cui *le trasformazioni cicliche reversibili hanno tutte lo stesso rendimento.*

• dato che le trasformazioni cicliche reversibili hanno lo stesso rendimento e dato che per una generica trasformazione ciclica $\eta \leq \eta_R$

consegue che *le trasformazioni cicliche irreversibili hanno sempre rendimento inferiore alle trasformazioni cicliche reversibili*

Raccogliendo le conclusioni si perviene alla formulazione del **Teorema di Carnot**

Data una trasformazione con scambi di calore a due temperature, il rendimento di una trasformazione ciclica irreversibile è sempre inferiore a quello di una trasformazione ciclica reversibile inoltre tutte le trasformazioni cicliche reversibili hanno lo stesso rendimento

Il rendimento di una trasformazione ciclica reversibile tra due serbatoi

Il teorema di Carnot rende possibile il calcolo teorico del rendimento di una trasformazione ciclica reversibile tra due serbatoi. Questo è possibile perché

- le trasformazioni cicliche tra due serbatoi sono necessariamente costituite da due trasformazioni isoterme a diversa temperatura e due trasformazioni adiabatiche
- tutte le trasformazioni cicliche reversibili tra due serbatoi hanno lo stesso rendimento indipendentemente dalla sostanza che compone il sistema termodinamico (teorema di Carnot)
- in un calcolo la reversibilità è garantita nel momento in cui gli stati della trasformazione sono descritti come stati di equilibrio le cui coordinate termodinamiche soddisfano una equazione di stato (il calcolo infatti non dipenderà dal verso della trasformazione)

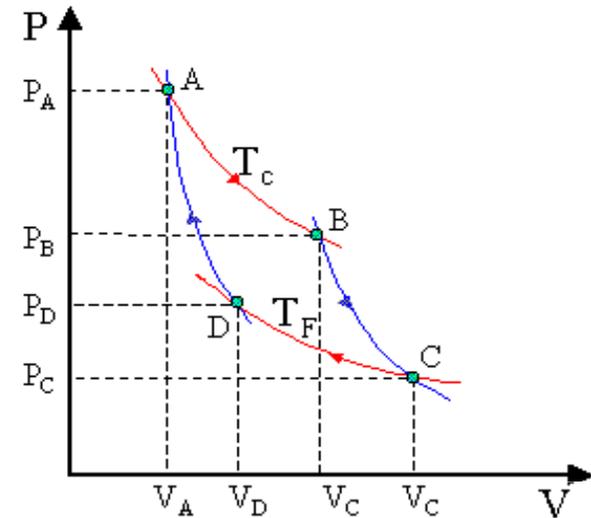
pertanto eseguendo il calcolo nel caso di un

gas rarefatto che esegue una trasformazione ciclica tra due serbatoi costituita da due isoterme a diversa temperatura e due adiabatiche e che evolve attraverso stati di equilibrio le cui coordinate che soddisfano l'equazione di stato (Ciclo di Carnot)

si deve ottenere un risultato di validità generale

$$\left\{ \begin{array}{l} PV = nRT \\ dQ = dU + dL \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} PV = nRT \\ dQ_{is} = dL_{is} \\ dL_{ad} = -dU \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} PV = nRT \\ dQ_{is} = dL_{is} = p dV_{is} \\ dL_{ad} = -dU \\ P dV = -nC_V dT_{ad} \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} - \\ dQ_{is} = dL_{is} = (nRT \frac{dV}{V})_{is} \\ L_{ad} = U_i - U_f \\ nRT \frac{dV}{V} = -nC_V dT_{ad} \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} - \\ Q_{is} = L_{is} = nRT \int_i^f \frac{dV}{V} \\ L_{ad} = U_i - U_f \\ \frac{R}{C_V} \frac{dV}{V} = -\frac{dT}{T}_{ad} \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} - \\ Q_{is} = L_{is} = nRT \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) \\ L_{ad} = U_i - U_f \\ \frac{R}{C_V} \int_i^f \frac{dV}{V} = -\int_i^f \frac{dT}{T} \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} - \\ Q_{is} = L_{is} = nRT \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) \\ L_{ad} = U_i - U_f \\ \frac{R}{C_V} \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) = -\ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) \end{array} \right.$$



$$\left\{ \begin{array}{l} - \\ Q_{is} = L_{is} = nRT \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) \\ L_{ad} = U_i - U_f \\ T_i(V_i)^{\frac{R}{C_V}} = T_f(V_f)^{\frac{R}{C_V}}_{ad} \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} - \\ Q_{AB} = L_{AB} = nRT_C \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)_{is} \\ Q_{CD} = L_{CD} = nRT_F \ln\left(\frac{V_D}{V_C}\right)_{is} \\ L_{BC} = U(T_C) - U(T_F)_{ad} \\ L_{DA} = U(T_F) - U(T_C)_{ad} \\ T_C(V_B)^{\frac{R}{C_V}} = T_F(V_C)^{\frac{R}{C_V}}_{ad} \\ T_F(V_D)^{\frac{R}{C_V}} = T_C(V_A)^{\frac{R}{C_V}}_{ad} \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} - \\ Q_{AB} = L_{AB} = nRT_C \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)_{is} \\ Q_{CD} = L_{CD} = nRT_F \ln\left(\frac{V_D}{V_C}\right)_{is} \\ L_{BC} = U(T_C) - U(T_F)_{ad} \\ L_{DA} = U(T_F) - U(T_C)_{ad} \\ \frac{V_C}{V_D} = \frac{V_B}{V_A} \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} - \\ Q_{AB} = L_{AB} = nRT_C \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)_{is} \\ Q_{CD} = L_{CD} = -nRT_F \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)_{is} \\ L_{BC} = U(T_C) - U(T_F)_{ad} \\ L_{DA} = U(T_F) - U(T_C)_{ad} \end{array} \right.$$

$$L_{ciclo} = L_{AB} + L_{BC} + L_{CD} + L_{DA} = nRT_C \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) + U(T_C) - U(T_F) - nRT_F \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) + U(T_F) - U(T_C) = nR(T_C - T_F) \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$$

$$\eta = \frac{Q_{AB}}{L_{ciclo}} = \frac{nR(T_C - T_F) \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)}{nRT_C \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)} \quad \eta = 1 - \frac{T_F}{T_C}$$

il rendimento di una trasformazione ciclica reversibile tra due serbatoi a temperatura T_2 e T_1 ($T_2 > T_1$) è dato dalla espressione

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

Temperatura termodinamica assoluta

Una prima rilevante conseguenza dei risultati ottenuti consiste nella possibilità di definire una scala delle temperature indipendente dalle proprietà fisiche della sostanza termometrica e basata sugli scambi di calore

- impossibile utilizzare il termometro a gas al di sotto di temperature dell'ordine di 1 °K a causa della liquefazione dei gas

Si consideri allora una qualunque trasformazione termodinamica ciclica e reversibile. Per tale trasformazione vale la relazione

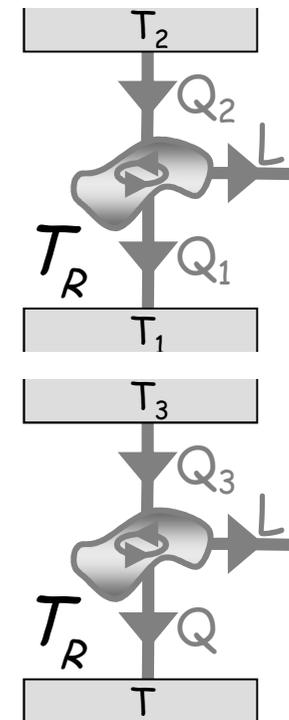
$$\eta = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2} \quad T_1 = T_2 \frac{Q_1}{Q_2}$$

la quale mostra che si può calcolare la temperatura del serbatoio T1 conoscendo quella del serbatoio T2 e misurando i calori acquisiti e ceduti dal sistema. Possiamo allora costruire una scala termometrica

- eseguendo una trasformazione ciclica reversibile tra un serbatoio alla temperatura T3 (punto triplo dell'acqua) ed il sistema di cui vogliamo misurare la temperatura (pensato come serbatoio alla temperatura T incognita)
- ponendo a T3=273.16 °K la temperatura del serbatoio alla temperatura del punto triplo e misurando il calore Q3 acquisito da questo serbatoio ed il calore Q ceduto al sistema di cui si vuole misurare la temperatura

$$T = T_3 \frac{Q}{Q_3}$$

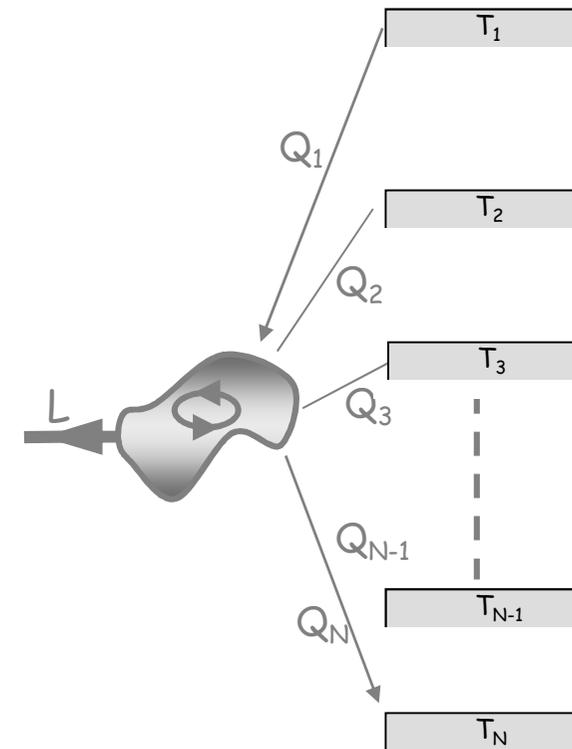
NOTA : si definisce così lo zero assoluto come quella temperatura alla quale una trasformazione ciclica reversibile non cede calore



Teorema di Clausius

Le proprietà di una trasformazione ciclica a due temperature sono soddisfacentemente descritte dal teorema di Carnot e dalle sue conseguenze. Tuttavia il problema non può considerarsi esaurito poiché in una generica trasformazione ciclica gli scambi di calore possono avvenire a qualunque temperatura nel caso limite a temperature variabili con continuità. Per questo risulta necessario estendere il teorema e le sue conseguenze.

- l'idea è quella di considerare una trasformazione ciclica che scambia calore con una serie di serbatoi a temperature differenti (si noti gli scambi di calore con i serbatoi intermedi possono avvenire nei due sensi)
- poi si deve cercare una trasformazione equivalente (che realizzi gli stessi scambi di calore e lavoro) costituita da trasformazioni cicliche a due serbatoi in modo da potere sfruttare il teorema di Carnot



Consideriamo la seguente sequenza di trasformazioni cicliche tra due serbatoi ed applichiamo il teorema di Carnot (e i suoi corollari) alla J-esima trasformazione

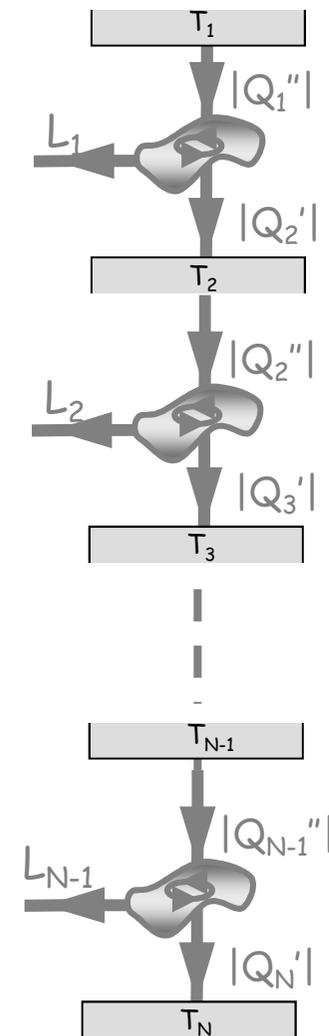
$$\eta_J \leq \eta_J^{rev}$$

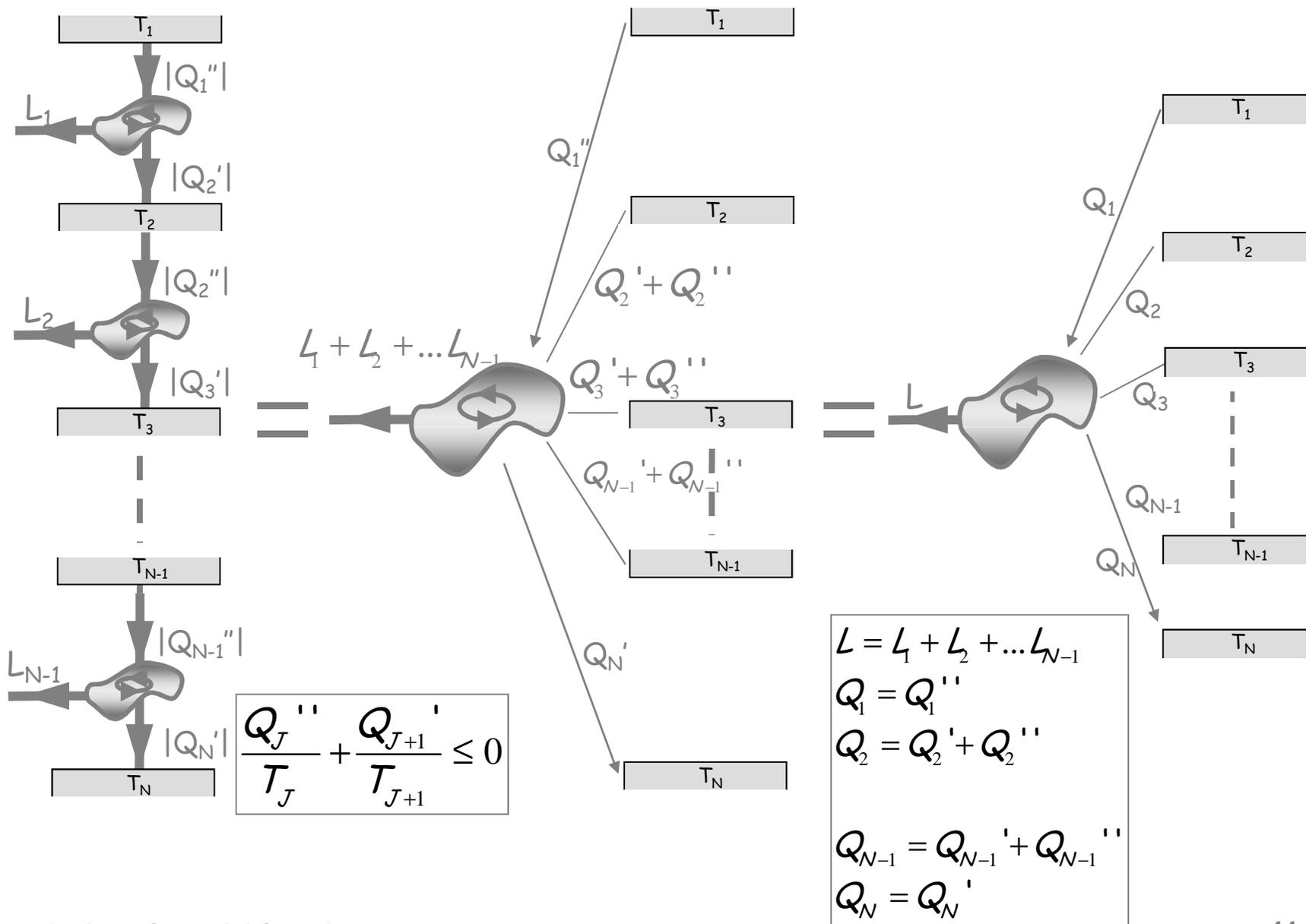
$$1 - \frac{|Q_{J+1}'|}{|Q_J''|} \leq 1 - \frac{|Q_{J+1}^{rev}'|}{|Q_J^{rev}''|} = 1 - \frac{T_{J+1}}{T_J}$$

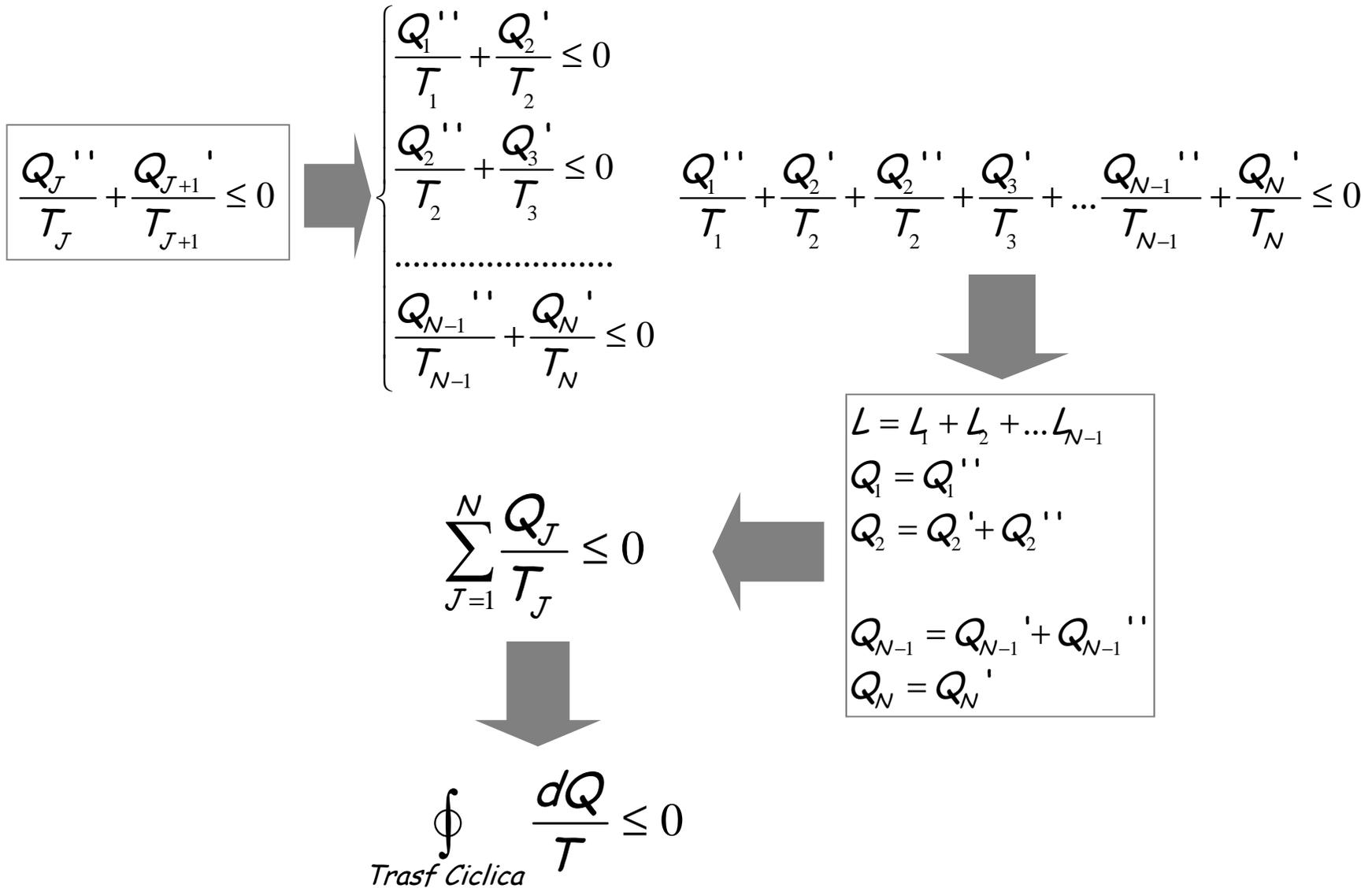
$$\frac{|Q_J''|}{T_J} - \frac{|Q_{J+1}'|}{T_{J+1}} \leq 0$$

$$\frac{Q_J''}{T_J} + \frac{Q_{J+1}'}{T_{J+1}} \leq 0$$

= per le trasformazioni cicliche irreversibili
 < per le trasformazioni cicliche reversibili







Teorema di Clausius

In ogni *trasformazione ciclica* è soddisfatta la relazione

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$

dove il segno di eguaglianza vale per le trasformazioni cicliche reversibili e quello di minoranza per le trasformazioni cicliche irreversibili

Conseguenze del teorema di Clausius

Esistenza della funzione di stato entropia

Consideriamo una **trasformazione ciclica reversibile** si ha

$$\oint_{\text{Rev}} \frac{dQ}{T} = 0 \quad \Rightarrow \quad \int_{X_i}^{X_f} \frac{dQ}{T} = S(X_f) - S(X_i)$$

- esiste una *funzione delle coordinate termodinamiche* (funzione di stato) che chiameremo *entropia*. Pertanto oltre alla funzione di stato energia interna (attraverso la quale possiamo calcolare le variazioni della energia contenuta nel sistema) esiste una seconda funzione di stato detta entropia il cui significato fisico deve essere individuato *
- non sappiamo quanto vale tale funzione in un generico stato del sistema tuttavia sappiamo calcolare la variazione che questa funzione subisce tra due stati. Per calcolare tale variazione dobbiamo semplicemente calcolare l'integrale

$$\int_{X_i}^{X_f} \frac{dQ}{T}$$

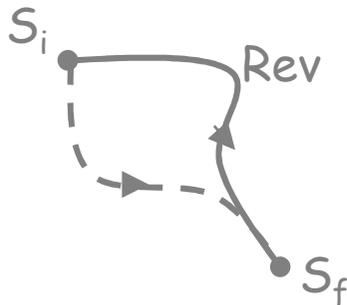
lungo una *trasformazione reversibile qualunque* che connette i due stati

- * le trasformazioni reversibili non esistono in natura anche se possono essere approssimate a piacere. Tuttavia sono di estrema importanza in quanto permettono di individuare la esistenza di una funzione di stato che in quanto tale può essere utilizzata anche nelle trasformazioni reali

Significato della funzione di stato entropia

Quale è il significato della funzione di stato entropia? L'interpretazione di questa nuova grandezza fisica può essere costruita attraverso i seguenti ragionamenti.

Per cominciare consideriamo un sistema S , inizialmente in equilibrio nello stato S_i , esegue una *trasformazione* T (che può essere reversibile o irreversibile) fino a raggiungere lo stato finale S_f per tornare poi, attraverso una *trasformazione reversibile* T' nello stato iniziale S_i



$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0 \quad \oint \frac{dQ}{T} = \int_i^f \frac{dQ}{T} + \int_{f, \text{Rev}}^i \frac{dQ}{T} = \int_i^f \frac{dQ}{T} + S(X_i) - S(X_f)$$

$$\int_i^f \frac{dQ}{T} + S(X_i) - S(X_f) \leq 0$$

$$\boxed{\int_i^f \frac{dQ}{T} \leq S(X_f) - S(X_i)}$$

la relazione prende il nome di **disuguaglianza di Clausius** ed afferma che *l'integrale delle frazioni di calore scambiate dal sistema diviso la temperatura alla quale avviene lo scambio calcolato su di una generica trasformazione da uno stato S_i ad uno stato S_f è sempre minore (se la trasformazione è irreversibile) o uguale (se la trasformazione è reversibile) alla variazione di entropia tra gli stati.*

immaginiamo ora un sistema S che esegue una trasformazione T da uno stato iniziale S_i ad uno finale S_f senza però potere scambiare né calore né lavoro con l'esterno (sistema isolato)

- immaginiamo dapprima che la trasformazione T sia reversibile si ha allora

$$\int_{i, \text{Rev}}^f \frac{dQ}{T} = 0 \quad \text{non scambia calore}$$

d'altra parte dalla disuguaglianza di Clausius per le trasformazioni reversibili si ha

$$\int_{i, \text{Rev}}^f \frac{dQ}{T} = S(X_f) - S(X_i)$$

da cui

$$\boxed{S(X_f) = S(X_i)}$$

in un sistema S isolato che esegue una trasformazione reversibile l'entropia rimane costante

- immaginiamo ora che la trasformazione T sia irreversibile si ha allora

$$\int_{i, \text{Irr}}^f \frac{dQ}{T} = 0 \quad \text{non scambia calore}$$

d'altra parte dalla disuguaglianza di Clausius per le trasformazioni irreversibili si ha

$$\int_{i, \text{Irr}}^f \frac{dQ}{T} < S(X_f) - S(X_i)$$

da cui

$$S(X_f) > S(X_i)$$

in un sistema isolato S che esegue una trasformazione irreversibile l'entropia aumenta

questi esempi mostrano che le trasformazioni irreversibili che avvengono all'interno di un sistema termodinamico aumentano il valore della entropia del sistema mentre le trasformazioni reversibili non sono in grado di farlo. In un certo senso la irreversibilità di una trasformazione è una sorgente di entropia ed il grado di irreversibilità può essere misurato dalla quantità di entropia generata (più propriamente dalla variazione di entropia che determina). Risulta allora giustificata la seguente interpretazione

la variazione di entropia di un sistema isolato misura il grado di irreversibilità delle trasformazioni che avvengono al suo interno

Per completare queste considerazioni è necessario esaminare il caso in cui il sistema non sia isolato ma interagisca con l'ambiente. Per capire cosa succede conviene riscrivere la disuguaglianza di Clausius nel modo seguente

$$S(X_f) \geq S(X_i) + \int_i^f \frac{dQ}{T}$$

dove l'integrale è in generale non nullo poiché possono avvenire scambi di calore con l'ambiente.

Si noti che l'integrale può assumere sia valori positivi (se il sistema acquisisce calore) o negativi (se il sistema cede calore) e che in quest'ultimo caso il sistema potrebbe anche diminuire la propria entropia nel corso della trasformazione.

Questo fatto non è in conflitto con il principio dell'aumento dell'entropia per i sistemi isolati poiché dobbiamo includere nel bilancio anche l'entropia dell'ambiente con cui il sistema interagisce. Anche per l'ambiente avremo quindi

$$S_a(X_f^a) \geq S_a(X_i^a) + \int_i^f \frac{dQ_a}{T_a}$$

dove vale la pena notare che l'integrale della trasformazione del sistema e quello della corrispondente trasformazione dell'ambiente tendono ad avere segni opposti poiché se il sistema cede calore (integrale negativo) l'ambiente l'acquisisce (integrale positivo e viceversa). Per convincersi di questo fatto fino in fondo conviene sommare le disuguaglianze

$$S(X_f) + S_a(X_f^a) \geq S(X_i) + S_a(X_i^a) + \int_i^f \frac{dQ}{T} + \int_i^f \frac{dQ_a}{T_a}$$

ed aggiungere la seguente somma nulla di integrali

$$\int_{\text{Rev}}^i \frac{dQ}{T} + \int_{\text{Rev}}^i \frac{dQ_a}{T_a} = \int_{\text{Rev}}^i \frac{dQ}{T} + \int_{\text{Rev}}^i \frac{dQ_a}{T} = \int_{\text{Rev}}^i \frac{dQ}{T} - \int_{\text{Rev}}^i \frac{dQ}{T} = 0$$

si ottiene

$$\begin{aligned}
 S(X_f) + S_a(X_f^a) &\geq S(X_i) + S_a(X_i^a) + \int_i^f \frac{dQ}{T} + \int_i^f \frac{dQ_a}{T_a} + \int_{\text{Rev}}^i \frac{dQ}{T} + \int_{\text{Rev}}^i \frac{dQ_a}{T_a} = \\
 &= S(X_i) + S_a(X_i^a) + \oint \frac{dQ}{T} + \oint \frac{dQ_a}{T_a} \geq S(X_i) + S_a(X_i^a)
 \end{aligned}$$

tenendo ora presente che unendo sistema ed ambiente le rispettive entropie si sommano (omettiamo la dimostrazione di questa proprietà) e che l'unione di sistema ed ambiente (universo) costituisce un sistema isolato otteniamo per questo la legge dell'aumento della entropia

$$S(X_f) + S_a(X_f^a) \geq S(X_i) + S_a(X_i^a)$$

Immaginiamo ora che il sistema ed ambiente interagendo compiano trasformazioni reversibili. Si ha

$$S(X_f) + S_a(X_f^a) = S(X_i) + S_a(X_i^a)$$

la quale mostra che l'entropia dell'universo rimane costante e che le variazioni di entropia del sistema e dell'ambiente si compensano esattamente (trasferimento di entropia tra sistema ed ambiente).

Se invece le trasformazioni sono irreversibili si ha

$$S(X_f) + S_a(X_f^a) > S(X_i) + S_a(X_i^a)$$

la quale mostra che le variazioni di entropia del sistema e dell'ambiente non si compensano più aumentando l'entropia del sistema complessivo (universo). Valgono allora le seguenti conclusioni

se un sistema termodinamico interagisce con l'ambiente compiendo trasformazioni reversibili la sua entropia può aumentare o diminuire e le sue variazioni sono esattamente compensate da quelle del sistema (trasferimenti di entropia) in modo tale da mantenere costante l'entropia dell'universo. Se invece le trasformazioni sono irreversibili la sua entropia può aumentare o diminuire tuttavia le sue variazioni non sono equilibrate da quelle dell'ambiente (generazione di entropia) e si ha un aumento della entropia dell'universo.

Una nuova formulazione del II principio della termodinamica

La necessità di una seconda legge della termodinamica era emersa osservando che i sistemi termodinamici che noi osserviamo compiono trasformazioni che presentano la peculiare proprietà di essere irreversibili (ovvero le trasformazioni che riportano sistema ed ambiente nello stato iniziale non possono avvenire pur essendo in accordo con il primo principio della termodinamica).

Riconoscemmo poi la causa di questo fatto negli enunciati equivalenti di Kelvin-Plank e Clausius dai quali deducemmo il teorema di Carnot e da questo il teorema di Clausius che ci ha condotti ad introdurre il concetto di entropia ed a riconoscere questa grandezza fisica come una misura del grado di irreversibilità di una trasformazione. In particolare se in un sistema isolato (universo) hanno luogo trasformazioni irreversibili l'entropia del sistema deve aumentare mentre se hanno luogo trasformazioni reversibili l'entropia rimane costante.

Poiché l'esperienza ed anche la semplice osservazione conferma che nei sistemi termodinamici isolati le trasformazioni sono sempre irreversibili dobbiamo concludere che nei sistemi termodinamici isolati l'entropia deve sempre aumentare. Rovesciando l'intera logica possiamo allora assumere l'aumento dell'entropia dei sistemi isolati come causa della irreversibilità delle trasformazioni e come **nuova formulazione del II principio della dinamica**

in un sistema termodinamico isolato le trasformazioni devono sempre determinare un aumento dell'entropia

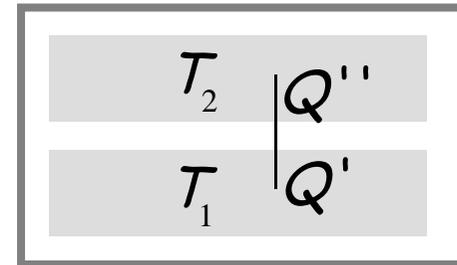
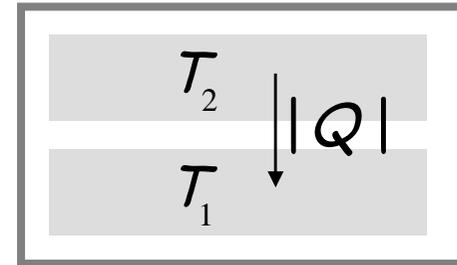
In questa forma assume il ruolo di un vero principio dinamico in grado di determinare il verso delle trasformazioni termodinamiche.

Sia dato il sistema isolato della figura. Come sappiamo il calore fluisce dal serbatoio caldo a quello freddo e non viceversa.

Immaginiamo ora di non sapere in quale verso fluirà il calore ma di conoscere il secondo principio nella forma seguente

in un sistema termodinamico isolato le trasformazioni devono sempre determinare un aumento dell'entropia.

Il sistema sarà allora rappresentato nel modo seguente dove il segno di Q è incognito. Appliciamo il secondo principio indicando con Q'' il calore scambiato dal serbatoio T_2 e con Q' quello scambiato dal serbatoio T_1



$$\Delta S > 0$$

$$\Delta S = \frac{Q''}{T_2} + \frac{Q'}{T_1} \quad \text{dal I principio } Q'' + Q' = 0 \quad Q' = -Q''$$

$$\Delta S = \frac{Q''}{T_2} - \frac{Q''}{T_1} = Q'' \frac{(T_1 - T_2)}{T_1 T_2}$$

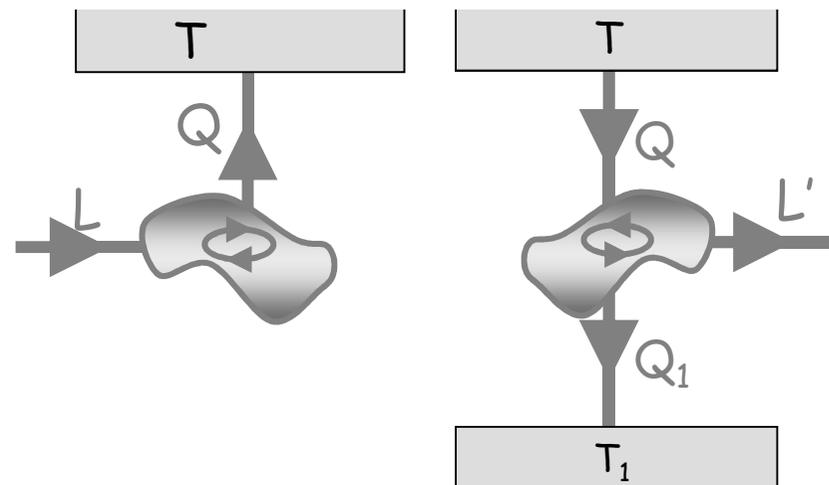
$$Q'' \frac{(T_1 - T_2)}{T_1 T_2} > 0 \quad \text{siccome } T_2 > T_1 \text{ deve essere } Q'' < 0$$

il che significa che il calore abbandonerà il serbatoio T_2 ed entrerà in T_1 .

Ogni volta che il lavoro meccanico viene convertito in calore solo una parte di questo può essere trasformata nuovamente in lavoro.

$$\Delta S = \frac{Q}{T} - \frac{Q}{T} + \frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_1}{T_1}$$

$$L_{\text{perso}} = L - L' = Q_1 = T_1 \Delta S$$



Elementi di Meccanica Statistica

Origini e sviluppo della termodinamica

Gli inizi *L'acqua nelle miniere*

E. Torricelli (1608-1647) scopre la pressione atmosferica

O. Guericke (1602-1686) esperimenti sulla produzione del vuoto

R. Boyle (1662) J.L. Gay-Lussac(1802) legge dei gas

l'aria è una sostanza materiale dotata di proprietà descrivibili in termini di pressione, volume, temperatura.

Il lavoro nelle nuove manifatture ...

J. Watt (1736-1819) inventa la macchina a vapore ad elevato rendimento

dalle sostanze materiali, attraverso opportuni processi, è possibile estrarre lavoro

La costruzione della teoria

S. Carnot(1796-1832) *Rèflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance* (1824) il rendimento delle macchine termiche

E. Clapeyron (1799-1864) *Sur la puissance motrice de la chaleur* (1834)

J.P.Joule (1818-1889) esperimenti sulla equivalenza di lavoro e calore (1841-1848)

W. Thompson-Lord Kelvin (1824-1907) scala assoluta delle temperature (1847), formulazione del secondo principio (1851)

R. Clausius (1822-1888) formulazione equivalente del II principio ed introduzione del concetto di entropia (1865)

J. Mayer (1814-1878) intuisce l'equivalenza di lavoro calore ed energia (1841)

H. Helmholtz (1821-1894) scopre la conservazione della energia in meccanica e la estende ai sistemi termodinamici (1842) esseri viventi compresi

R. Clausius (1822-1888) formulazione matematica del I principio

la termodinamica classica assume un assetto assai vicino a quello discusso: scambi di energia (calore e lavoro) tra sistema (porzione di materia) ed ambiente (la materia circostante), coordinate termodinamiche, stati di equilibrio, trasformazioni, principi zero (Fowler 1930), primo e secondo.

Origini e sviluppo della Meccanica Statistica

La termodinamica classica era riconosciuta come una teoria coerente, completa e generale tuttavia la crescente evidenza della natura atomica della materia e dunque dei gas e di tutti i sistemi termodinamici poneva il problema di ricondurre la termodinamica e le sue leggi alle proprietà e leggi degli atomi. In particolare si poneva il problema di interpretare in chiave atomica i concetti termodinamici di

- pressione (gas)
- temperatura
- calore, energia interna e primo principio
- entropia e secondo principio (legge dell'aumento della entropia nei sistemi isolati)

i tentativi di rispondere a questi interrogativi condussero alla teoria cinetica dei gas e poi alla meccanica statistica.

La pressione dei gas ...

D. Bernoulli (1700-1782) interpreta la pressione come effetto dell'urto di un gran numero di particelle contro le pareti del recipiente (1738)

il calore ...

J.J. Waterson (1811-1883) nel 1845 e A. Kronig (1822-1879) nel 1856 interpretano il calore nei gas come effetto legato moto disordinato delle particelle materiali

si approda alla teoria cinetica dei gas ...

R. Clausius (1822-1888) definisce i fondamenti della teoria cinetica dei gas

- il gas è costituito da un numero enorme di molecole
- le molecole sono considerate come sfere piccolissime ed impenetrabili con dimensioni trascurabili rispetto al contenitore
- la distanza media tra le molecole è molto grande rispetto alle dimensioni delle molecole stesse
- tutte le direzioni del moto sono equiprobabili a causa dei moti caotici
- gli urti sono elastici
- tra un due urti successivi il moto delle molecole è rettilineo uniforme

e spiega pressione, temperatura, e l'equazione di stato dei gas, calore, energia interna e primo principio della termodinamica

la teoria cinetica conseguì molti successi tuttavia era accettata con riserve e da alcuni rifiutata perché non sembrava in grado di spiegare la più importante delle leggi termodinamiche: l'irreversibilità delle trasformazioni affermata dal secondo principio. L'obiezione era di natura generale

- se un gas è composto di particelle materiali e ciascuna di queste segue le leggi reversibili della meccanica anche il gas nel suo complesso risulterà governato da leggi reversibili in contrasto con la evidente irreversibilità di tutti i fenomeni termodinamici

un passo decisivo ...

J.C.Maxwell(1831.1879) scopre la legge della distribuzione delle velocità nei gas (1865). La strategia adottata indica che

- esistono effetti determinati da leggi fisiche ed effetti determinati da leggi statistiche
- i primi sono sempre veri i secondi sono verificati solo in media
- le leggi fisiche sono sempre verificate quelle statistiche possono anche essere violate

si approda alla meccanica statistica ...

L. Boltzmann (1844-1906) modifica radicalmente l'approccio della teoria cinetica spostando l'attenzione dai conteggi di natura statistica sulle particelle materiali ai conteggi di natura statistica sui loro stati : nasce la meccanica statistica.

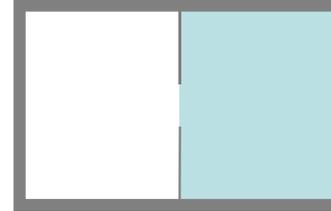
Con il nuovo formalismo risolve il problema della spiegazione del secondo principio della termodinamica dimostrando che un sistema composto da un gran numero di particelle materiali, che seguono le leggi reversibili della meccanica, dà luogo a fenomeni irreversibili di natura statistica. In linea di principio tali fenomeni non sono necessari e potrebbero anche non avvenire tuttavia la loro probabilità è così elevata che da un punto di vista pratico è come se fossero certi.



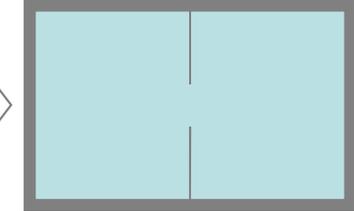
un esempio sulla soluzione del problema della irreversibilità dei fenomeni termodinamici (legge dell'aumento della entropia)

Un sistema isolato è costituito da due volumi comunicanti con foro. Un volume è occupato da un gas in uno stato di equilibrio S_i . Aperto il foro il gas diffonde nel secondo volume fino a raggiungere uno stato di equilibrio S_f dove entrambi i volumi sono occupati. Senza un cambiamento delle condizioni tale stato viene mantenuto indefinitamente

stato di equilibrio iniziale



stato di equilibrio finale



Termodinamica Classica

lo stato di equilibrio S_f ha una entropia maggiore dello stato di equilibrio S_i

in accordo con il secondo principio (legge dell'aumento della entropia) il sistema evolve da S_i ad S_f rimanendovi indefinitamente

il secondo principio vieta al gas di tornare completamente nel solo volume iniziale

essendo il risultato di una legge deterministica il fenomeno deve avvenire necessariamente

La Meccanica Statistica

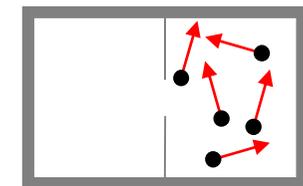
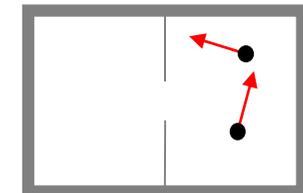
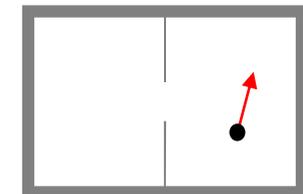
immaginiamo che lo stato S_i sia costituito da N particelle

$N=1$: la particella si muoverà da un volume all'altro. Periodicamente tornerà nel volume iniziale violando il secondo principio.

$N=2$: ogni particella si muoverà da un volume all'altro. Periodicamente, ma più raramente di prima, torneranno nel volume iniziale violando il secondo principio.

N : ogni particella si muoverà da un volume all'altro. Periodicamente potranno tornare tutte nel volume iniziale tuttavia la probabilità si riduce mano a mano che N cresce.

N di un gas : ogni particella si muoverà da un volume all'altro. Non è escluso che possano ad un certo punto tornare tutte nel volume iniziale ma l'evento è così improbabile che risulta in pratica impossibile e lo stato finale S_f (gas che occupa i due volumi) è così probabile che risulta in pratica necessario.



Valgono i seguenti commenti

il secondo principio (legge dell'aumento della entropia) non è una legge fisica deterministica

il secondo principio può anche essere violato

se il numero di particelle è ridotto viene violato frequentemente (tutte le particelle tornano nel volume iniziale)

mano a mano che il numero di particelle aumenta viene violato sempre più raramente

nel caso di un gas la violazione risulta così improbabile da essere in pratica impossibile

il secondo principio diventa legge mano a mano che aumenta il numero di particelle (mano a mano che il sistema aumenta in complessità)

il secondo principio è una *legge fisica statistica o emergente*

oltre a risolvere il problema della entropia in termodinamica la meccanica statistica di Boltzmann

definisce uno schema generale applicabile ai sistemi composti da un numero elevato di sistemi elementari (sistemi complessi) e che permette di interpretare le loro proprietà macroscopiche a partire dalle proprietà microscopiche ovvero dalle proprietà sistemi elementari che li compongono

La descrizione di un sistema : macrostati e microstati

Lo schema che discuteremo si può applicare a tutti quei sistemi solitamente macroscopici (*macrosistemi*) che sono costituiti da un numero molto grande di sistemi elementari o microscopici (*microsistemi*)

Es: gas (macrosistema) e atomi o molecole (microsistemi)

Per tali sistemi sono possibili due livelli di descrizione

- si descrive lo stato del macrosistema attraverso le variabili di stato macroscopiche

Es: il gas viene descritto da P, V, T, n

- si descrive lo stato del macrosistema attraverso gli stati dei microsistemi descritti a loro volta dalle variabili di stato microscopiche

Es: il gas viene descritto precisando lo stato di ogni atomo/molecola a sua volta descritto da posizione e velocità

per questo motivo risultano utili le seguenti definizioni

- si definisce *macrostato* la descrizione dello stato del macrosistema per mezzo delle variabili di stato macroscopiche
- si definisce *microstato* la descrizione dello stato del macrosistema per mezzo delle variabili di stato microscopiche di ciascuno dei suoi sistemi elementari

valgono le seguenti osservazioni

macrostato

descrizione globale del macrosistema

numero limitato di variabili di stato

variabili di stato direttamente misurabili



Es: n moli di gas
P, V, T, n → 4 variabili

microstato

descrizione dettagliata del macrosistema (per definizione la descrizione con la massima informazione possibile)

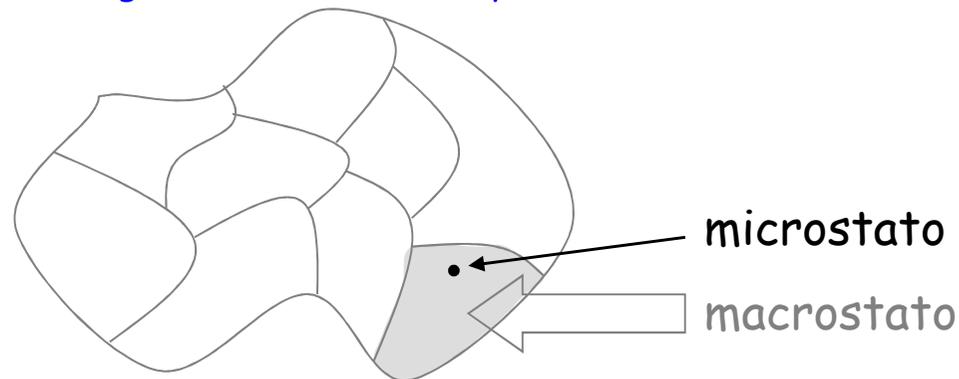
numero elevatissimo di variabili di stato

variabili di stato non misurabili direttamente



Es: n moli di gas
n moli → $n N_A = n \times 6 \times 10^{23}$ atomi / molecole
un atomo / molecola (\vec{r}, \vec{v}) → 6 variabili
n moli di gas → $n \times 6 \times 10^{23} \times 6$ variabili

NOTA: evidentemente ad ogni macrostato corrisponde un numero enorme di microstati



la meccanica statistica si propone di

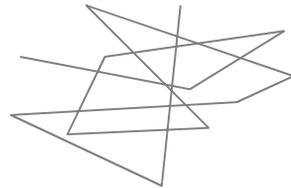
spiegare le proprietà macroscopiche di un macrosistema attraverso le proprietà dei microsistemi che lo compongono

di interpretare le variabili di stato macroscopiche del macrosistema attraverso le variabili di stato microscopiche dei microsistemi

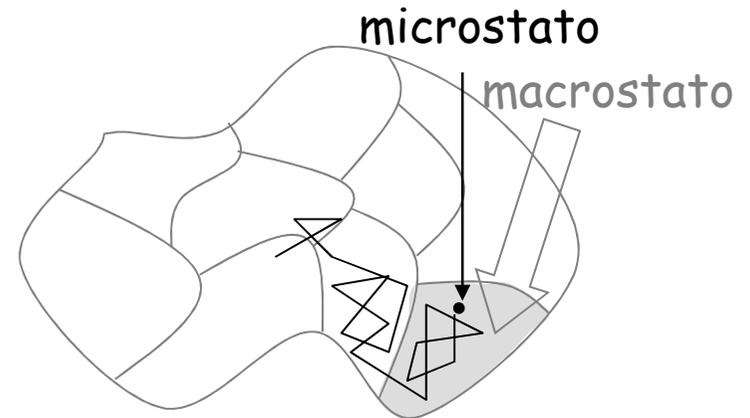
di mettere in relazione tra loro macrostati e microstati.

La relazione tra microstati e macrostati è enormemente complessa

Si consideri ad esempio ad un gas (macrosistema) formato da un numero elevatissimo di atomi (microsistemi). Lo stato di ogni atomo (posizione e velocità) evolve rapidamente con il tempo



dunque dipende dal tempo anche il microstato del gas.
In uno spazio opportuno tale evoluzione temporale del microstato è rappresentata dal moto di un punto e determina, quando avviene un cambiamento della regione, una evoluzione temporale del macrostato.
Si comprende allora che



la relazione tra microstato e macrostato è determinata dal moto del microstato ovvero dall'insieme dei moti di $n \times 6 \times 10^{23}$ atomi (punti materiali)! E' necessaria una semplificazione drastica ma fisicamente plausibile !

La semplificazione è in effetti la più drastica tra quelle immaginabili e fortunatamente anche fisicamente plausibile per molti sistemi complessi tra cui quelli presi in esame dalla termodinamica (torneremo in seguito sul fondamento di questa assunzione). Essa prende il nome di

Principio della equiprobabilità a priori

i microstati accessibili ad un sistema hanno tutti la stessa probabilità di realizzarsi

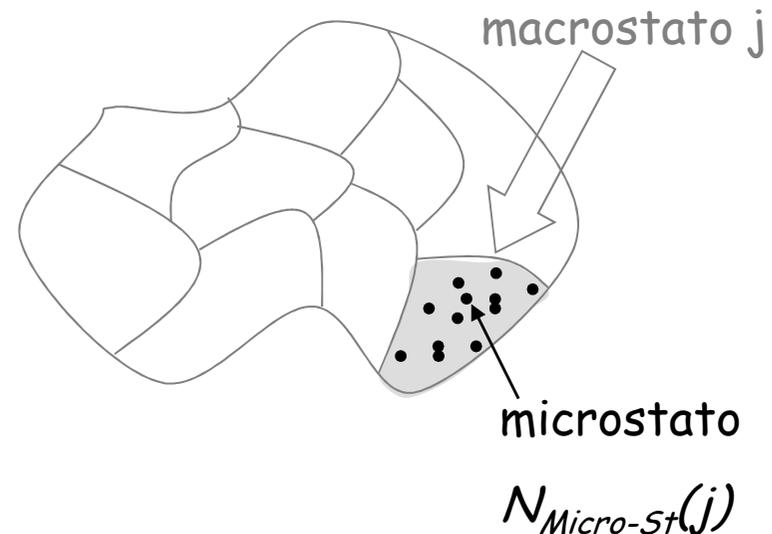
Consegue allora che la probabilità che si realizzi un determinato macrostato deve valere

$$\Omega_{Macro-St}(j) = \frac{N_{Micro-St}(j)}{N_{Micro-St}^{Tot}}$$

o più semplicemente

$$\Omega_{Macro-St}(j) \propto N_{Micro-St}(j)$$

Per eseguire il calcolo dei microstati corrispondenti ad un macrostato è necessaria una schematizzazione.



Microstati e Macrostati nello schema della Meccanica Statistica

possibili stati del microsistema

ϵ_m	g_m				
ϵ_j	g_j				
...	...				
ϵ_1	g_1				

microsistema in uno stato definito

ϵ_m	g_m				
ϵ_j	g_j				
...	...		0		
ϵ_1	g_1				

N microsistemi in stati definiti :
microstato

ϵ_m	g_m	0				n_m
ϵ_j	g_j		0	0		n_j
...	...			0		0
ϵ_1	g_1	00				n_1

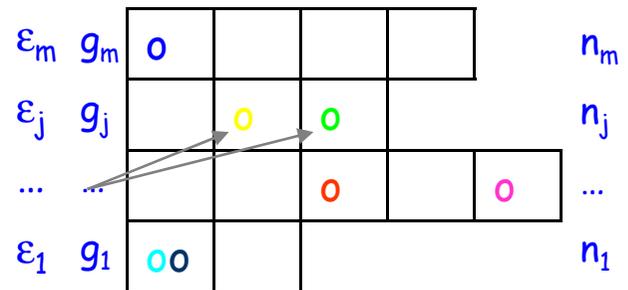
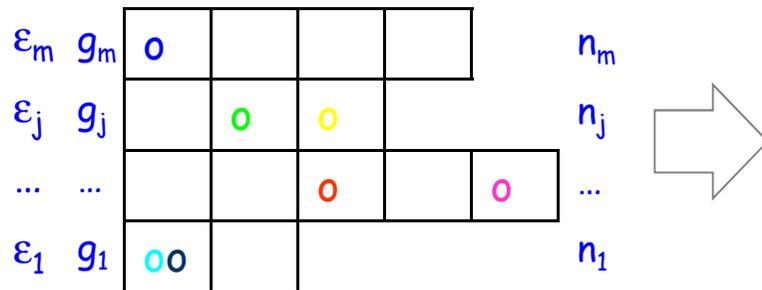
m valori definiti del numero di microsistemi sui possibili livelli energetici : *macrostato*

NOTA: il macrostato fornisce una descrizione del sistema enormemente meno dettagliata di quella del microstato

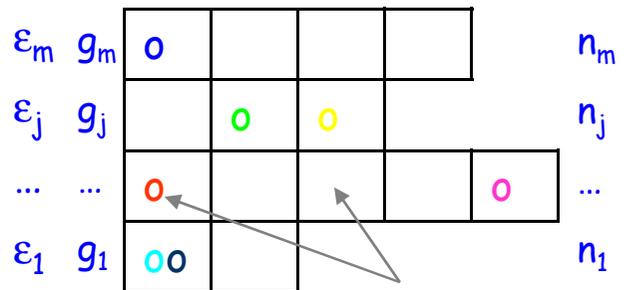
La probabilità di un Macrostatato

Nello schema introdotto il numero di microstati che compete ad un certo macrostatato può essere ottenuto partendo da una generica tabella riempita con N particelle (microstato) e contando il numero di tabelle differenti (riempite con N particelle) che lasciano invariati i numeri di occupazione dei diversi livelli energetici.

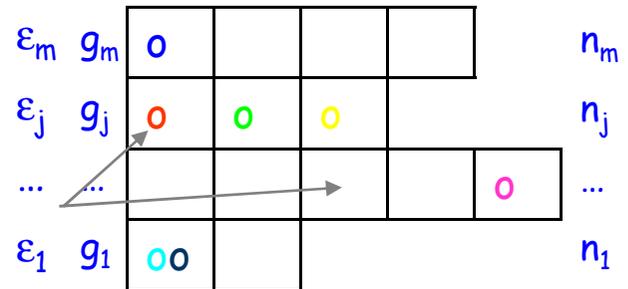
E' necessario, prima di procedere al conteggio sottolineare i seguenti aspetti



nel caso di *particelle distinguibili* deve essere considerato un microstato differente che afferisce allo stesso macrostatato



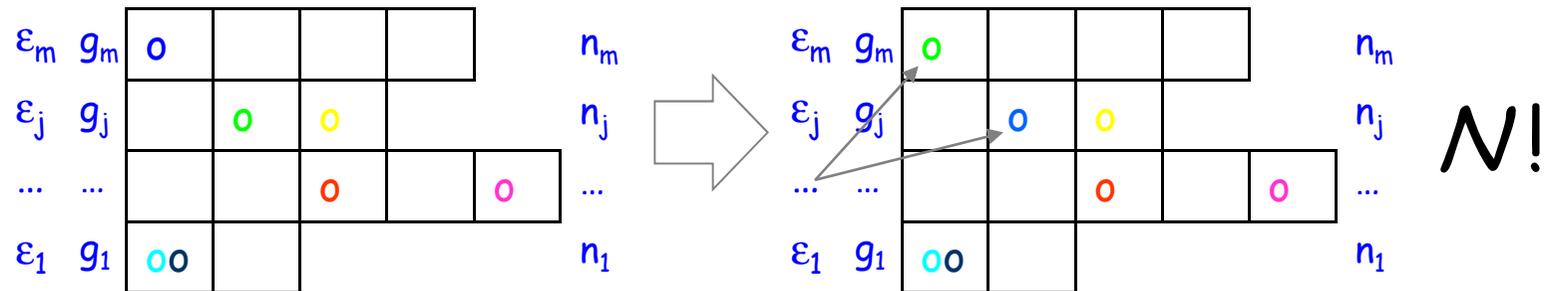
microstato differente che afferisce allo stesso macrostatato



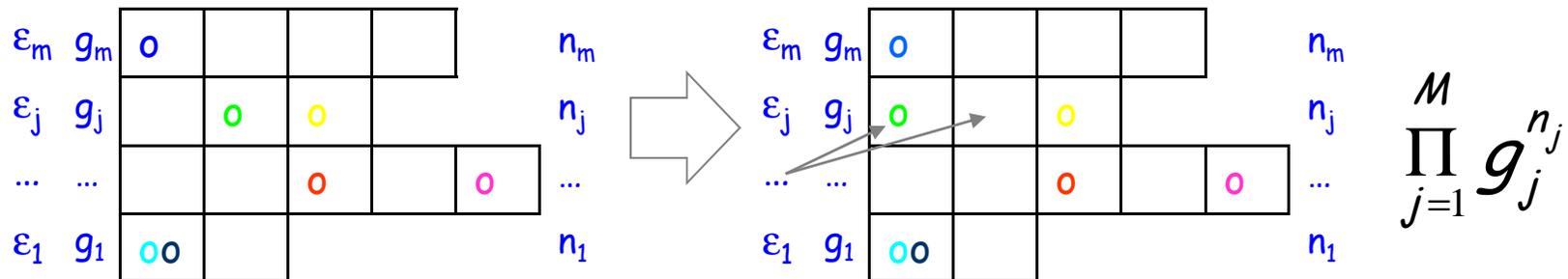
microstato differente che afferisce ad un differente macrostatato

Per contare il numero di microstati che compete ad un determinato macrostato possiamo ragionare come segue

- i semplici scambi di particelle modificano il microstato ma non il macrostato



- gli spostamenti delle particelle all'interno dello stesso livello energetico modificano il microstato ma non il macrostato



microstati di un generico livello energetico contati dal termine $g_j^{n_j}$

oo		
o	o	
o		o
o	o	
	oo	
	o	o
o		o
	o	o
		oo

si noti che anche il fattore appena introdotto calcola come distinti i microstati ottenuti attraverso scambio delle particelle. Per vederlo si consideri un caso concreto, ad esempio $n=2$ e $g=3$ (a sinistra). Si vede allora che tra i microstati calcolati con la formula $g_j^{n_j}$ compaiono anche microstati che differiscono per il semplice scambio delle particelle.

D'altra con il termine $N!$ sono già stati calcolati tutti i microstati ottenuti attraverso semplice scambio delle particelle (a destra) per cui il prodotto $N! g_j^{n_j}$ fornisce (in questo caso con $n=2$) un numero di microstati doppio.

Se avessimo ragionato con $n=3$ avremmo trovato un numero di microstati 6 volte superiore mentre per un generico n un numero $n!$ volte superiore.

Abbiamo allora che per ottenere il giusto numero di microstati dobbiamo dividere per il fattore

$$\prod_{j=1}^M n_j!$$

microstati di un generico livello energetico contati dal termine $N!$

oo		
o	o	
o		o
o	o	
	oo	
	o	o
o		o
	o	o
		oo

otteniamo allora che *il numero di microstati corrispondenti ad un generico macrostato definito dai numeri di occupazione dei livelli $n_1 \dots n_M$ ($N=n_1+\dots+n_M$) è dato dalla espressione seguente*

$$N_{microstati} = N! \prod_{j=1}^M \frac{g_j^{n_j}}{n_j!}$$

NOTA : definiti i livelli energetici e dunque i g_j il numero di microstati associato ad un certo macrostato varia con la popolazione dei livelli n_j .

dove vale la relazione $N=(n_1+\dots+n_M)$.

Ricordando ora che il principio di equiprobabilità a priori comporta che la probabilità che si realizzi un macrostato sia proporzionale al numero di microstati che gli corrispondono possiamo scrivere la seguente espressione della *probabilità di un macrostato*

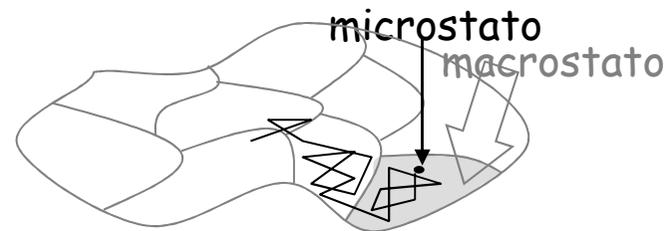
$$\Omega_{macrostato} \propto N! \prod_{j=1}^M \frac{g_j^{n_j}}{n_j!}$$

dove vale la relazione $N=(n_1+\dots+n_M)$.

Le formule fondamentali per il macrosistema

Consideriamo un sistema non soggetto ad alcuna interazione con l'ambiente (sistema isolato)

- il sistema è composto da un numero grandissimo di microsistemi soggetti ad interazioni sostanzialmente scorrelate tra loro in modo tale da determinare *una evoluzione temporale casuale del microstato*



- dato che ad ogni macrostato corrispondono moltissimi microstati lo stato del sistema percepito macroscopicamente, *il macrostato, evolverà esso stesso in modo casuale ma non toccherà tutti i macrostati indifferentemente*
- in particolare il principio di equiprobabilità assume che l'evoluzione temporale del microstato sia perfettamente casuale (tutti i microstati accessibili hanno la stessa probabilità di realizzarsi) per cui *la probabilità di un macrostato è semplicemente proporzionale al numero di microstati che contiene*

$$\Omega_{macrostato} \propto N! \prod_{j=1}^M \frac{g_j^{n_j}}{n_j!} \quad N = \sum_{j=1}^M n_j$$

- poiché i macrostati hanno probabilità differenti il sistema sembrerà permanere nel macrostato di massima probabilità con più o meno frequenti oscillazioni sui macrostati di probabilità inferiore (es: dado con 5 facce rosse ed una blu)

• pertanto *il macrostato di massima probabilità è uno stato di equilibrio del sistema* mentre gli stati di probabilità inferiore sono *fluttuazioni dello stato di equilibrio*

• se il sistema si trova in un macrostato differente da quello di equilibrio e dunque di probabilità inferiore tenderà ad evolvere verso macrostati di maggiore probabilità fino a raggiungere lo stato di massima probabilità che è lo stato di equilibrio dove sono possibili solo fluttuazioni

• l'evoluzione del sistema è dunque governata dalla *legge dell'aumento della probabilità del macrostato*. Dato che dal punto di vista termodinamico il sistema è governato dalla *legge dell'aumento dell'entropia* si assume che l'entropia sia una funzione crescente della sola probabilità del macrostato

$$S = S(\Omega)$$

in particolare dati due sistemi in interazione A e B, dalla termodinamica classica e meccanica statistica si ha

$$S_T = S_A + S_B \quad S_T = S(\Omega_T) = S(\Omega_A \Omega_B)$$

d'altra parte la prima relazione si esprime in meccanica statistica come

$$S_T = S(\Omega_A) + S(\Omega_B)$$

da cui segue che

$$S(\Omega_A \Omega_B) = S(\Omega_A) + S(\Omega_B)$$

la quale richiede una dipendenza logaritmica della entropia dalla probabilità del macrostato

$$S = k \log(\Omega) = k \log\left(N! \prod_{j=1}^M \frac{g_j^{n_j}}{n_j!}\right)$$

NOTA: K è una costante da determinare

• con riferimento allo schema adottato l'energia totale del sistema (energia interna del sistema termodinamico) è la somma su tutti i livelli energetici del numero di occupazione moltiplicato l'energia del livello

ε_m	g_m	0			
ε_j	g_j		0	0	
...	...			0	0
ε_1	g_1	0			

n_m
 n_j
...
 n_1

$$U = \sum_{j=1}^M n_j \varepsilon_j$$

$$N = \sum_{j=1}^M n_j$$

Espressioni meccanico-statistiche delle quantità termodinamiche

Nello schema della meccanica statistica le grandezze che risulta più facile definire sono l'entropia S e l'energia interna U . Partendo da queste è possibile costruire anche le altre grandezze termodinamiche.

Per cominciare ricaviamo le espressioni meccanico statistico della entropia e della energia interna in forma differenziale

$$\left\{ \begin{array}{l} S = k \log(N! \prod_{j=1}^M \frac{g_j^{n_j}}{n_j!}) \\ U = \sum_{j=1}^M n_j \varepsilon_j \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} dS = k d(\log(N!) + \sum_{j=1}^M n_j \log(g_j) - \log(n_j!)) \\ dU = \sum_{j=1}^M dn_j \varepsilon_j + d\varepsilon_j n_j \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} dS = k d(\sum_{j=1}^M n_j \log(g_j) - n_j \log(n_j) + N) \\ - \end{array} \right.$$

approssimazione di Stirling

$$\left\{ \begin{array}{l} dS = k(\sum_{j=1}^M dn_j \log(g_j) + \frac{n_j}{g_j} dg_j - dn_j \log(n_j) - dN) \\ - \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} dS = k(\sum_{j=1}^M dn_j \log(\frac{g_j}{n_j}) + dg_j \frac{n_j}{g_j}) \\ - \end{array} \right.$$

$$\log(n!) = \sum_{k=1}^n \log(k) \sim$$

$$\sim \int_1^n \log(x) dx =$$

$$= [x \log(x) - x]_1^n \sim$$

$$\sim n \log(n) - n$$

$$dS = k(\sum_{j=1}^M dn_j \log(\frac{g_j}{n_j}) + dg_j \frac{n_j}{g_j})$$

$$dU = \sum_{j=1}^M dn_j \varepsilon_j + d\varepsilon_j n_j$$

Dalla espressione differenziale della entropia possiamo facilmente derivare *l'espressione meccanico statistico del calore* ricordando che $dQ = T dS$

$$dQ = kT \left(\sum_{j=1}^M dn_j \log\left(\frac{g_j}{n_j}\right) + dg_j \frac{n_j}{g_j} \right)$$

Infine *l'espressione differenziale del lavoro* si può ottenere richiedendo la validità del primo principio della termodinamica $dQ = dU + dL$

$$\begin{cases} dQ = 0 \\ dL = -dU \end{cases} \begin{cases} kT \left(\sum_{j=1}^M dn_j \log\left(\frac{g_j}{n_j}\right) + dg_j \frac{n_j}{g_j} \right) = 0 \\ dL = - \left(\sum_{j=1}^M dn_j \varepsilon_j + n_j d\varepsilon_j \right) \end{cases} \begin{cases} dn_j = dg_j = 0 \\ dL = - \sum_{j=1}^M n_j d\varepsilon_j \end{cases}$$

$$dL = \sum_{j=1}^M dg_j kT \frac{n_j}{g_j} - d\varepsilon_j n_j$$

$$\begin{cases} dU = 0 \\ dL = dQ \end{cases} \begin{cases} \sum_{j=1}^M dn_j \varepsilon_j + n_j d\varepsilon_j = 0 \\ dL = kT \left(\sum_{j=1}^M dn_j \log\left(\frac{g_j}{n_j}\right) + dg_j \frac{n_j}{g_j} \right) \end{cases} \begin{cases} dn_j = d\varepsilon_j = 0 \\ dL = kT \sum_{j=1}^M dg_j \frac{n_j}{g_j} \end{cases}$$

Interpretazione meccanico-statistica del calore e del lavoro

Le espressioni meccanico statistiche del calore della energia interna e del lavoro forniscono una spiegazione molto interessante della differenza che intercorre tra uno scambio di calore ed uno di lavoro in un sistema termodinamico.

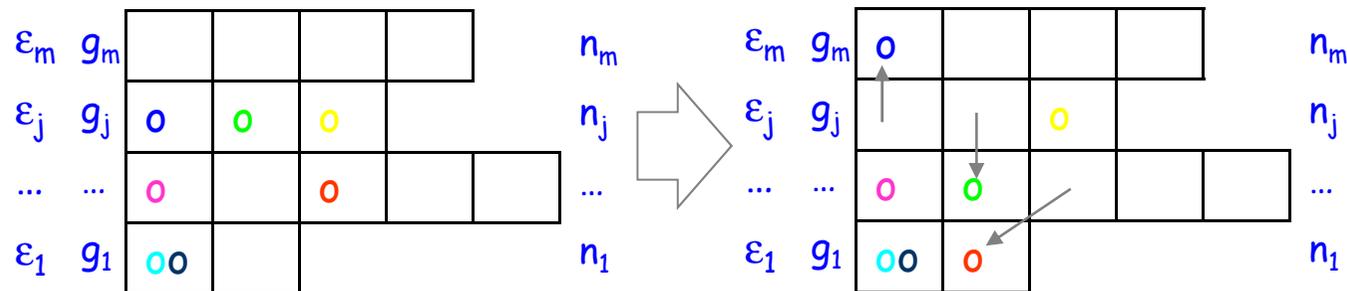
Immaginiamo che il sistema scambi calore con l'ambiente e non lavoro per cui $dL=0$

$$dL = \sum_{j=1}^M dg_j kT \frac{n_j}{g_j} - d\varepsilon_j n_j = 0 \quad \rightarrow \quad dg_j = d\varepsilon_j = 0$$

da cui si ottiene l'espressione del calore scambiato

$$dQ = kT \left(\sum_{j=1}^M dn_j \log\left(\frac{g_j}{n_j}\right) + dg_j \frac{n_j}{g_j} \right) = kT \left(\sum_{j=1}^M dn_j \log\left(\frac{g_j}{n_j}\right) \right)$$

la quale mostra che *uno scambio di calore determina un cambiamento delle popolazioni dei livelli energetici*. Uno scambio di calore ad esempio può allora essere rappresentato graficamente nel modo seguente



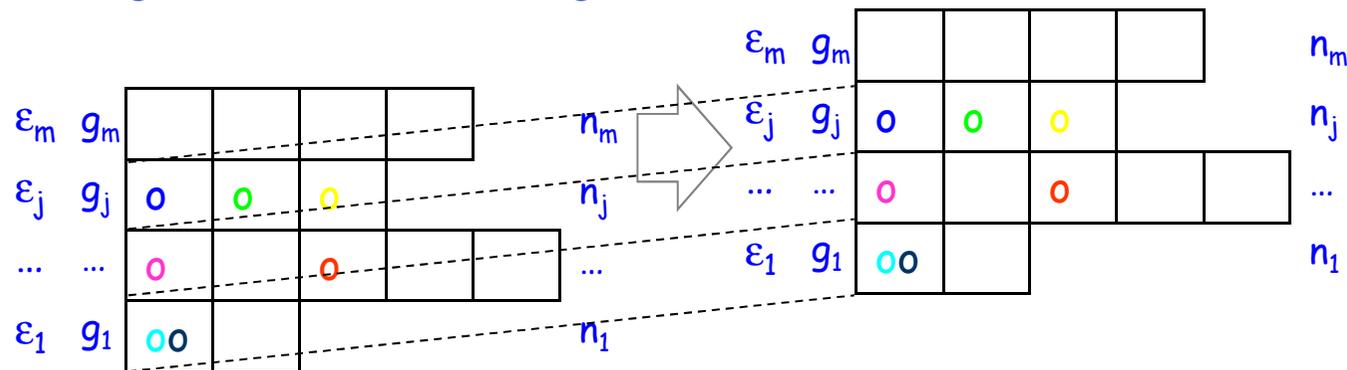
Immaginiamo ora invece che il sistema scambi lavoro con l'ambiente e non calore per cui $dQ=0$

$$dQ = kT \left(\sum_{j=1}^M dn_j \log\left(\frac{g_j}{n_j}\right) + dg_j \frac{n_j}{g_j} \right) = 0 \quad \rightarrow \quad dn_j = dg_j = 0$$

da cui si ottiene l'espressione del lavoro scambiato

$$dL = \sum_{j=1}^M dg_j kT \frac{n_j}{g_j} - d\varepsilon_j n_j = - \sum_{j=1}^M d\varepsilon_j n_j$$

la quale mostra che *uno scambio di lavoro determina un cambiamento della energia dei livelli senza variazione delle popolazioni*. Uno scambio di lavoro ad esempio può allora essere rappresentato graficamente nel modo seguente



Comprendiamo allora che nello scambio di energia sotto forma di calore ogni sistema elementare acquisisce una energia indipendente da quella che possiede per cui il sistema perde ordine. Al contrario in uno scambio di energia sotto forma di lavoro ogni sistema elementare acquisisce una energia dipendente da quella che possiede per cui il sistema conserva l'ordine.

Determinazione della costante meccanico-statistica k

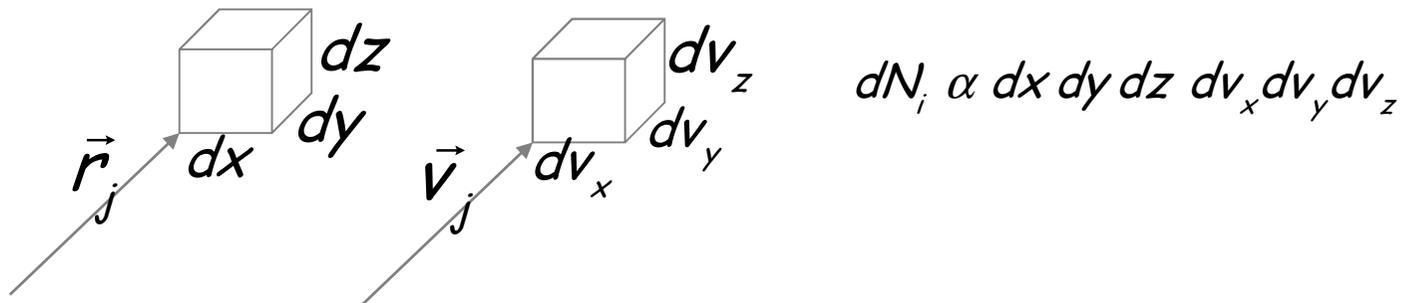
Per calcolare il valore della costante k che compare nella espressione della entropia $S = k \log(\Omega)$ conviene scrivere le espressioni meccanico statistiche nel caso di un sistema termodinamico semplice e noto che compie una trasformazione con scambio di calore (in modo che sia coinvolta la costante k). *Un gas perfetto soggetto ad una trasformazione isoterma* (dato che $U=U(T)$ si ha $dU=0$) è sicuramente uno dei casi più semplici. Si ha

$$dU = \sum_{j=1}^M dn_j \varepsilon_j + d\varepsilon_j n_j = 0 \quad \rightarrow \quad dn_j = d\varepsilon_j = 0$$

da cui si ottiene la seguente espressione del lavoro elementare

$$dL = \sum_{j=1}^M dg_j kT \frac{n_j}{g_j} - d\varepsilon_j n_j = \sum_{j=1}^M dg_j kT \frac{n_j}{g_j}$$

Il punto cruciale ora è ricordare che i coefficienti g_j contano il numero di stati di energia ε_j accessibili al microsistema. Se assumiamo come *microsistema del gas un punto materiale di massa m soggetto alle leggi della meccanica* il suo stato sarà definito dai vettori posizione e velocità \vec{r}_j e \vec{v}_j per cui il numero di stati nell'intorno vale



$$dN_i \propto dx dy dz dv_x dv_y dv_z$$

D'altra parte ciò che si deve contare non è il numero di stati in generale ma il numero di stati di energia compresa tra ε ed $\varepsilon+d\varepsilon$. A questo proposito osserviamo che gli stati di energia definita $\varepsilon = 1/2 m v^2$ risiedono su di una superficie sferica di raggio v nello spazio delle velocità per cui gli stati di energia compresa nell'intervallo ε ed $\varepsilon+d\varepsilon$ risiedono nel guscio sferico compreso tra v e $v+dv$ di volume $4\pi v^2 dv$. Siccome il numero di stati è proporzionale al volume dobbiamo concludere che *il numero di stati di energia definita di un punto materiale nell'intorno dello stato \vec{r}_j e \vec{v}_j è proporzionale a*

$$dN_i \propto dx dy dz dv_x dv_y dv_z \propto dV 4\pi v_i^2 dv$$

Tale numero è anche proporzionale ai coefficienti dg_j per cui si ha

$$dg_i \propto dV 4\pi v_i^2 dv$$

I coefficienti g_j possono essere ottenuti sommando con la condizione ε_j e quindi v_j costante ovvero sommando sul solo volume. Definendo V il volume del recipiente che contiene il punto materiale si ottiene

$$g_i \propto V 4\pi v_i^2 dv$$

da cui

$$\frac{dg_i}{g_i} = \frac{dV 4\pi v_i^2 dv}{V 4\pi v_i^2 dv} = \frac{dV}{V}$$

Richiamando l'espressione del lavoro elementare si ottiene la formula seguente

$$dL = \sum_{j=1}^M kT \frac{dg_j}{g_j} n_j = \sum_{j=1}^M kT \frac{dV}{V} n_j = N kT \frac{dV}{V}$$

D'altra parte un gas perfetto all'equilibrio soddisfa l'equazione di stato $PV=nRT$ per cui il lavoro elementare può essere espresso come

$$dL = PdV = nRT \frac{dV}{V}$$

Eguagliando le due espressioni otteniamo la relazione

$$NkT \frac{dV}{V} = nRT \frac{dV}{V} \quad Nk = nR \quad nN_A k = nR$$

la quale fornisce il valore della costante k detta *costante di Boltzmann*

$$k = \frac{R}{N_A} = 1,38065 \times 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

la quale misura la frazione di energia che compete alla molecola del gas quando varia di 1K la temperatura.

I numeri di occupazione dei livelli energetici per un sistema all'equilibrio

Un sistema termodinamico nel corso di una trasformazione modifica in generale la popolazione dei livelli n_j le energie dei livelli ϵ_j ed anche le loro degenerazioni g_j . Se il sistema è isolato e chiuso ovvero non scambia né energia ($dU=0$) né materia ($dN=0$) dopo un certo tempo raggiungerà lo stato di equilibrio nel quale tutte le quantità menzionate raggiungono un valore costante. È di particolare interesse calcolare i numeri di occupazione dei livelli energetici nello stato di equilibrio di un sistema isolato e chiuso. Per eseguire il calcolo è sufficiente imporre la condizione che l'entropia sia massima ($dS=0$) e l'energia ed il numero di microsistemi siano costanti ($dU=0, dN=0$)

$$\begin{cases} dS = 0 & \text{entropia massima} \\ dU = 0 & \text{energia interna costante} \\ dN = 0 & \text{numero di microsistemi costante} \end{cases}$$

$$\begin{cases} d \log(N! \prod_{j=1}^M \frac{g_j^{n_j}}{n_j!}) = 0 \\ d(\sum_{j=1}^M n_j \epsilon_j) = 0 \\ d(\sum_{j=1}^M n_j) = 0 \end{cases} \begin{cases} d \log(N! \prod_{j=1}^M \frac{g_j^{n_j}}{n_j!}) = 0 \\ d(\sum_{j=1}^M n_j \epsilon_j) = 0 \\ d(\sum_{j=1}^M n_j) = 0 \end{cases} \begin{cases} d(\log(N!) + \sum_{j=1}^M \log(g_j^{n_j}) - \sum_{j=1}^M \log(n_j!)) = 0 \\ \sum_{j=1}^M \epsilon_j dn_j = 0 \\ \sum_{j=1}^M dn_j = 0 \end{cases}$$

omettiamo la costante k

$$\begin{cases} d(\sum_{j=1}^M n_j \log(g_j) - \sum_{j=1}^M (n_j \log(n_j) - n_j)) = 0 \\ \sum_{j=1}^M \epsilon_j dn_j = 0 \\ \sum_{j=1}^M dn_j = 0 \end{cases} \begin{cases} d(\sum_{j=1}^M n_j \log(g_j) - \sum_{j=1}^M n_j \log(n_j) + N) = 0 \\ \sum_{j=1}^M \epsilon_j dn_j = 0 \\ \sum_{j=1}^M dn_j = 0 \end{cases}$$

approssimazione di Stirling

$$\log(n!) = \sum_{k=1}^n \log(k) \sim \int_1^n \log(x) dx = [x \log(x) - x]_1^n \sim n \log(n) - n$$

$$\begin{cases} d\left(\sum_{j=1}^M n_j \log(g_j) - \sum_{j=1}^M n_j \log(n_j)\right) = 0 & \begin{cases} \sum_{j=1}^M \log(g_j) dn_j - \sum_{j=1}^M (\log(n_j) dn_j + n_j \frac{1}{n_j} dn_j) = 0 \\ \sum_{j=1}^M \varepsilon_j dn_j = 0 \\ \sum_{j=1}^M dn_j = 0 \end{cases} & \begin{cases} \sum_{j=1}^M \log(g_j) dn_j - \sum_{j=1}^M \log(n_j) dn_j + \sum_{j=1}^M dn_j = 0 \\ \sum_{j=1}^M \varepsilon_j dn_j = 0 \\ \sum_{j=1}^M dn_j = 0 \end{cases} \end{cases}$$

$$\begin{cases} \sum_{j=1}^M (\log(g_j) - \log(n_j)) dn_j = 0 \\ \sum_{j=1}^M \varepsilon_j dn_j = 0 \\ \sum_{j=1}^M dn_j = 0 \end{cases} \begin{cases} \sum_{j=1}^M (\log(g_j) - \log(n_j)) dn_j = 0 \\ -\beta \sum_{j=1}^M \varepsilon_j dn_j = 0 \\ \gamma \sum_{j=1}^M dn_j = 0 \end{cases} \begin{cases} \sum_{j=1}^M (\log(g_j) - \log(n_j) - \beta \varepsilon_j + \gamma) dn_j = 0 \\ - \\ - \end{cases} \rightarrow \boxed{\beta \text{ e } \gamma \text{ moltiplicatori di Lagrange}}$$

$$\begin{cases} \log(g_j) - \log(n_j) - \beta \varepsilon_j + \gamma = 0 \\ - \\ - \end{cases} \begin{cases} n_j = e^\gamma g_j e^{-\beta \varepsilon_j} \\ - \\ - \end{cases} \quad \begin{array}{l} e^\gamma \text{ può essere ottenuto dalla condizione sulla somma degli } n_j \\ \sum_{j=1}^M n_j = e^\gamma \sum_{j=1}^M g_j e^{-\beta \varepsilon_j} = N \end{array} \quad e^\gamma = \frac{N}{\sum_{j=1}^M g_j e^{-\beta \varepsilon_j}}$$

da cui consegue l'espressione dei numeri di occupazione dei livelli energetici del sistema isolato e chiuso nello stato di equilibrio (macrostato di equilibrio)

$$n_j = N \frac{g_j e^{-\beta \varepsilon_j}}{\sum_{j=1}^M g_j e^{-\beta \varepsilon_j}} = \frac{N}{Z} g_j e^{-\beta \varepsilon_j}$$

NOTA: vedremo che attraverso la somma Z detta **funzione di partizione** del sistema sarà possibile calcolare tutte le quantità macroscopiche di interesse.

Determinazione del coefficiente β

Il coefficiente β può essere determinato considerando una qualunque trasformazione del sistema (più semplice se infinitesima) a partire dallo stato di equilibrio.

Nel caso di uno scambio di solo calore si hanno le condizioni

$$dQ = dU + dL \quad dL = 0 \quad dQ = dU$$

da cui conseguono le seguenti espressioni

$$dL = \sum_{j=1}^M dg_j kT \frac{n_j}{g_j} - d\varepsilon_j n_j = 0 \quad \rightarrow \quad dg_j = 0 \quad d\varepsilon_j = 0$$
$$dQ = kT \left(\sum_{j=1}^M dn_j \log\left(\frac{g_j}{n_j}\right) + dg_j \frac{n_j}{g_j} \right) = kT \left(\sum_{j=1}^M dn_j \log\left(\frac{g_j}{n_j}\right) \right)$$
$$dU = \sum_{j=1}^M dn_j \varepsilon_j + d\varepsilon_j n_j = \sum_{j=1}^M dn_j \varepsilon_j$$

Poniamo ora $dQ=dU$

$$kT \left(\sum_{j=1}^M dn_j \log\left(\frac{g_j}{n_j}\right) \right) = \sum_{j=1}^M dn_j \varepsilon_j$$

e ricaviamo l'espressione dei numeri di occupazione all'equilibrio

$$n_j = \frac{N}{Z} g_j e^{-\beta \varepsilon_j} \quad \frac{g_j}{n_j} = \frac{Z}{N} e^{\beta \varepsilon_j}$$

che sostituita fornisce le equazioni seguenti

$$kT \left(\sum_{j=1}^M dn_j \log \left(\frac{Z}{N} e^{\beta \varepsilon_j} \right) \right) = \sum_{j=1}^M dn_j \varepsilon_j$$

$$kT \left(\sum_{j=1}^M dn_j \log \left(\frac{Z}{N} \right) + dn_j \beta \varepsilon_j \right) = \sum_{j=1}^M dn_j \varepsilon_j$$

$$kT \left(\sum_{j=1}^M dn_j \beta \varepsilon_j \right) = \sum_{j=1}^M dn_j \varepsilon_j$$

$$kT \beta = 1$$

da cui ricaviamo l'espressione del coefficiente β

$$\beta = \frac{1}{kT}$$

e la espressione definitiva delle popolazioni dei livelli energetici del sistema all'equilibrio

$$n_j = \frac{N}{Z} g_j e^{-\frac{\varepsilon_j}{kT}} \quad Z = \sum_{j=1}^M g_j e^{-\frac{\varepsilon_j}{kT}}$$

NOTA: vedremo che attraverso la somma Z detta **funzione di partizione** del sistema sarà possibile calcolare tutte le quantità macroscopiche di interesse.

Espressioni meccanico statistiche delle quantità termodinamiche per un sistema all'equilibrio

Nel caso il sistema esegua trasformazioni quasi statiche per cui evolve attraverso stati prossimi a stati di equilibrio le espressioni meccanico statistiche della termodinamica possono essere riscritte in una forma più conveniente. Questa può essere ottenuta sostituendo nelle formule generali le espressioni delle popolazioni dei livelli energetici all'equilibrio.

Come in precedenza conviene partire dalle espressioni differenziali della energia interna dU e della entropia dS attraverso le quali è poi possibile ricavare le altre grandezze termodinamiche. Nel fare questa operazione scopriremo il ruolo fondamentale della funzione di partizione attraverso la quale è possibile esprimere tutte le grandezze termodinamiche.

Cominciamo con l'energia interna U . Richiamando la sua espressione differenziale si ha

$$dU = \sum_{j=1}^M dn_j \varepsilon_j + d\varepsilon_j n_j = d\left(\sum_{j=1}^M n_j \varepsilon_j\right)$$

Popolazioni dei livelli energetici all'equilibrio

$$dU = d\left(\sum_{j=1}^M \frac{N}{Z} g_j e^{-\frac{\varepsilon_j}{kT}} \varepsilon_j\right)$$

$$n_j = \frac{N}{Z} g_j e^{-\frac{\varepsilon_j}{kT}}$$

$$\sum_{j=1}^M g_j \varepsilon_j e^{-\frac{\varepsilon_j}{kT}}$$

$$U = N \frac{\sum_{j=1}^M g_j \varepsilon_j e^{-\frac{\varepsilon_j}{kT}}}{Z}$$

da cui ricaviamo l'espressione della energia interna

Calcoliamo ora la derivata della funzione di partizione rispetto alla temperatura

$$\frac{\partial Z}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \sum_{j=1}^M g_j e^{-\frac{\varepsilon_j}{kT}} = \sum_{j=1}^M g_j e^{-\frac{\varepsilon_j}{kT}} \left(-\frac{\varepsilon_j}{k}\right) \left(-\frac{1}{T^2}\right) = \frac{1}{kT^2} \sum_{j=1}^M g_j \varepsilon_j e^{-\frac{\varepsilon_j}{kT}}$$

espressione meccanico statistica della energia interna per un sistema all'equilibrio

$$\sum_{j=1}^M g_j \varepsilon_j e^{-\frac{\varepsilon_j}{kT}} = kT^2 \frac{\partial Z}{\partial T}$$

$$\frac{Z}{N} U = kT^2 \frac{\partial Z}{\partial T}$$

$$U = N kT^2 \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial T}$$

Riscriviamo ora l'entropia partendo dalla sua espressione differenziale

Popolazioni dei livelli energetici all'equilibrio

$$\begin{aligned}
 dS &= k \left(\sum_{j=1}^M dn_j \log\left(\frac{g_j}{n_j}\right) + dg_j \frac{n_j}{g_j} \right) = k d \left(\sum_{j=1}^M n_j \log\left(\frac{g_j}{n_j}\right) \right) = \\
 &= kd \left(\sum_{j=1}^M \frac{N}{Z} g_j e^{-\frac{\epsilon_j}{kT}} \log\left(\frac{Z}{N} e^{\frac{\epsilon_j}{kT}}\right) \right) = kd \left(\sum_{j=1}^M \frac{N}{Z} g_j e^{-\frac{\epsilon_j}{kT}} \left(\log(Z) - \log(N) + \frac{\epsilon_j}{kT} \right) \right) = \\
 &= kd \left(\sum_{j=1}^M \frac{N}{Z} g_j e^{-\frac{\epsilon_j}{kT}} \log(Z) - \frac{N}{Z} g_j e^{-\frac{\epsilon_j}{kT}} \log(N) + \frac{N}{Z} g_j e^{-\frac{\epsilon_j}{kT}} \frac{\epsilon_j}{kT} \right) = \\
 &= kd \left(\frac{N}{Z} Z \log(Z) - \frac{N}{Z} Z \log(N) + \frac{U}{kT} \right) = kd \left(N \log(Z) + \frac{U}{kT} \right) = d \left(N k \log(Z) + \frac{U}{T} \right)
 \end{aligned}$$

$n_j = \frac{N}{Z} g_j e^{-\frac{\epsilon_j}{kT}} \quad \frac{g_j}{n_j} = \frac{Z}{N} e^{\frac{\epsilon_j}{kT}}$
 $U = N \frac{\sum_{j=1}^M g_j \epsilon_j e^{-\frac{\epsilon_j}{kT}}}{Z}$

Tenendo conto della espressione della energia interna so ottiene infine

$$S = N k \log(Z) + \frac{U}{T} = N k \left(\log(Z) + T \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial T} \right)$$

espressione meccanico statistica della entropia per un sistema all'equilibrio

da cui $dS = d N k \left(\log(Z) + \frac{T}{Z} \frac{\partial Z}{\partial T} \right)$

$$dS = N k \left(\frac{1}{Z} dZ + \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial T} dT - \frac{T}{Z^2} \frac{\partial Z}{\partial T} dZ + \frac{T}{Z} d \frac{\partial Z}{\partial T} \right)$$

A partire dalle espressioni all'equilibrio dell'entropia S e dell'energia interna U possiamo ottenere l'espressione per la frazione di calore scambiato

$$dQ = T dS$$

$$dQ = N k T \frac{1}{Z} \left[\left(1 - \frac{T}{Z} \frac{\partial Z}{\partial T} \right) dZ + \frac{\partial Z}{\partial T} dT + T d \frac{\partial Z}{\partial T} \right]$$

espressione
meccanico statistica
del calore elementare
scambiato per un
sistema all'equilibrio

e per la frazione di lavoro scambiato

$$\begin{aligned} dQ &= T dS = T d \left(N k \log(Z) + \frac{U}{T} \right) = T \left(N k \frac{1}{Z} dZ + \frac{1}{T} dU - \frac{U}{T^2} dT \right) = \\ &= N k T \frac{1}{Z} dZ + dU - \frac{U}{T} dT \quad dQ - dU = dN k T \frac{1}{Z} dZ - \frac{U}{T} dT \\ dL &= dQ - dU = N k T \frac{1}{Z} dZ - \frac{N}{Z} k T \frac{\partial Z}{\partial T} dT \end{aligned}$$

$$dL = N k T \frac{1}{Z} \left(dZ - \frac{\partial Z}{\partial T} dT \right)$$

espressione
meccanico statistica
del lavoro elementare
scambiato per un
sistema all'equilibrio

E' interessante ricavare l'espressione della pressione. Si richiami il primo principio della termodinamica per un gas

$$dQ = dU + dL \quad T dS = dU + P dV \quad P dV = T dS - dU$$

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

da cui

Ora calcoliamo le derivate della entropia e della energia interna partendo dalle loro espressioni meccanico statistiche all'equilibrio

$$S = N k \log(Z) + \frac{U}{T} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = N k \frac{1}{Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial V} \right)_T + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \quad T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = N k T \frac{1}{Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial V} \right)_T + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$$

$$P = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = N k T \frac{1}{Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial V} \right)_T + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$$

$$P = N k T \frac{1}{Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial V} \right)_T$$

Da questa espressione possiamo anche ottenere la equazione $PV = n N_A \frac{R}{N_A} T \frac{V}{Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial V} \right)_T$

$$PV = n R T \left[\frac{V}{Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial V} \right)_T \right]$$

la quale mostra la forma generale della equazione di stato di un gas (evidentemente nel caso di una gas perfetto il termine tra parentesi dovrà essere pari a uno)

Gas Monoatomico

In generale le espressioni meccanico statistiche di un sistema all'equilibrio possono essere calcolate una volta che sia definita la funzione di partizione che contiene tutte le informazioni fisiche rilevanti de microsistemi che formano il sistema in esame.

Certamente il caso più semplice è quello di un gas all'equilibrio costituito da singoli atomi (gas monoatomico) che possono essere pensati come semplici punti materiali soggetti alle leggi della meccanica. Calcoliamone la funzione di partizione

$$Z = \sum_{j=1}^M g_j e^{-\frac{\varepsilon_j}{kT}}$$

Richiamiamo in primo luogo l'espressione differenziale del numero g_j degli stati compresi tra ε ed $\varepsilon+d\varepsilon$

$$dg_j = A 4\pi v_j^2 dv dV$$

assumendo la meccanica classica e la relazione tra velocità ed energia (che per un punto materiale può essere solo cinetica) possiamo riesprimere i coefficienti g_j nel modo seguente

$$\varepsilon = \frac{m}{2} v^2 \quad d\varepsilon = \frac{m}{2} 2v dv = mv dv = m \sqrt{\frac{2\varepsilon}{m}} dv \quad dv = \frac{d\varepsilon}{\sqrt{2m\varepsilon}}$$

$$g = A dV 4\pi v^2 dv = A dV 4\pi \frac{2\varepsilon}{m} \frac{d\varepsilon}{\sqrt{2m\varepsilon}}$$

$$dg = A \frac{4\sqrt{2}\pi}{m^{3/2}} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon dV \quad g = A \frac{4\sqrt{2}\pi}{m^{3/2}} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon V$$

sostituendo nella funzione di partizione otteniamo

$$Z = AV \frac{4\sqrt{2}\pi}{m^{3/2}} \sum_{j=1}^M \varepsilon_j^{1/2} e^{-\frac{\varepsilon_j}{kT}} d\varepsilon = AV \frac{4\sqrt{2}\pi}{m^{3/2}} \int_0^\infty \varepsilon^{1/2} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\varepsilon$$

la quale può essere calcolata richiamando le proprietà della *funzione Gamma di Eulero*

$$\Gamma(z) = \int_0^\infty t^{z-1} e^{-t} dt \quad \Gamma\left(n + \frac{1}{2}\right) = \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots (2n-1)}{2^n} \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) \quad \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi}$$

infatti si ha

$$\int_0^\infty \varepsilon^{1/2} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\varepsilon = (kT)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty t^{1/2} e^{-t} dt = (kT)^{\frac{3}{2}} \Gamma\left(1 + \frac{1}{2}\right) = (kT)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{2} \sqrt{\pi}$$

da cui

$$Z = AV \frac{4\sqrt{2}\pi}{m^{3/2}} \sum_{j=1}^M \varepsilon_j^{1/2} e^{-\frac{\varepsilon_j}{kT}} d\varepsilon = AV \frac{4\sqrt{2}\pi}{m^{3/2}} (kT)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{2} \sqrt{\pi}$$

$$Z = AV \left(\frac{2\pi}{m}\right)^{\frac{3}{2}} (kT)^{\frac{3}{2}}$$

Dalla funzione di partizione possiamo ora calcolare l'energia interna U per il gas monoatomico

$$Z = A V \left(\frac{2\pi}{m}\right)^{\frac{3}{2}} (kT)^{\frac{3}{2}} \quad U = N kT^2 \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial T} = N kT^2 \frac{1}{A V \left(\frac{2\pi}{m}\right)^{\frac{3}{2}} (kT)^{\frac{3}{2}}} A V \left(\frac{2\pi}{m}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{3}{2} (kT)^{\frac{1}{2}} k$$

$$\boxed{U = N \frac{3}{2} kT}$$

Per evidenziarne il significato fisico conviene richiamare la sua espressione generale

$$U = \sum_{j=1}^M n_j \varepsilon_j = N \left(\frac{\sum_{j=1}^M n_j \varepsilon_j}{\sum_{j=1}^M n_j} \right) = N \langle \varepsilon \rangle = N \frac{3}{2} kT$$

la quale mostra che l'energia media (cinetica) di un atomo di gas monoatomico all'equilibrio vale

$$\boxed{\langle \varepsilon \rangle = \frac{3}{2} kT}$$

Richiamiamo ora l'espressione della pressione e sostituendogli l'energia media appena trovata

$$P = N kT \frac{1}{Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial V} \right)_T = N kT \frac{1}{A V \left(\frac{2\pi}{m}\right)^{\frac{3}{2}} (kT)^{\frac{3}{2}}} \left(\frac{\partial}{\partial V} A V \left(\frac{2\pi}{m}\right)^{\frac{3}{2}} (kT)^{\frac{3}{2}} \right)_T = \frac{N}{V} kT = \frac{N}{V} \frac{2}{3} \langle \varepsilon \rangle$$

$$\boxed{P = \frac{N}{V} \frac{2}{3} \langle \varepsilon \rangle}$$

Distribuzione maxwelliana delle velocità

In precedenza abbiamo sottolineato che all'equilibrio i microsistemi non hanno tutti la stessa energia ma piuttosto sono distribuiti tra i vari livelli secondo una legge essenzialmente esponenziale decrescente dipendente dalla temperatura. In un gas monoatomico l'energia è solo cinetica (dipendente quindi dalla sola velocità) per cui la distribuzione di equilibrio delle energie si traduce in una distribuzione delle velocità. Tale distribuzione, trovata da Maxwell nel 1866 nell'ambito della teoria cinetica, sarà dedotta nel contesto più ampio della meccanica statistica.

Richiamiamo l'espressione dei numeri di occupazione dei livelli energetici all'equilibrio

$$n_j = \frac{N}{Z} g_j e^{-\frac{\epsilon_j}{kT}}$$

e richiamiamo le espressioni dei coefficienti g_j e della funzione di partizione Z per un gas monoatomico

$$g = AV \frac{4\sqrt{2}\pi}{m^{3/2}} \epsilon^{1/2} d\epsilon \quad Z = A V \left(\frac{2\pi}{m}\right)^{3/2} (kT)^{3/2}$$

sostituendo otteniamo

$$n_j = \frac{N}{Z} g_j e^{-\frac{\epsilon_j}{kT}} = \frac{N}{A V \left(\frac{2\pi}{m}\right)^{3/2} (kT)^{3/2}} AV \frac{4\sqrt{2}\pi}{m^{3/2}} \epsilon^{1/2} e^{-\frac{\epsilon}{kT}} d\epsilon = N \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{(kT)^{3/2}} \epsilon^{1/2} e^{-\frac{\epsilon}{kT}} d\epsilon$$

passiamo ora alle velocità attraverso la trasformazione

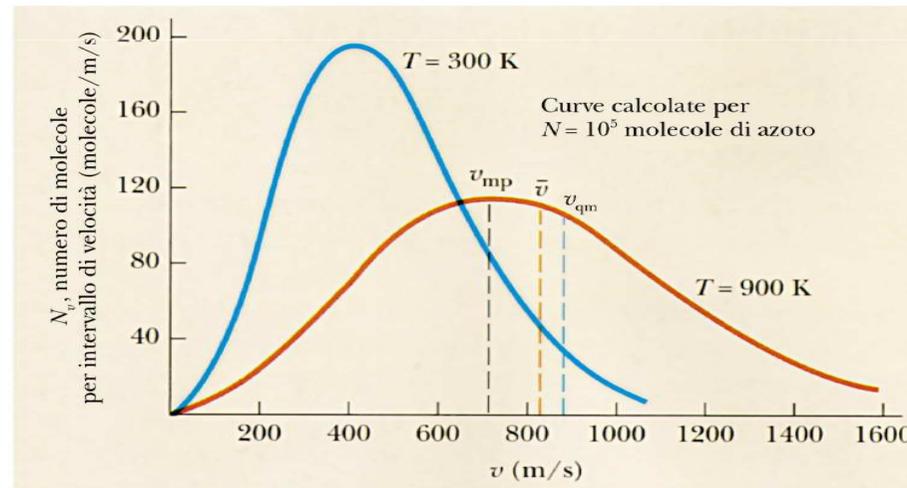
$$\epsilon = \frac{1}{2} m v^2 \quad d\epsilon = m v dv \quad \epsilon^{1/2} d\epsilon = \sqrt{\frac{m}{2}} v m v dv = \frac{m^{3/2}}{2^{1/2}} v^2 dv$$

sostituendo tale risultato nella precedente espressione otteniamo

$$dn = N \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{(KT)^{3/2}} \varepsilon^{1/2} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\varepsilon = N \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{(KT)^{3/2}} \frac{m^{3/2}}{2^{1/2}} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv$$

da cui si ottiene la espressione della *frazione di atomi (punti materiali) con velocità di modulo compreso tra v e $v+dv$ per un sistema all'equilibrio* (distribuzione maxwelliana delle velocità)

$$dn = 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi KT} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv$$



- il modulo delle velocità è distribuito asimmetricamente per cui valore più probabile e valore medio non coincidono
- il modulo delle velocità è disperso in misura crescente con la temperatura
- la frazione di atomi in un intervallo di valori della velocità è in equilibrio statistico

Teorema di equipartizione della energia

Vogliamo ora estendere il calcolo della funzione di partizione per un atomo puntiforme al caso di atomi dalla struttura più complessa.

L'espressione della funzione di partizione è sempre quella generale vista in precedenza con il medesimo significato dei simboli

$$Z = \sum_{j=1}^M g_j e^{-\frac{\varepsilon_j}{kT}}$$

ciò che cambia è evidentemente la loro espressione concreta. Cominciamo con l'energia. Se il microsistema è schematizzabile con un punto materiale allora l'unica forma di energia che può avere è quella *cinetica traslazionale*

$$\varepsilon_j = \frac{m_j}{2} v_j^2$$

Se invece il sistema è più complesso, ad esempio è schematizzabile come un corpo rigido rotante attorno ad un asse, allora potrà possedere una *energia traslazionale ed anche rotazionale*

$$\varepsilon_j = \frac{M_j}{2} v_j^2 + \frac{I_j}{2} \omega_j^2$$

se inoltre può compiere anche oscillazioni, *all'energia traslazionale e rotazionale va aggiunta quella vibrazionale*

$$\varepsilon_j = \frac{M_j}{2} v_j^2 + \frac{I_j}{2} \omega_j^2 + \frac{K_j}{2} x_j^2$$

si comprende allora che in molti dei casi di interesse *l'energia del microsistema avrà una forma generale data da una somma di termini quadratici del tipo*

$$\varepsilon_j = \sum_{j=1}^L \frac{\mu_j}{2} \xi_j^2$$

in conseguenza di questa forma della energia il numero di stati di energia fissata dg sarà dato dalla espressione seguente

$$\begin{aligned}
 dg &= A dx dy dz \times d\xi_{1x} d\xi_{1y} d\xi_{1z} \times d\xi_{2x} d\xi_{2y} d\xi_{2z} \times \dots \times d\xi_{Lx} d\xi_{Ly} d\xi_{Lz} \Big|_{\text{energia fissa}} = \\
 &= A dx dy dz \prod_{i=1}^L d\xi_{ix} d\xi_{iy} d\xi_{iz} \Big|_{\text{energia fissa}} \\
 &= A dx dy dz \prod_{j=1}^L 4\pi\xi_j^2 d\xi = \\
 &= A dV \prod_{i=1}^L 4\pi\xi_i^2 d\xi
 \end{aligned}$$

e dunque dalla seguente espressione integrata sul solo volume g

$$g = A V \prod_{i=1}^L 4\pi\xi_i^2 d\xi$$

Sostituendo energia e numero di stati nella funzione di partizione otteniamo

$$Z = \sum_{j=1}^M g_j e^{-\frac{\epsilon_j}{kT}} = A V \prod_{i=1}^L \left(\sum_{j=1}^M 4\pi\xi_{ij}^2 e^{-\sum_{i=1}^L \frac{\mu_i \xi_{ij}^2}{2kT}} d\xi \right) =$$

conviene ora passare alla variabile $t_i = \mu_i \xi_i^2 / 2kT$ attraverso le sostituzioni

$$t_i = \frac{\mu_i \xi_i^2}{2kT} \quad \xi_{ij}^2 = \frac{2kT}{\mu_i} t_{ij} \quad \xi_{ij} = \sqrt{\frac{2kT}{\mu_i}} \sqrt{t_{ij}} \quad d\xi_{ij} = \sqrt{\frac{2kT}{\mu_i}} \frac{1}{2\sqrt{t_{ij}}} dt_{ij} = \sqrt{\frac{kT}{2\mu_i}} \frac{1}{\sqrt{t_{ij}}} dt_{ij}$$

che forniscono l'espressione

$$\begin{aligned}
 Z &= \sum_{j=1}^M g_j e^{\frac{\varepsilon_j}{kT}} = \\
 &= AV \prod_{i=1}^L \left(\sum_{j=1}^M 4\pi \frac{2kT}{\mu_j} t_{ij} e^{-t_{ij}} \sqrt{\frac{2kT}{\mu_j}} \frac{1}{2\sqrt{t_{ij}}} dt \right) = AV \prod_{i=1}^L \left(\sum_{j=1}^M 2\pi \left(\frac{2kT}{\mu_j} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{t_{ij}} e^{-t_{ij}} dt \right) = \\
 &= AV \prod_{i=1}^L 2\pi \left(\frac{2kT}{\mu_j} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} \sqrt{t_{ij}} e^{-t_{ij}} dt = AV \prod_{i=1}^L 2\pi \left(\frac{2kT}{\mu_j} \right)^{\frac{3}{2}} \Gamma\left(1 + \frac{1}{2}\right) = AV \prod_{i=1}^L 2\pi \left(\frac{2kT}{\mu_j} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{\sqrt{\pi}}{2}
 \end{aligned}$$

da cui

$$Z = AV \prod_{i=1}^L \left(\frac{2\pi kT}{\mu_j} \right)^{\frac{3}{2}} = AV \prod_{i=1}^L \left(\frac{2\pi}{\mu_j} \right)^{\frac{3}{2}} (kT)^{\frac{3}{2}L}$$

Calcoliamo ora l'energia interna, si ha

$$\begin{aligned}
 U &= N kT^2 \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial T} = N kT^2 \frac{1}{AV \prod_{i=1}^L \left(\frac{2\pi}{\mu_j} \right)^{\frac{3}{2}} (kT)^{\frac{3}{2}L}} \frac{\partial}{\partial T} AV \prod_{i=1}^L \left(\frac{2\pi}{\mu_j} \right)^{\frac{3}{2}} (kT)^{\frac{3}{2}L} = \\
 &= N kT^2 \frac{1}{(kT)^{\frac{3}{2}L}} \frac{\partial}{\partial T} (kT)^{\frac{3}{2}L} = N kT^2 \frac{1}{(kT)^{\frac{3}{2}L}} \frac{3}{2} L (kT)^{\frac{3}{2}L-1} (kT) \frac{1}{T}
 \end{aligned}$$

da cui otteniamo

$$U = NL \frac{3}{2} kT$$

Abbiamo allora ottenuto il risultato che un sistema formato da N microsistemi la cui energia è data dalla somma di L termini quadratici vale

$$U = NL \frac{3}{2} kT$$

D'altra parte si definisce *numero di gradi di libertà del macrosistema* il numero di variabili necessario per descriverlo per cui risulta che un macrosistema, formato da N microsistemi, ciascuno con L termini quadratici nella energia, e ciascuno dei quali espresso nello spazio ovviamente tridimensionale, ha un numero di gradi di libertà pari a

$$N_g = 3NL$$

questo significa che il risultato ottenuto può essere espresso dicendo che ogni grado di libertà del macrosistema contribuisce alla energia interna con un contributo pari a

$$U_g = \frac{U}{N_g} = \frac{NL \frac{3}{2} kT}{3NL} = \frac{1}{2} kT$$

perveniamo allora al ***teorema di equipartizione della energia***

in un sistema all'equilibrio ogni grado di libertà contribuisce alla energia interna con una frazione di energia pari a $1/2kT$

Calori specifici

gas perfetto monoatomico  $L = 3$

$$U = NL \frac{1}{2} kT = N \frac{3}{2} kT = n \frac{3}{2} RT \quad c_V = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} R = \frac{12,47 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}{2,99 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}$$

gas perfetto biatomico  $L = 3 + 1 + 3 = 7$

$$U = NL \frac{1}{2} kT = N 7 \frac{1}{2} kT = n \frac{7}{2} RT \quad c_V = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{7}{2} R = \frac{29,09 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}{6,97 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}$$

NOTA: $1 \text{ cal} = 4,1855 \text{ J}$ $1 \text{ Cal} = 1 \text{ Kcal} = 10^3 \text{ cal}$

Meccanica statistica quantistica

Fino ad ora abbiamo assunto che il sistema fosse composto da microsistemi descritti dalle leggi della meccanica classica. Questa assunzione è sempre giustificata? Richiamiamo il *principio di indeterminazione di Heisenberg*

data una qualunque particella materiale non è possibile definire con arbitraria precisione sia la posizione che la quantità di moto. Fissata una arbitraria direzione dello spazio l'incertezza sulla posizione e sulla quantità di moto devono soddisfare le relazioni seguenti (relazioni d'indeterminazione)

$$\Delta x \Delta p_x \sim h \quad h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$$

E' chiaro che non tutti i casi richiedono la descrizione quantistica

- particelle macroscopiche

$$p_x = mv_x \sim 1 \text{ Kg} \times 1 \text{ m} / 1 \text{ s} \quad x \sim 1 \text{ m} \quad x p_x \sim 1 \text{ J} \cdot \text{s}$$

effetti quantistici trascurabili: vale la meccanica classica

- particelle in un atomo

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2} = m_e \frac{v^2}{r} \quad \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2} = \frac{p^2}{m_e r} \quad p^2 r^2 = \sqrt{\frac{m_e e^2 r}{4\pi\epsilon_0}} = \sqrt{\frac{9 \times 10^{-31} \times (1.6 \times 10^{-19})^2 \times 10^{-10}}{4\pi \times 8.85 \times 10^{-12}}} \sim 1.4 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$$

effetti quantistici importanti: necessaria la meccanica quantistica

Cosa possiamo dire dei gas di particelle trattati fino ad ora ? Era lecito descrivere le particelle nell'ambito della meccanica classica? Ragioniamo come segue.

La quantità di moto delle particelle è sostanzialmente controllata dalla temperatura attraverso le relazioni

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{3}{2} kT = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{p^2}{2m} \quad p = \sqrt{3mkT}$$

mentre le distanze tra le particelle sono controllate dal numero di particelle per unità di volume

$$N = \frac{V}{x^3} \quad \frac{1}{x^3} = \frac{N}{V} = \nu \quad x = \frac{1}{\nu^{1/3}}$$

da cui

$$px = \sqrt{\frac{3mkT}{\nu^{2/3}}}$$

le particelle del gas tendono al regime quantistico mano a mano che la temperatura si abbassa e la densità si alza.

Consideriamo per cominciare un gas a pressioni e temperature ordinarie (assumiamo m pari alla massa del protone)

$$T \sim 300K \quad \nu \sim \frac{N_A}{V_{mol}} \sim \frac{6.02 \times 10^{23}}{22.4 \times 10^{-3}} \sim 2.7 \times 10^{25} m^{-3} \quad px = \sqrt{\frac{3mkT}{\nu^{2/3}}} = \sqrt{\frac{3 \times 1.67 \times 10^{-27} \times 1.38 \times 10^{-23} \times 300}{(2.7 \times 10^{25})^{2/3}}} = 1.5 \times 10^{-32} J \cdot s$$

essendo questo numero circa un fattore 100 più alto del valore della costante di Plank possiamo concludere che la trattazione classica è giustificata.

Fissando il prodotto px al valore della costante di Planck e la densità al valore corrispondente ad una pressione ordinaria (1 atm) possiamo trovare a quale temperatura emergono gli effetti quantistici

$$\hbar = \sqrt{\frac{3mkT}{v^{2/3}}} \quad T = \frac{\hbar^2 v^{2/3}}{3mk} = \frac{(10^{-34})^2 (2.7 \times 10^{25})^{2/3}}{3 \times 1.67 \times 10^{-27} \times 1.38 \times 10^{-23}} \sim 10^{-2} \text{ K}$$

dunque per gas a densità ordinarie gli effetti quantistici emergono in prossimità dello zero assoluto.

Ora rovesciamo il ragionamento e calcoliamo a quali densità insorgono effetti quantistici a temperature ordinarie qualora si tratti di elettroni

$$\hbar = \sqrt{\frac{3mkT}{v^{2/3}}} \quad v = \left(\frac{3mkT}{\hbar^2}\right)^{3/2} = \left(\frac{3 \times 9 \times 10^{-31} \times 1.38 \times 10^{-23} \times 300}{(10^{-34})^2}\right)^{3/2} = 1.2 \times 10^{27} \text{ m}^{-3}$$

ricordando che la densità di elettroni di conduzione (liberi) in un conduttore è dell'ordine di 10^{28} m^{-3} si comprende che in questo caso è necessaria la descrizione quantomeccanica. *Se si desidera descrivere i conduttori attraverso la meccanica statistica è allora necessario includere al suo interno gli effetti quantistici.*

NOTA : Si noti che la trattazione meccanico statistica di un gas di elettroni potrebbe apparire ingiustificata poiché gli elettroni interagiscono via forze elettromagnetiche e non solamente attraverso gli urti come accade invece per un gas di atomi elettricamente neutri. Va notato però che all'interno dei conduttori la carica negativa dell'elettrone è mediamente compensata da quella positiva del reticolo cristallino in cui si muove per cui l'elettrone si muove all'interno del conduttore come se fosse elettricamente neutro. Concludiamo allora che gli elettroni di conduzione all'interno del reticolo si muovono come un gas di elettroni privi di carica elettrica cui possono essere applicati i metodi della meccanica statistica.

Inclusione degli effetti quantistici nella meccanica statistica

La meccanica statistica è stata costruita secondo uno schema centrato sui seguenti elementi

- gli stati del microsistema sono suddivisi in famiglie di g_j stati di energia ϵ_j
- all'interno di tale suddivisione vengono collocati gli N microsistemi identici ma distinguibili e viene eseguito il conteggio dei microstati associati ad ogni macrostato

in quale modo la meccanica quantica modifica questa impostazione?

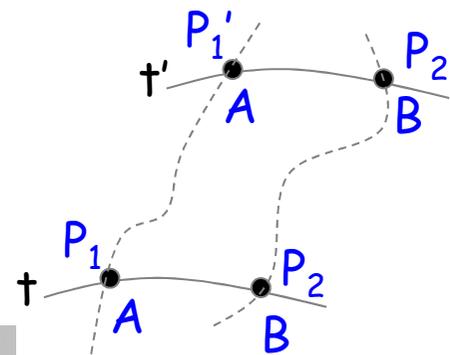
Cominciamo con l'assunto che i microsistemi siano identici ma distinguibili.

Se il microsistema soddisfa le leggi della meccanica classica tale assunzione è corretta infatti

- un corpuscolo macroscopico è pensato come distinguibile in quanto può essere marcato
- un corpuscolo microscopico è pensato come distinguibile perché è possibile prevedere con precisione arbitraria le posizioni assunte al passare del tempo (ovvero perché è possibile prevedere il moto)

Immaginiamo di osservare al tempo t due corpuscoli identici nelle posizioni P_1 e P_2 e di nominarli A e B rispettivamente. Immaginiamo poi di osservare nuovamente al tempo t' i due corpuscoli identici nelle posizioni P_1' e P_2' . Sapremo dire chi è A e chi è B solo se siamo in grado di descrivere il moto dei due corpuscoli identici tra t e t' con sufficiente precisione.

dato che se valgono le leggi newtoniane del moto queste possibilità sussistono sempre possiamo concludere che *nell'ambito della meccanica classica le particelle identiche mantengono la loro identità e sono sempre distinguibili*



Se invece il microsistema soddisfa le leggi della meccanica quantica si ha

- vale il principio di indeterminazione : se ad un certo istante è definita la posizione della particella allora la sua quantità di moto risulta indefinita e con essa la sua posizione in un istante successivo (è come se una particella potesse evolvere lungo una famiglia di moti differenti piuttosto che lungo un moto definito. Eseguendo le misure i diversi moti si manifestano come differenti esiti ciascuno con una certa probabilità). Da questo consegue che se immaginiamo di osservare al tempo t due corpuscoli identici nelle posizioni P_1 e P_2 e di nominarli A e B rispettivamente ed osserviamo nuovamente al tempo t' i due corpuscoli identici nelle posizioni P_1' e P_2' , non sapremo dire chi è A e chi è B perché i moti che arrivano in P_1' e P_2' possono avere origine sia da P_1 che da P_2 . Concludiamo allora che

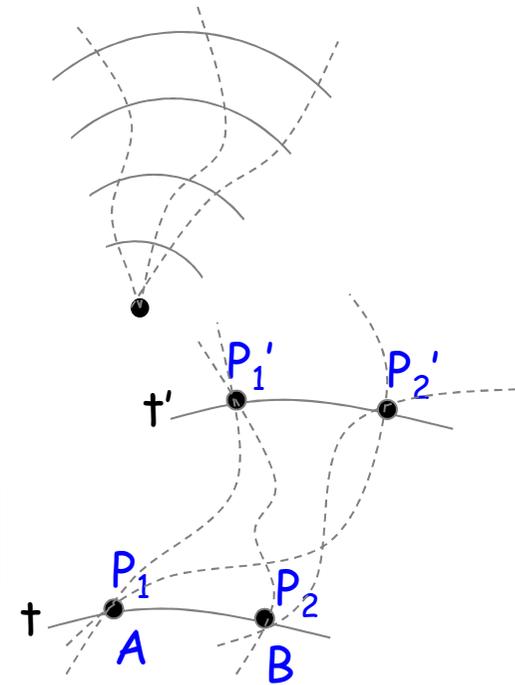
nell'ambito della meccanica quantica le particelle identiche perdono la loro identità e diventano indistinguibili

Richiamiamo ora il fatto essenziale che in meccanica quantica lo stato di sistema è descritto da un funzione complessa detta funzione d'onda di cui è osservabile il solo modulo quadrato

$$|\Psi|^2$$

per cui la grandezza osservabile associata ad un sistema di due particelle negli stati generici s_1 ed s_2 vale

$$|\Psi_{s_1, s_2}(Q_1, Q_2)|^2$$



D'altra parte siccome *le particelle identiche sono anche indistinguibili un loro scambio non può alterare le quantità osservabili per cui*

$$|\Psi_{s_1, s_2}(Q_1, Q_2)|^2 = |\Psi_{s_1, s_2}(Q_2, Q_1)|^2$$

da cui otteniamo

$$\Psi_{s_1, s_2}(Q_1, Q_2) = \pm \Psi_{s_1, s_2}(Q_2, Q_1)$$

dunque la indistinguibilità delle particelle identiche comporta che queste debbano essere descritte da funzioni d'onda simmetriche o antisimmetriche rispetto allo scambio delle particelle.

Immaginiamo ora che una coppia di particelle identiche ed indistinguibili sia descritta da una funzione d'onda antisimmetrica rispetto allo scambio

$$\Psi_{s_1, s_2}(Q_1, Q_2) = -\Psi_{s_1, s_2}(Q_2, Q_1)$$

immaginiamo ora che le due particelle si trovino anche nel medesimo stato S

$$\Psi_{s, s}(Q_1, Q_2) = -\Psi_{s, s}(Q_2, Q_1)$$

dato che le particelle sono indistinguibili e si trovano nello stesso stato dovrà essere anche

$$\Psi_{s, s}(Q_1, Q_2) = \Psi_{s, s}(Q_2, Q_1)$$

da cui consegue che la funzione d'onda, essendo uguale a se stessa ed alla sua opposta non può che essere nulla. Giungiamo allora al *principio di esclusione di Pauli*

due particelle identiche ed indistinguibili descritte da una funzione d'onda antisimmetrica non possono occupare il medesimo stato.

Nessuna restrizione sulla occupazione degli stati opera nel caso di particelle identiche ed indistinguibili descritte da funzioni d'onda simmetriche.

Richiamando il fatto fondamentale che in meccanica quantica le particelle possiedono una sorta di *momento angolare intrinseco detto spin* che può assumere i valori

$$0 \quad \frac{1}{2}\hbar \quad \hbar \quad \frac{3}{2}\hbar \quad \dots$$

e richiamando il *teorema spin-statistica*, enunciato da Pauli e Fierz nel 1939, il quale afferma che

sistemi di particelle identiche di spin intero sono descritti da funzioni d'onda simmetriche mentre sistemi di particelle identiche a spin semintero sono descritti da funzioni d'onda antisimmetriche

giungiamo alla conclusione che le particelle a spin semintero sono descritte funzioni d'onda antisimmetriche e soddisfano il principio di esclusione mentre le particelle a spin intero sono descritte da funzioni d'onda simmetriche e non sono soggette ad alcuna restrizione.

Riassumendo possiamo affermare che in **meccanica quantistica**

- *le particelle identiche sono indistinguibili*
- *le particelle identiche con spin semintero (fermioni) non possono occupare lo stesso stato (principio di esclusione di Pauli)*
- *le particelle identiche con spin intero (bosoni) non sono soggette a restrizioni*

tenendo presente questi fatti e ricordando che posizione ed impulso sono soggetti alle limitazioni introdotte dal principio di indeterminazione possiamo costruire la meccanica statistica delle particelle quantistiche che dovrà essere usata in tutti quei casi in cui i microsistemi cessano di seguire le leggi newtoniane del moto.

Il conteggio dei microstati in meccanica statistica quantistica

Il calcolo dei microstati che cadono all'interno di un certo macrostato nel caso di particelle quantistiche deve essere fatto tenendo presente che

- tutte le particelle identiche sono indistinguibili
- le particelle con spin semintero sono soggette alla restrizione del principio di esclusione
- le particelle con spin intero non sono soggette ad alcuna restrizione

NOTA: particelle dello stesso colore poichè indistinguibili

spin semintero (fermioni)

ϵ_m	g_m	o				n_m	
ϵ_j	g_j		o	o		n_j	
...	...			o		o	...
ϵ_1	g_1	oo				n_1	

vietao dal principio di esclusione

spin intero (bosoni)

ϵ_m	g_m	o				n_m	
ϵ_j	g_j		o	o		n_j	
...	...			o		o	...
ϵ_1	g_1	oo				n_1	

permesso

Fissato un certo livello energetico calcoliamo il numero di microstati nel caso in cui $g_j=3$ ed $n_j=2$

o	o	
o		o
	o	o

$$\frac{g_j!}{n_j!(g_j - n_j)!} = \frac{3!}{2!1!} = 3$$

$$\Omega = \prod_{j=1}^N \frac{g_j!}{n_j!(g_j - n_j)!}$$

		o		o	oo
	o		oo	o	
oo	o	o			

$$\frac{(n_j + g_j - 1)!}{n_j!(g_j - 1)!} = \frac{4!}{2!2!} = 6$$

$$\Omega = \prod_{j=1}^N \frac{(n_j + g_j - 1)!}{n_j!(g_j - 1)!}$$

NOTA: l'indistinguibilità comporta che lo scambio di particelle non porti a nuovi microstati (manca il termine N!)

I numeri di occupazione dei livelli energetici per un sistema di particelle quantistiche all'equilibrio

Il calcolo procede in modo assolutamente analogo a quello fatto a suo tempo nel caso di particelle identiche distinguibili

$$\begin{cases}
 dS = 0 & \text{entropia massima} \\
 dU = 0 & \text{energia interna costante} \\
 dN = 0 & \text{numero di microsistemi costante}
 \end{cases}$$

$$\begin{cases}
 \text{fermioni} \rightarrow F: d \log \left(\prod_{j=1}^M \frac{g_j!}{n_j! (g_j - n_j)!} \right) = 0 & d \left(\sum_{j=1}^M \log(g_j!) - \sum_{j=1}^M \log(n_j!) - \sum_{j=1}^M \log(g_j - n_j)! \right) = 0 \\
 \text{bosoni} \rightarrow B: d \log \left(\prod_{j=1}^M \frac{(n_j + g_j - 1)!}{n_j! (g_j - 1)!} \right) = 0 & d \left(\sum_{j=1}^M \log(n_j + g_j - 1)! - \sum_{j=1}^M \log(n_j!) - \sum_{j=1}^M \log(g_j - 1)! \right) = 0
 \end{cases}$$

$$\begin{cases}
 d \left(\sum_{j=1}^M n_j \varepsilon_j \right) = 0 & \sum_{j=1}^M \varepsilon_j dn_j = 0 \\
 d \left(\sum_{j=1}^M n_j \right) = 0 & \sum_{j=1}^M dn_j = 0
 \end{cases}$$

$$\begin{cases}
 d \sum_{j=1}^M [g_j \log(g_j) - g_j - n_j \log(n_j) + n_j - (g_j - n_j) \log(g_j - n_j) + (g_j - n_j)] = 0 \\
 d \left(\sum_{j=1}^M (n_j + g_j - 1) \log(n_j + g_j - 1) - (n_j + g_j - 1) - \sum_{j=1}^M n_j \log(n_j) + n_j - \sum_{j=1}^M (g_j - 1) \log(g_j - 1) + (g_j - 1) \right) = 0 \\
 \sum_{j=1}^M \varepsilon_j dn_j = 0 \\
 \sum_{j=1}^M dn_j = 0
 \end{cases}$$

trascurabile

$$\begin{cases}
 \sum_{j=1}^M [-dn_j \log(n_j) + dn_j \log(g_j - n_j)] = 0 \\
 \sum_{j=1}^M [dn_j \log(n_j + g_j) - dn_j \log(n_j)] = 0 \\
 \sum_{j=1}^M \epsilon_j dn_j = 0 \\
 \sum_{j=1}^M dn_j = 0
 \end{cases}
 \begin{cases}
 \sum_{j=1}^M \log \frac{(g_j - n_j)}{n_j} dn_j = 0 \\
 \sum_{j=1}^M \log \frac{(n_j + g_j)}{n_j} dn_j = 0 \\
 -\beta \sum_{j=1}^M \epsilon_j dn_j = 0 \\
 \gamma \sum_{j=1}^M dn_j = 0
 \end{cases}
 \begin{cases}
 (\log \frac{g_j - n_j}{n_j} - \beta \epsilon_j + \gamma) dn_j = 0 \\
 (\log \frac{g_j + n_j}{n_j} - \beta \epsilon_j + \gamma) dn_j = 0 \\
 - \\
 -
 \end{cases}
 \begin{cases}
 (F) n_j = \frac{g_j}{e^{\beta \epsilon_j - \gamma} + 1} \\
 (B) n_j = \frac{g_j}{e^{\beta \epsilon_j - \gamma} - 1} \quad \epsilon_j > \frac{\gamma}{\beta} \\
 - \\
 - \text{condizione positività } n_j
 \end{cases}$$

Per determinare il coefficiente β considerazioni assolutamente analoghe a quelle già fatte portano al risultato $\beta = 1/kT$

$$\begin{cases}
 (F) n_j = \frac{g_j}{e^{\frac{\epsilon_j}{kT} - \gamma} + 1} \\
 (B) n_j = \frac{g_j}{e^{\frac{\epsilon_j}{kT} - \gamma} - 1} \quad \epsilon_j > \gamma kT \\
 - \\
 -
 \end{cases}$$

conviene inoltre passare ad un parametro a con le dimensioni di una energia

$$\begin{cases}
 (FD) n_j = \frac{g_j}{e^{\frac{\epsilon_j - a}{kT}} + 1} \\
 (BE) n_j = \frac{g_j}{e^{\frac{\epsilon_j - a}{kT}} - 1} \quad \epsilon_j > a \\
 U = \sum_{j=1}^M n_j \epsilon_j \\
 N = \sum_{j=1}^M n_j
 \end{cases}$$

il parametro a è ovviamente definito dalla condizione sulla somma degli n_j

FD : Fermi Dirac
BE : Bose Einstein

$$\begin{cases}
 (FD) \sum_{j=1}^M n_j = \sum_{j=1}^M \frac{g_j}{e^{\frac{\epsilon_j - a}{kT}} + 1} \\
 (BE) \sum_{j=1}^M n_j = \sum_{j=1}^M \frac{g_j}{e^{\frac{\epsilon_j - a}{kT}} - 1} \quad \epsilon_j > a \\
 U = \sum_{j=1}^M n_j \epsilon_j \\
 N = \sum_{j=1}^M n_j
 \end{cases}$$

$$\begin{cases}
 (FD) N = \sum_{j=1}^M \frac{g_j}{e^{\frac{\epsilon_j - a}{kT}} + 1} \\
 (BE) N = \sum_{j=1}^M \frac{g_j}{e^{\frac{\epsilon_j - a}{kT}} - 1} \quad \epsilon_j > a \\
 U = \sum_{j=1}^M n_j \epsilon_j \\
 -
 \end{cases}$$

il parametro a è definito implicitamente da una relazione di somma per cui non può essere calcolato in generale.

Ma quale è il suo significato?

Il parametro di degenerazione

Confronto statistiche con degenerazione fissata

Per individuare il significato fisico del parametro a conviene richiamare le espressioni dei numeri di occupazione

$$(FD) \quad n_j = \frac{g_j}{e^{\frac{\epsilon_j - a}{kT}} + 1} = \frac{g_j}{e^{-\frac{a}{kT}} e^{\frac{\epsilon_j}{kT}} + 1} \quad (BE) \quad n_j = \frac{g_j}{e^{\frac{\epsilon_j - a}{kT}} - 1} = \frac{g_j}{e^{-\frac{a}{kT}} e^{\frac{\epsilon_j}{kT}} - 1} \quad \epsilon_j > a$$

ed immaginare che il termine $\exp(-a/kT)$ sia molto maggiore della unit  o vero $e^{-\frac{a}{kT}} \gg 1$ o $e^{-\frac{a}{kT}} \ll 1$

$$(FD) \quad n_j = \frac{g_j}{e^{-\frac{a}{kT}} e^{\frac{\epsilon_j}{kT}} + 1} \sim \frac{g_j}{e^{-\frac{a}{kT}} e^{\frac{\epsilon_j}{kT}}} \sim e^{\frac{a}{kT}} g_j e^{-\frac{\epsilon_j}{kT}}$$

$$(BE) \quad n_j = \frac{g_j}{e^{-\frac{a}{kT}} e^{\frac{\epsilon_j}{kT}} - 1} \sim \frac{g_j}{e^{-\frac{a}{kT}} e^{\frac{\epsilon_j}{kT}}} \sim e^{\frac{a}{kT}} g_j e^{-\frac{\epsilon_j}{kT}}$$

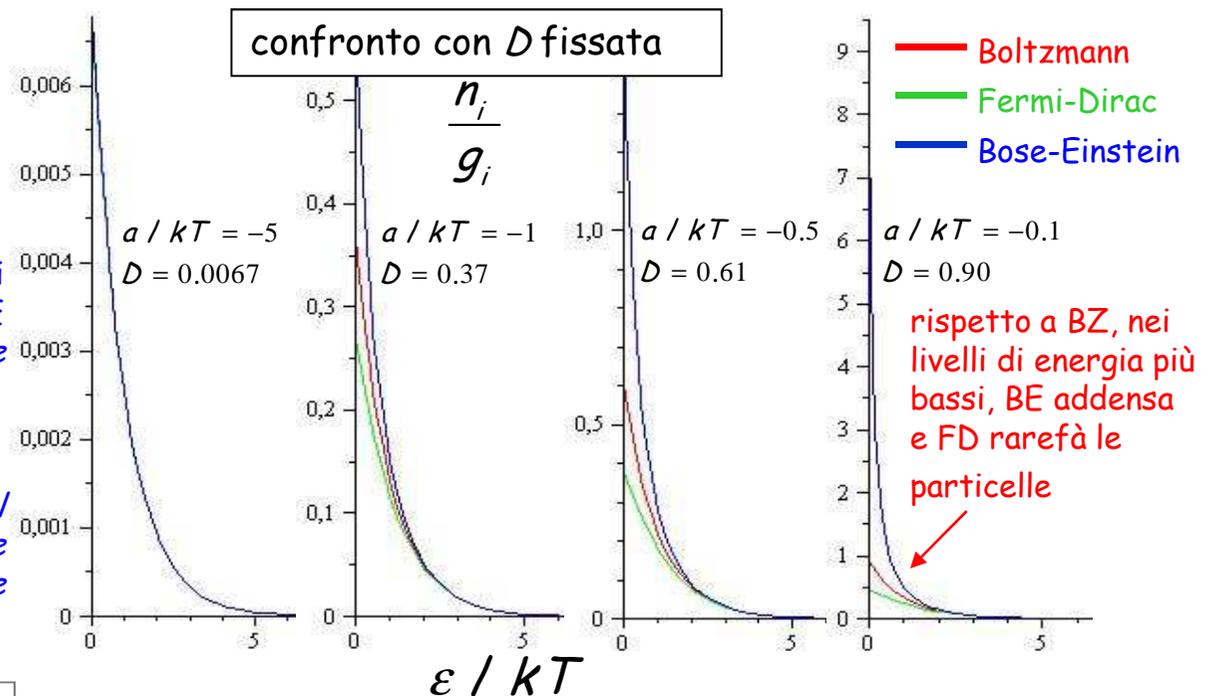
si vede allora che nel caso in cui $\exp(a/kT) \ll 1$ le formule di FD e BE conducono entrambe alla distribuzione classica di Boltzmann

$$(BZ) \quad n_j = e^{\frac{a}{kT}} g_j e^{-\frac{\epsilon_j}{kT}}$$

il parametro a   dunque legato al grado di deviazione delle formule quantistiche dei numeri di occupazione da quella classica.

Si definisce parametro di degenerazione

$$D = e^{\frac{a}{kT}}$$



NOTA: poich  $\epsilon \geq 0$ e (BE) richiede $\epsilon > a$ il confronto di tutte e tre le formule pu  essere fatto solo se $a/kT < 0$

Confronto statistiche con normalizzazione fissata

E' possibile vedere come lo stesso numero di particelle viene distribuito all'equilibrio tra i diversi livelli energetici nel caso delle diverse distribuzioni

$$n_j = \frac{g_j}{e^{\frac{\epsilon_j - a}{kT}} \pm 1} \quad g_j = g d\epsilon \quad \forall j$$

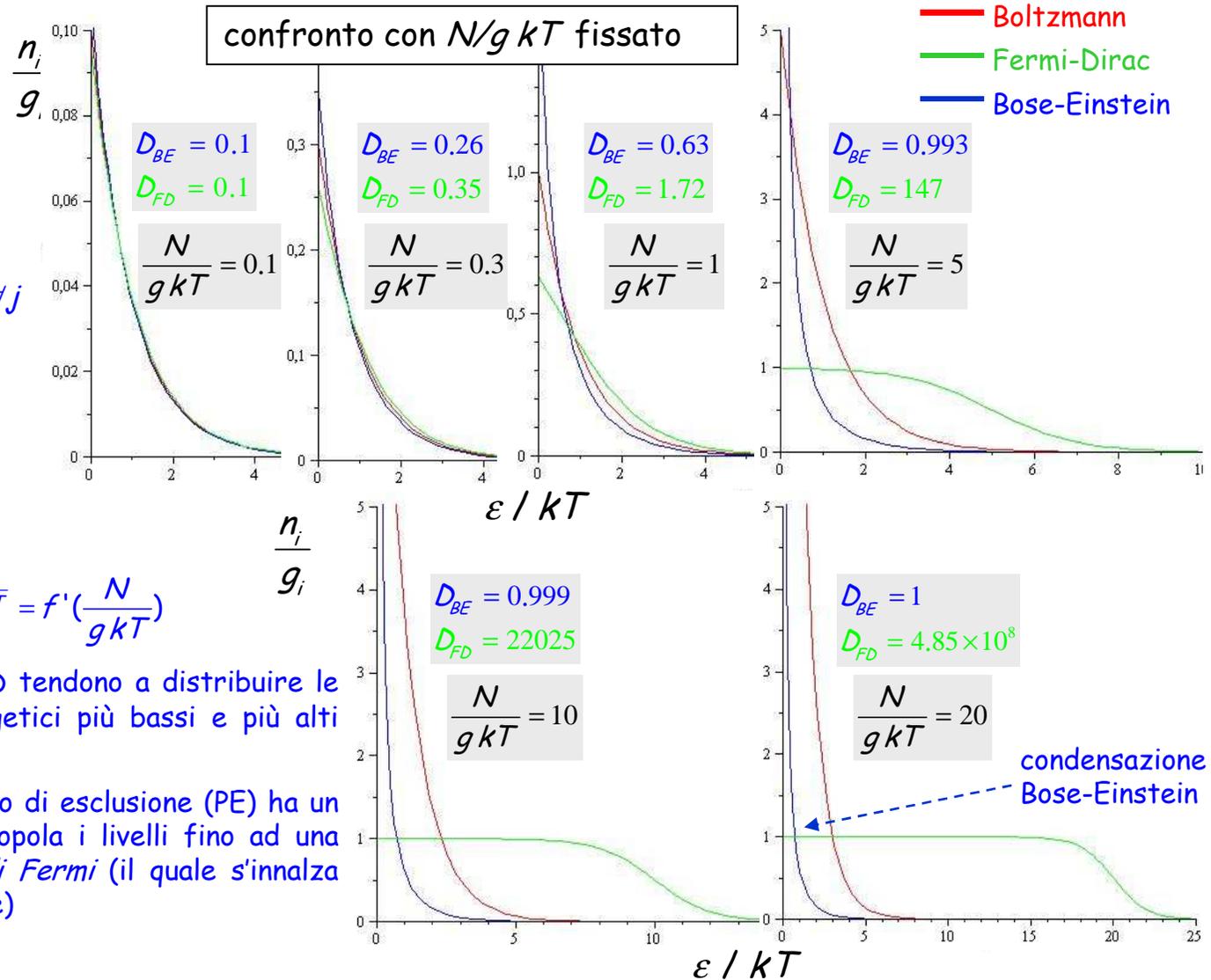
$$\sum_{j=1}^M \frac{n_j}{g} = \sum_{j=1}^M \frac{d\epsilon}{e^{\frac{\epsilon_j - a}{kT}} \pm 1}$$

$$\frac{N}{gkT} = \int_0^\infty \frac{d(\epsilon / kT)}{e^{\frac{\epsilon - a}{kT}} \pm 1}$$

$$\frac{a}{kT} = f\left(\frac{N}{gkT}\right) \quad D = e^{\frac{a}{kT}} = f'\left(\frac{N}{gkT}\right)$$

- rispetto a BZ, BE e FD tendono a distribuire le particelle in livelli energetici più bassi e più alti rispettivamente

- FD, a causa del principio di esclusione (PE) ha un limite a $n/g=1$ per cui popola i livelli fino ad una energia detta *energia di Fermi* (il quale s'innalza con il numero di particelle)



Distribuzione di Fermi-Dirac

Spin $\frac{1}{2}$: calcolo della densità energetica degli stati quantistici

Vogliamo ora calcolare la espressione differenziale di g nel caso di particelle di spin $\frac{1}{2}$ che tornerà utile più volte nel seguito.

Ricordiamo che l'espressione differenziale del numero g_j degli stati compresi tra ε ed $\varepsilon+d\varepsilon$ è data dalla formula

$$dg = \frac{dx dy dz dv_x dv_y dv_z}{\delta} = \frac{4\pi v^2 dv dV}{\delta}$$

dove δ è il volume associato ad uno stato quantico determinato come vedremo subito dal principio di indeterminazione il quale afferma

$$\Delta x \Delta p_x \sim h \quad \Delta x \Delta v_x \sim \frac{h}{m} \quad \delta \sim \Delta x \Delta y \Delta z \Delta v_x \Delta v_y \Delta v_z \sim \left(\frac{h}{m}\right)^3$$

sostituendo otteniamo

$$dg = \frac{4\pi m^3}{h^3} v^2 dv dV$$

Dobbiamo ora sottolineare che fissato un generico stato quantico di volume δ nello spazio delle posizioni e delle velocità, una particella di spin $\frac{1}{2}$ può avere due diverse orientazioni dello stesso per cui il numero di stati deve essere moltiplicato per due

$$dg = \frac{8\pi m^3}{h^3} v^2 dv dV$$

Nel caso di un elettrone libero l'energia non può che essere cinetica per cui possiamo riesprimere la formula in funzione della energia attraverso le sostituzioni

$$\varepsilon = \frac{m}{2} v^2 \quad v^2 = \frac{2\varepsilon}{m} \quad v = \sqrt{\frac{2\varepsilon}{m}} \quad dv = \frac{d\varepsilon}{\sqrt{2m\varepsilon}}$$

effettuate le quali, ed eseguita l'integrazione ad energia fissata sul volume, si ottiene

$$dg = \frac{8\pi V \sqrt{2m^3}}{h^3} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon$$

densità energetica degli stati
quantistici per particelle di
spin 1/2

Distribuzione di Fermi-Dirac

Spin $\frac{1}{2}$: espressione differenziale della popolazione dei livelli energetici all'equilibrio

Partiamo dalla espressione generale dei numeri di occupazione dei livelli energetici all'equilibrio nel caso di un gas di particelle di spin semintero

$$n_j = \frac{g_j}{e^{\frac{\epsilon_j - a}{kT}} + 1}$$

e richiamiamo l'espressione differenziale della densità energetica degli stati quantistici per spin 1/2

$$dg = \frac{8\pi m^3}{h^3} v^2 dv dV$$

passando la continuo ricaviamo facilmente l'espressione differenziale del numero di particelle in un determinato intervallo di energia

$$dn = \frac{dg}{e^{\frac{\epsilon - a}{kT}} + 1} = \frac{8\pi m^3}{h^3} \frac{1}{e^{\frac{\epsilon - a}{kT}} + 1} v^2 dv dV$$

eseguita l'integrazione sul volume V e passati alla variabile energia attraverso le sostituzioni

si ottiene

$$\epsilon = \frac{m}{2} v^2 \quad v^2 = \frac{2\epsilon}{m} \quad v = \sqrt{\frac{2\epsilon}{m}} \quad dv = \frac{d\epsilon}{\sqrt{2m\epsilon}}$$

$$dn = \frac{8\pi V \sqrt{2m^3}}{h^3} \frac{\sqrt{\epsilon}}{e^{\frac{\epsilon - a}{kT}} + 1} d\epsilon$$

dove il parametro a è determinato dal numero totale di particelle del sistema attraverso la relazione

$$N = \frac{8\pi V \sqrt{2m^3}}{h^3} \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{\varepsilon}}{e^{\frac{\varepsilon-a}{kT}} + 1} d\varepsilon = \frac{8\pi V \sqrt{2m^3}}{h^3} (kT)^{3/2} \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{x}}{e^{x-\frac{a}{kT}} + 1} dx$$

Tale relazione non può essere invertita rispetto ad a per cui l'espressione della popolazione dei livelli deve sempre essere completata da questa condizione implicita. Perveniamo allora alla seguente espressione differenziale della *popolazione dei livelli energetici per un gas di particelle di spin $\frac{1}{2}$ all'equilibrio*

$$dn = \frac{8\pi V \sqrt{2m^3}}{h^3} \frac{\sqrt{\varepsilon}}{e^{\frac{\varepsilon-a}{kT}} + 1} d\varepsilon \quad N = \frac{8\pi V \sqrt{2m^3}}{h^3} (kT)^{3/2} \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{x}}{e^{x-\frac{a}{kT}} + 1} dx$$

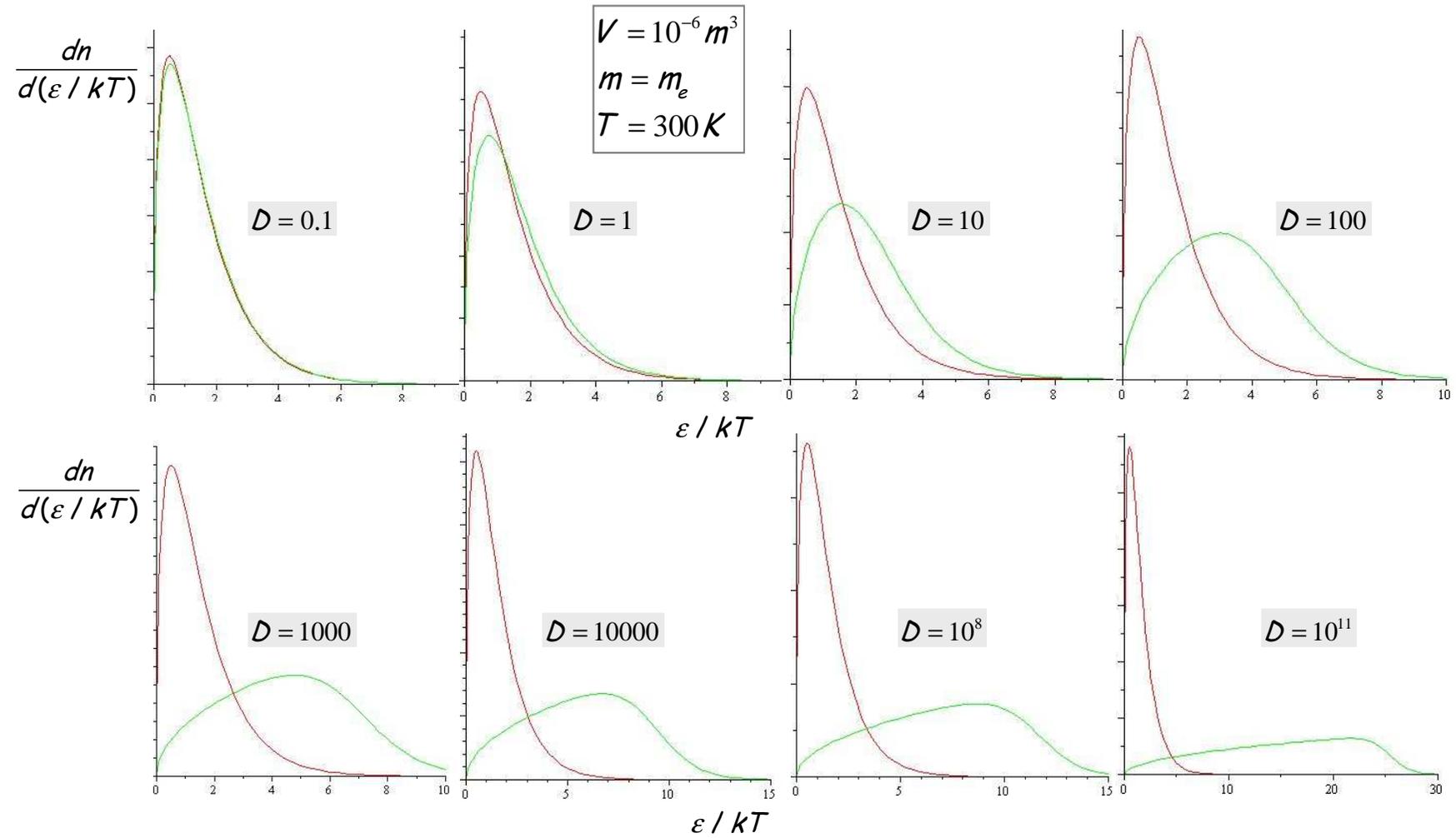
Queste formule sostituiscono la distribuzione di Maxwell-Boltzmann quando la descrizione newtoniana del moto delle particelle non è più giustificata e si ha che fare con particelle di spin $\frac{1}{2}$ governate dalla meccanica quantistica. Come sottolineato in precedenza il grado di deviazione tra le due distribuzioni è regolato dal parametro a oppure dalla degenerazione $D = \exp(a/kT)$. Un confronto è visibile nella trasparenza seguente.

$$dn = \frac{8\pi V \sqrt{2m^3}}{h^3} \frac{\sqrt{\varepsilon}}{e^{\frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{kT}} + 1} d\varepsilon = \frac{8\pi V \sqrt{2m^3}}{h^3} (kT)^{3/2} D \frac{\sqrt{(\varepsilon / kT)}}{e^{\varepsilon / kT} + D} d(\varepsilon / kT)$$

$$\frac{dn}{d(\varepsilon / kT)} = \frac{8\pi V \sqrt{2m^3}}{h^3} (kT)^{3/2} D \frac{\sqrt{(\varepsilon / kT)}}{e^{\varepsilon / kT} + D} \quad D = e^{\varepsilon_F / kT}$$

$$dn = \frac{2N}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{(kT)^{3/2}} \sqrt{\varepsilon} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\varepsilon = \frac{2N}{\sqrt{\pi}} \sqrt{(\varepsilon / kT)} e^{-\varepsilon / kT} d(\varepsilon / kT)$$

$$\frac{dn}{d(\varepsilon / kT)} = \frac{2N}{\sqrt{\pi}} \sqrt{(\varepsilon / kT)} e^{-\varepsilon / kT}$$



Distribuzione di Fermi-Dirac

Spin=1/2 : calcolo approssimato della degenerazione

Il grado di deviazione delle distribuzioni quantistiche da quella classica di Boltzmann è quantificato dal parametro a oppure dalla degenerazione $D = \exp(a/kT)$ definita implicitamente attraverso la relazione

$$N = \frac{8\pi V \sqrt{2m^3}}{h^3} \int_0^\infty \frac{\sqrt{\epsilon} d\epsilon}{e^{\frac{\epsilon-a}{kT}} + 1} = \frac{8\pi V \sqrt{2m^3}}{h^3} (kT)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\sqrt{x} dx}{e^{x-\frac{a}{kT}} + 1}$$

L'integrale marcato in blu non può essere calcolato analiticamente per cui non possiamo ottenere una formula esplicita esatta per la degenerazione.

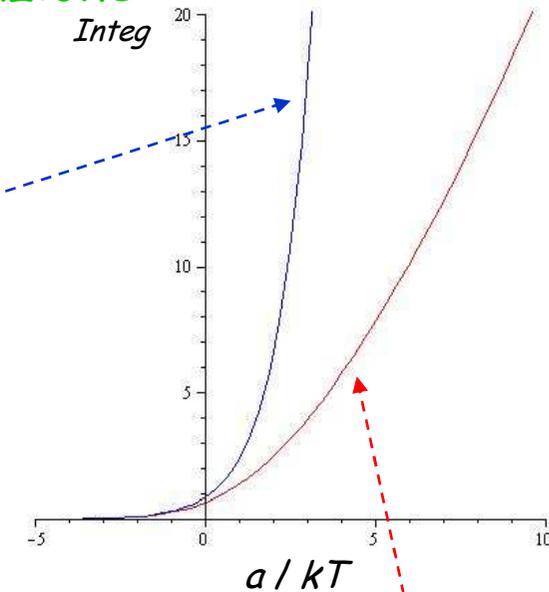
Possiamo accontentarci allora di una formula approssimata valida nel caso di valori piccoli della degenerazione. In questo caso infatti, corrispondente al limite della distribuzione di Boltzmann, l'integrale può essere risolto facilmente

$$N = \sum_{j=1}^M \frac{g_j}{e^{\frac{\epsilon_j - a}{kT}}} = \frac{8\pi V \sqrt{2m^3}}{h^3} \int_0^\infty \frac{\sqrt{\epsilon} d\epsilon}{e^{\frac{\epsilon-a}{kT}}} = \frac{8\pi V \sqrt{2m^3}}{h^3} (kT)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\sqrt{x} dx}{e^{x-\frac{a}{kT}}} = \frac{8\pi V \sqrt{2m^3}}{h^3} \int_0^\infty \frac{\sqrt{\epsilon} d\epsilon}{e^{\frac{\epsilon-a}{kT}}} = \frac{8\pi V \sqrt{2m^3}}{h^3} (kT)^{3/2} \frac{\sqrt{\pi}}{2} e^{a/kT}$$

Da questa formula otteniamo una espressione della degenerazione fortemente approssimata ma sufficiente per segnalare una deviazione dal comportamento classico della distribuzione quantistica di Fermi Dirac per particelle di spin 1/2

$$D = e^{\frac{a}{kT}} = \frac{h^3}{4\sqrt{2m^3}\pi^3} \frac{N/V}{(kT)^{3/2}}$$

NOTA : per avere degenerazioni apprezzabili sono necessari valori elevati della densità di particelle N/V o valori bassi della temperatura



Degenerazione del gas di elettroni in un conduttore

Gli elettroni di conduzione (circa uno per atomo) all'interno di un metallo, a causa dello schermo operato dagli atomi che hanno mediamente una carica $+e$, perdono la loro carica elettrica per cui le reciproche interazioni sono regolate dagli urti piuttosto che dalla interazione coulombiana. Per questo possiamo pensare gli elettroni all'interno di un conduttore come un gas di elettroni debolmente interagenti cui può essere applicata la meccanica statistica fino ad ora sviluppata.

E' interessante calcolare per un tale sistema la degenerazione D con la formula appena trovata. Si ha

$$D = e^{\frac{a}{kT}} = \frac{h^3}{4\sqrt{2}m^3\pi^3} \frac{N/V}{(kT)^{3/2}}$$

$h = 6.63 \times 10^{-34}$
 $m = 9.1 \times 10^{-31}$
 $k = 1.38 \times 10^{-23}$
 $T = 300K$
 $N/V = 10^{28} \div 10^{29} m^{-3}$

$D = 400 \div 4000$

il gas di elettroni interni ad un conduttore a temperatura ambiente è fortemente degenere. Il valore calcolato è fortemente approssimato tuttavia ci informa che l'uso della distribuzione di Boltzmann non è giustificato.

Distribuzione di Fermi-Dirac

Spin=1/2 : calcolo della energia di Fermi

Le caratteristiche peculiari della distribuzione di Fermi Dirac emergono per valori elevati della degenerazione.

Richiamiamo l'espressione della popolazione dei livelli energetici all'equilibrio

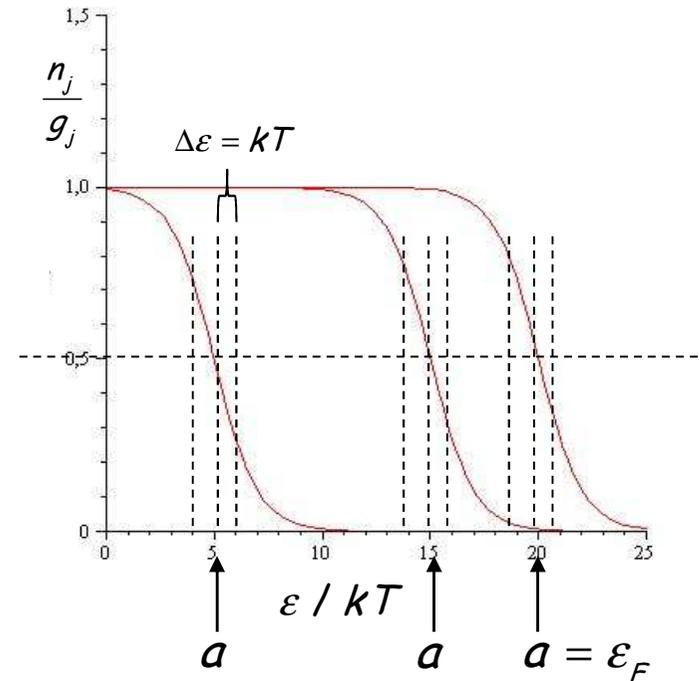
$$n_j = \frac{g_j}{e^{\frac{\epsilon_j - a}{kT}} + 1} \quad \frac{n_j}{g_j} = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon_j - a}{kT}} + 1} = \frac{1}{2} \quad \text{se} \quad \epsilon_j = a$$

ed osserviamo che a causa dell'esponenziale a denominatore la popolazione dei livelli varia da 1 a zero in un intervallo di energia dell'ordine di qualche unità di kT centrato alla energia $\epsilon = a$.

Nel caso di particelle con spin semintero dunque il parametro di degenerazione tende ad assumere il significato fisico di valore di massima energia delle particelle e prende il nome di **energia di Fermi** (essendo l'ampiezza dell'intervallo energetico dell'ordine di kT tale affermazione è tanto più vera quanto più bassa è la temperatura del sistema)

$$a = \epsilon_F$$

E' utile osservare sin d'ora che variando la temperatura ovvero spostando il fronte a destra (se diminuisce) o a sinistra (se aumenta) viene modificata la popolazione dei soli livelli energetici a ridosso della energia di Fermi (il livello di Fermi). Questo significa che nel caso venga ceduto o prelevato calore dal sistema solo le particelle prossime al livello di fermi verranno coinvolte per cui il sistema di particelle di spin $\frac{1}{2}$ con forte degenerazione possiede una limitata capacità di immagazzinare calore e dunque dobbiamo attenderci valori più piccoli del calore specifico.



Come abbiamo sottolineato in precedenza non è possibile ottenere una espressione generale di a e dunque nemmeno della energia di Fermi ϵ_F . Una espressione approssimata può essere ottenuta invece *nel limite delle basse temperature* ovvero nel limite in cui $T \rightarrow 0$. Si ha infatti

$$n_j = \frac{g_j}{e^{\frac{\epsilon_j - a}{kT}} + 1} \stackrel{T \rightarrow 0}{=} \begin{cases} g_j & \text{se } \epsilon_j < a \\ 0 & \text{se } \epsilon_j > a \end{cases} \quad N = \sum_{j=1}^M n_j \stackrel{T \rightarrow 0}{=} \sum_{j=1}^{j_{Max}} g_j \quad (\epsilon_{j_{Max}} = a)$$

L'ultima espressione è particolarmente vantaggiosa in quanto dipende solo dalla densità energetica degli stati quantistici per particelle di spin $\frac{1}{2}$ che vale

$$dg = \frac{8\pi V \sqrt{2m^3}}{h^3} \sqrt{\epsilon} d\epsilon$$

Sostituendo otteniamo allora

$$N \stackrel{T \rightarrow 0}{=} \sum_{j=1}^{j_{Max}} g_j = \frac{8\pi V \sqrt{2m^3}}{h^3} \int_0^{\epsilon_F} \sqrt{\epsilon} d\epsilon = \frac{8\pi V \sqrt{2m^3}}{h^3} \frac{2}{3} (\epsilon_F)^{3/2}$$

da cui si ottiene facilmente *l'espressione della energia di Fermi nel limite delle basse temperature*

$$\epsilon_F = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3N}{8\pi V} \right)^{2/3}$$

Nota: dato che la massima energia posseduta dagli elettroni del gas è l'energia di fermi possiamo stimare un limite alla massima pressione sviluppata da tale gas nel modo seguente

$$P = \frac{N}{V} \frac{2}{3} \langle \epsilon \rangle = \frac{N}{V} \frac{2}{3} \epsilon_F = \frac{N}{V} \frac{2}{3} \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3N}{8\pi V} \right)^{2/3} = \left(\frac{3}{\pi} \right)^{2/3} \frac{h^2}{12m} \left(\frac{N}{V} \right)^{5/3} \quad N/V = 10^{29} m^{-3} \text{ elettroni} \quad P = 8.4 \times 10^{10} \text{ atm}$$

se fosse esercitata una pressione superiore a questa il gas collaserebbe (limite di Chandrasekhar)

Termodinamica di un gas di particelle di spin $\frac{1}{2}$ all'equilibrio

Le termodinamica di un gas di particelle di spin $\frac{1}{2}$ all'equilibrio si può costruire semplicemente sostituendo nelle espressioni generali della entropia e della energia interna le popolazioni dei livelli energetici all'equilibrio

$$\left\{ \begin{array}{l} S = k \log(\prod_{j=1}^M \frac{g_j!}{n_j! (g_j - n_j)!}) \\ U = \sum_{j=1}^M n_j \varepsilon_j \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} n_j = \frac{g_j}{e^{\frac{\varepsilon_j - a}{kT}} + 1} \\ N = \sum_{j=1}^M \frac{g_j}{e^{\frac{\varepsilon_j - a}{kT}} + 1} \end{array} \right.$$

Cominciamo con l'entropia, si ha

$$\begin{aligned} S &= k \sum_{j=1}^M [g_j \log(g_j) - g_j - n_j \log(n_j) + n_j - (g_j - n_j) \log(g_j - n_j) + g_j - n_j] = \\ &= k \sum_{j=1}^M [g_j \log(g_j) - n_j \log(n_j) - (g_j - n_j) \log(g_j - n_j)] = \\ &= k \sum_{j=1}^M [g_j \log(g_j) - \frac{g_j}{e^{\frac{\varepsilon_j - a}{kT}} + 1} \log(\frac{g_j}{e^{\frac{\varepsilon_j - a}{kT}} + 1}) - g_j \frac{e^{\frac{\varepsilon_j - a}{kT}}}{e^{\frac{\varepsilon_j - a}{kT}} + 1} \log(g_j \frac{e^{\frac{\varepsilon_j - a}{kT}}}{e^{\frac{\varepsilon_j - a}{kT}} + 1})] = \\ &= k \sum_{j=1}^M [g_j \log(g_j) - g_j \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_j - a}{kT}} + 1} \log(g_j) + g_j \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_j - a}{kT}} + 1} \log(e^{\frac{\varepsilon_j - a}{kT}} + 1) - g_j \frac{e^{\frac{\varepsilon_j - a}{kT}}}{e^{\frac{\varepsilon_j - a}{kT}} + 1} \log(g_j) \\ &\quad - g_j \frac{e^{\frac{\varepsilon_j - a}{kT}}}{e^{\frac{\varepsilon_j - a}{kT}} + 1} \log(e^{\frac{\varepsilon_j - a}{kT}}) + g_j \frac{e^{\frac{\varepsilon_j - a}{kT}}}{e^{\frac{\varepsilon_j - a}{kT}} + 1} \log(e^{\frac{\varepsilon_j - a}{kT}} + 1)] = \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= k \sum_{j=1}^M \left[g_j \frac{1}{e^{\frac{\epsilon_j - a}{kT}} + 1} \log(e^{\frac{\epsilon_j - a}{kT}} + 1) - g_j \frac{e^{\frac{\epsilon_j - a}{kT}}}{e^{\frac{\epsilon_j - a}{kT}} + 1} \log(e^{\frac{\epsilon_j - a}{kT}}) + g_j \frac{e^{\frac{\epsilon_j - a}{kT}}}{e^{\frac{\epsilon_j - a}{kT}} + 1} \log(e^{\frac{\epsilon_j - a}{kT}} + 1) \right] = \\
&= k \sum_{j=1}^M \left[g_j \log(e^{\frac{\epsilon_j - a}{kT}} + 1) - g_j \frac{e^{\frac{\epsilon_j - a}{kT}}}{e^{\frac{\epsilon_j - a}{kT}} + 1} \log(e^{\frac{\epsilon_j - a}{kT}}) \right] = k \sum_{j=1}^M \left[g_j \log(e^{\frac{\epsilon_j - a}{kT}} + 1) - g_j \log(e^{\frac{\epsilon_j - a}{kT}}) + g_j \frac{1}{e^{\frac{\epsilon_j - a}{kT}} + 1} \log(e^{\frac{\epsilon_j - a}{kT}}) \right] = \\
&= k \sum_{j=1}^M \left[g_j \log\left(\frac{e^{\frac{\epsilon_j - a}{kT}} + 1}{e^{\frac{\epsilon_j - a}{kT}}}\right) + \frac{g_j}{e^{\frac{\epsilon_j - a}{kT}} + 1} \frac{\epsilon_j - a}{kT} \right] = k \sum_{j=1}^M \left[g_j \log(1 + e^{-\frac{\epsilon_j - a}{kT}}) + n_j \frac{\epsilon_j - a}{kT} \right] =
\end{aligned}$$

ricordando le espressioni della energia interna U e del numero totale di particelle otteniamo infine *l'espressione della entropia di un gas di particelle di spin $\frac{1}{2}$ all'equilibrio*

$$S = k \sum_{j=1}^M g_j \log(1 + e^{-\frac{\epsilon_j - a}{kT}}) + \frac{U}{T} - \frac{Na}{T}$$

E' immediato ottenere la corrispondente espressione della *energia interna di un gas di particelle di spin $\frac{1}{2}$ all'equilibrio*

$$U = \sum_{j=1}^M \frac{g_j \epsilon_j}{e^{\frac{\epsilon_j - a}{kT}} + 1}$$

Come osservato in precedenza a queste espressioni si deve aggiungere la condizione sul numero di particelle

$$N = \sum_{j=1}^M \frac{g_j}{e^{\frac{\epsilon_j - a}{kT}} + 1}$$

E' assai utile riscrivere le precedenti espressioni utilizzando l'espressione della densità energetica di stati quantistici. Per quanto riguarda l'entropia si ha

$$S = k \sum_{j=1}^M g_j \log(1 + e^{-\frac{\epsilon_j - a}{kT}}) + \frac{U}{T} - \frac{N}{T} a = k \frac{8\pi V \sqrt{2m^3}}{h^3} \int_0^{\infty} \sqrt{\epsilon} \log(1 + e^{-\frac{\epsilon - a}{kT}}) d\epsilon + \frac{U}{T} - \frac{N}{T} a$$

da cui otteniamo l'espressione

$$S = k \frac{8\pi V \sqrt{2m^3}}{h^3} (kT)^{3/2} \int_0^{\infty} \sqrt{x} \log(1 + e^{-x + \frac{a}{kT}}) dx + \frac{U}{T} - \frac{Na}{T}$$

Per l'energia si ha

$$U = \sum_{j=1}^M \frac{g_j \epsilon_j}{e^{\frac{\epsilon_j - a}{kT}} + 1} = \frac{8\pi V \sqrt{2m^3}}{h^3} \int_0^{\infty} \frac{\epsilon^{3/2}}{e^{\frac{\epsilon - a}{kT}} + 1} d\epsilon$$

da cui si ottiene facilmente

$$U = \frac{8\pi V \sqrt{2m^3}}{h^3} (kT)^{5/2} \int_0^{\infty} \frac{x^{3/2}}{e^{x - \frac{a}{kT}} + 1} dx$$

Infine per la condizione di normalizzazione si ha

$$N = \sum_{j=1}^M \frac{g_j}{e^{\frac{\epsilon_j - a}{kT}} + 1} = \frac{8\pi V \sqrt{2m^3}}{h^3} \int_0^{\infty} \frac{\epsilon^{1/2}}{e^{\frac{\epsilon - a}{kT}} + 1} d\epsilon$$

da cui

$$N = \frac{8\pi V \sqrt{2m^3}}{h^3} (kT)^{3/2} \int_0^{\infty} \frac{x^{1/2}}{e^{x - \frac{a}{kT}} + 1} dx$$

le espressioni precedenti possono essere ulteriormente semplificate osservando che l'integrale che compare nella entropia e quello che compare nella energia interna sono riducibili l'uno all'altro. Infatti integrando per parti si ha

$$\int_0^{\infty} \frac{x^{\frac{3}{2}}}{e^{x-\frac{a}{kT}} + 1} dx = x^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} \frac{1}{e^{x-\frac{a}{kT}} + 1} dx \Big|_0^{\infty} - \int_0^{\infty} \frac{3}{2} x^{\frac{1}{2}} \text{Prim}\left(\frac{1}{e^{x-\frac{a}{kT}} + 1}\right) dx =$$

$$= -x^{\frac{3}{2}} \log(1 + e^{-x+\frac{a}{kT}}) \Big|_0^{\infty} + \frac{3}{2} \int_0^{\infty} x^{\frac{1}{2}} \log(1 + e^{-x+\frac{a}{kT}}) dx = \frac{3}{2} \int_0^{\infty} x^{\frac{1}{2}} \log(1 + e^{-x+\frac{a}{kT}}) dx$$

da cui

$$\int_0^{\infty} x^{\frac{1}{2}} \log(1 + e^{-x+\frac{a}{kT}}) dx = \frac{2}{3} \int_0^{\infty} \frac{x^{\frac{3}{2}}}{e^{x-\frac{a}{kT}} + 1} dx$$

Dalla espressione della energia interna otteniamo

$$\int_0^{\infty} \frac{x^{3/2}}{e^{x-\frac{a}{kT}} + 1} dx = \frac{U}{\frac{8\pi V \sqrt{2m^3}}{h^3} (kT)^{\frac{5}{2}}}$$

che sostituita nell'ultima formula fornisce

$$\int_0^{\infty} x^{\frac{1}{2}} \log(1 + e^{-x+\frac{a}{kT}}) dx = \frac{2}{3} \frac{U}{\frac{8\pi V \sqrt{2m^3}}{h^3} (kT)^{\frac{5}{2}}}$$

Questa espressione integrale può infine essere sostituita nella entropia

$$S = k \frac{8\pi V \sqrt{2m^3}}{h^3} (kT)^{3/2} \int_0^{\infty} \sqrt{x} \log(1 + e^{-x+\frac{a}{kT}}) dx + \frac{U}{T} - \frac{N}{T} a = k \frac{8\pi V \sqrt{2m^3}}{h^3} (kT)^{3/2} \frac{2}{3} \frac{U}{\frac{8\pi V \sqrt{2m^3}}{h^3} (kT)^{\frac{5}{2}}} + \frac{U}{T} - \frac{Na}{T}$$

Otteniamo allora la seguente espressione della entropia per un gas di particelle di spin $\frac{1}{2}$ all'equilibrio

$$S = \frac{5U}{3T} - \frac{Na}{T}$$

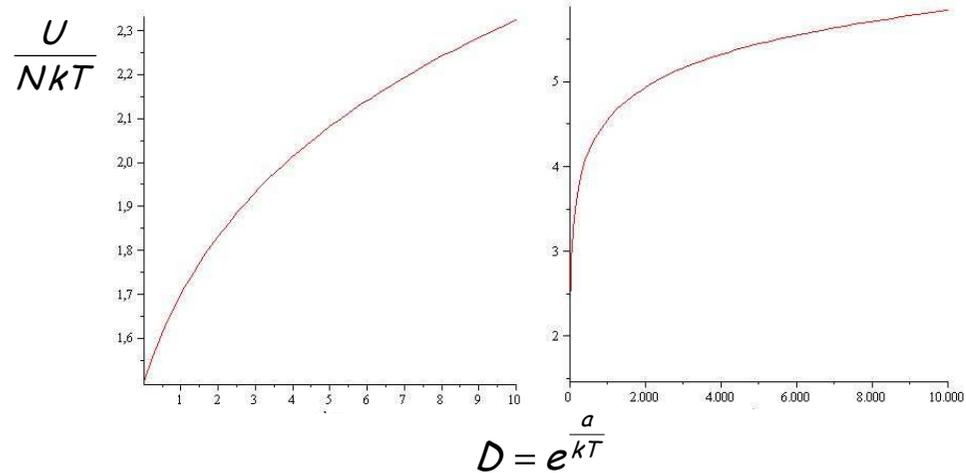
cui vanno aggiunte le espressioni

$$U = \frac{8\pi V \sqrt{2m^3}}{h^3} (kT)^{\frac{5}{2}} \int_0^{\infty} \frac{x^{3/2}}{e^{x - \frac{a}{kT}} + 1} dx$$

$$N = \frac{8\pi V \sqrt{2m^3}}{h^3} (kT)^{\frac{1}{2}} \int_0^{\infty} \frac{x^{1/2}}{e^{x - \frac{a}{kT}} + 1} dx$$

che assieme definiscono la termodinamica di un gas di particelle di spin $\frac{1}{2}$ all'equilibrio.

ES : andamento del rapporto $\frac{U}{NkT}$ con la degenerazione D del gas di particelle di spin $\frac{1}{2}$. Nel caso di particelle puntiformi classiche tale rapporto vale sempre $3/2$



Termodinamica di un gas degenere a bassa temperatura e all'equilibrio di particelle di spin $\frac{1}{2}$

La situazione più estrema per un gas di particelle di spin $\frac{1}{2}$ è quella in cui oltre ad essere degenere è anche a bassissima temperatura ($T \rightarrow 0$). Oltre all'interesse sul piano fisico questo caso presenta il vantaggio di essere facilmente calcolabile.

Richiamiamo a questo proposito due delle tre espressioni fondamentali, l'espressione della energia interna e la condizione sul numero di particelle

$$U = \frac{8\pi V \sqrt{2m^3}}{h^3} (kT)^{\frac{5}{2}} \int_0^{\infty} \frac{x^{3/2}}{e^{x - \frac{a}{kT}} + 1} dx \quad N = \frac{8\pi V \sqrt{2m^3}}{h^3} (kT)^{\frac{1}{2}} \int_0^{\infty} \frac{x^{1/2}}{e^{x - \frac{a}{kT}} + 1} dx$$

che conviene riscrivere in funzione della energia

$$U = \frac{8\pi V \sqrt{2m^3}}{h^3} \int_0^{\infty} \frac{\epsilon^{3/2}}{e^{\frac{\epsilon - a}{kT}} + 1} d\epsilon \quad N = \frac{8\pi V \sqrt{2m^3}}{h^3} \int_0^{\infty} \frac{\epsilon^{1/2}}{e^{\frac{\epsilon - a}{kT}} + 1} d\epsilon$$

osserviamo che nel limite per $T \rightarrow 0$ si ha

$$e^{\frac{\epsilon - a}{kT}} = \begin{cases} 0 & \epsilon < a \\ +\infty & \epsilon > a \end{cases}$$

per cui gli integrali precedenti devono essere eseguiti fino ad una energia $a = E_F$ e le funzioni integrande possono essere approssimate eliminando l'esponenziale a denominatore

$$U = \frac{8\pi V \sqrt{2m^3}}{h^3} \int_0^{E_F} \epsilon^{3/2} d\epsilon \quad N = \frac{8\pi V \sqrt{2m^3}}{h^3} \int_0^{E_F} \epsilon^{1/2} d\epsilon$$

eseguita la facile integrazione e richiamata anche l'espressione della entropia otteniamo *le relazioni termodinamiche fondamentali per il gas degenere e a bassa temperatura di particelle di spin $\frac{1}{2}$*

$$S = \frac{5U}{3T} - \frac{NE_F}{T}$$

$$U = \frac{8\pi V \sqrt{2m^3}}{h^3} \left(\frac{2}{5} E_F\right)^{5/2}$$

$$N = \frac{8\pi V \sqrt{2m^3}}{h^3} \frac{2}{3} (E_F)^{3/2}$$

da cui deriviamo facilmente le relazioni equivalenti

$$E_F = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3N}{8\pi V}\right)^{2/3} \quad U = \frac{3}{5} N E_F \quad U = \frac{h^2}{10m} \frac{(3N)^{5/3}}{(8\pi V)^{2/3}}$$

che permettono di concludere ad esempio che *l'entropia del gas è nulla*

$$S = \frac{5U}{3T} - \frac{NE_F}{T} = \frac{5}{3} \frac{1}{T} \frac{3}{5} N E_F - \frac{NE_F}{T} = 0$$

Richiamando inoltre la definizione termodinamica generale della pressione

$$P = \left(T \frac{\partial S}{\partial V} - \frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T=\kappa} = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T=\kappa}$$

e calcolando la derivata

$$\frac{\partial U}{\partial V} = \frac{1}{5} \frac{h^2}{2m} \frac{(3N)^{5/3}}{(8\pi)^{2/3}} \left(-\frac{2}{3} V^{-5/3}\right) = -\frac{2}{5} \frac{N}{V} \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3N}{8\pi V}\right)^{2/3} = -\frac{2}{5} \frac{N}{V} E_F$$

otteniamo anche il valore della pressione

$$P = \frac{2}{5} \frac{N}{V} E_F = \frac{h^2}{5m} \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{2/3} \left(\frac{N}{V}\right)^{5/3}$$

da cui anche

$$PV = \frac{2}{3} U$$

- elettroni nei metalli, l'enorme pressione del gas degenero di elettroni è bilanciata dal reticolo cristallino : sistema stabile!

$$P = \frac{2 N}{5 V} E_F = \frac{h^2}{5 m} \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{\frac{2}{3}} \left(\frac{N}{V}\right)^{\frac{5}{3}} \quad N/V = 10^{29} m^{-3} \text{ elettroni} \quad P = 8.4 \times 10^{10} \text{ atm}$$

- lo stesso meccanismo opera nelle stelle che hanno esaurito il ciclo di fusione, la pressione del gas degenero di elettroni è bilanciata dalla pressione gravitazionale della massa stellare: sistema stabile (nana bianca)! Tale bilanciamento avviene entro 1.4 masse solari (limite di Chandrasekhar). Oltre tale limite si ha un collasso gravitazionale con produzione di energia in grado di trasformare elettroni in neutroni che hanno spin $\frac{1}{2}$. Il gas degenero di neutroni sviluppa una pressione più elevata ed è bilanciato dalla pressione gravitazionale della massa stellare: sistema stabile (stella di neutroni)! Tale bilanciamento avviene entro 3 masse solari. Oltre tale limite si ha un collasso gravitazionale e la formazione di un buco nero.

Valgono i seguenti commenti

- le proprietà di un sistema estremo quale il gas a bassa temperatura e degenero di particelle di spin $\frac{1}{2}$ non potrebbero certamente essere studiate in laboratorio. La meccanica statistica offre un apparato attraverso il quale *calcolare le proprietà macroscopiche di interesse del sistema a partire dalle proprietà microscopiche delle particelle che lo compongono*. Si espande enormemente il raggio di azione della fisica!