

# Contents

<b>1</b>	<b>Introduzione</b>	<b>5</b>
1.1	Il quadro teorico di base . . . . .	5
1.2	Il ruolo della Meccanica Statistica . . . . .	8
1.2.1	Un'equazione base . . . . .	12
<b>2</b>	<b>La struttura della Termodinamica</b>	<b>13</b>
2.1	Il Primo Principio . . . . .	16
2.2	Il Secondo Principio . . . . .	20
2.3	Il Terzo Principio . . . . .	23
2.4	Funzioni a piu' variabili . . . . .	24
2.4.1	Funzioni implicite . . . . .	28
2.5	Trasformazione di Legendre e Funzioni Termodinamiche . . . . .	31
2.6	Dal teorema di Eulero sulle funzioni omogenee . . . . .	33
2.7	Equazioni di Gibbs-Duhem . . . . .	34
2.8	Relazioni di Maxwell . . . . .	36
2.9	Relazioni di Gibbs-Helmoltz . . . . .	37
2.10	Cambiamento di variabili, esempio (importante!) . . . . .	37
<b>3</b>	<b>Distribuzione di Boltzmann</b>	<b>39</b>
<b>4</b>	<b>La funzione di partizione e la connessione con la termodinamica</b>	<b>44</b>
<b>5</b>	<b>Fluttuazioni</b>	<b>48</b>
<b>6</b>	<b>Insiemi statistici e funzioni di partizione</b>	<b>49</b>
6.1	La funzione di partizione microcanonica . . . . .	49
6.2	La funzione di partizione grancanonica . . . . .	55
6.3	Riassunto della struttura formale . . . . .	57
<b>7</b>	<b>Il Sistema non Interagente (Gas Ideale)</b>	<b>59</b>
<b>8</b>	<b>Sistema a 2 livelli</b>	<b>60</b>
8.1	Solidi paramagnetici . . . . .	66
8.1.1	Magnetizzazione e termometria . . . . .	69
8.2	Calcolo dell'entropia per il sistema a 2 livelli . . . . .	72

<b>9</b>	<b>Statistiche Classiche e Quantistiche</b>	<b>75</b>
<b>10</b>	<b>Funzione di partizione per una molecola singola.</b>	<b>78</b>
<b>11</b>	<b>La funzione di partizione traslazionale</b>	<b>79</b>
11.1	Contributo traslazionale alle funzioni termodinamiche . . . . .	81
<b>12</b>	<b>Densita' degli stati</b>	<b>87</b>
<b>13</b>	<b>Validita' della statistica di Boltzmann</b>	<b>91</b>
<b>14</b>	<b>La funzione di partizione vibrazionale</b>	<b>95</b>
14.1	Note . . . . .	99
<b>15</b>	<b>La funzione di partizione rotazionale</b>	<b>100</b>
<b>16</b>	<b>La funzione di partizione elettronica</b>	<b>110</b>
<b>17</b>	<b>La funzione di partizione completa</b>	<b>115</b>
<b>18</b>	<b>Teorema di equipartizione</b>	<b>125</b>
<b>19</b>	<b>Equilibrio chimico</b>	<b>128</b>
19.1	Costante di equilibrio . . . . .	128
19.2	Costanti di equilibrio dalla funzione di partizione . . . . .	129
19.3	Esempi . . . . .	132
<b>20</b>	<b>Vibrazioni nei solidi</b>	<b>135</b>
20.1	Legge di Dulong e Petit e modello di Einstein . . . . .	136
20.2	Densita' degli stati vibrazionali . . . . .	137
20.3	Teoria di Debye della capacita' termiche . . . . .	140
<b>21</b>	<b>Lo Spettro del corpo nero</b>	<b>154</b>
<b>22</b>	<b>Entropia assoluta</b>	<b>157</b>
22.1	Terza legge dell'entropia . . . . .	157
22.2	Conseguenze termodinamiche della Terza Legge . . . . .	160
22.3	Entropia assoluta da misure calorimetriche . . . . .	163
22.4	Entropia assoluta dalla Meccanica Statistica . . . . .	166
22.5	Entropia residua . . . . .	169

22.6	Caratteristiche molecolari qualitative dell'entropia . . . . .	172
22.7	Sul significato della III legge in Meccanica Statistica . . . . .	175
<b>23</b>	<b>La funzione di partizione classica</b>	<b>178</b>
23.1	Medie statistiche . . . . .	180
23.2	Funzioni di distribuzione . . . . .	181
23.3	Funzioni termodinamiche attraverso la $g$ . . . . .	186
<b>24</b>	<b>Gas Reali</b>	<b>190</b>
24.1	Sviluppo viriale . . . . .	190
24.2	Correzioni per le deviazioni dall'idealita' . . . . .	197
24.3	Potenziali intermolecolari . . . . .	200
24.4	Il secondo coefficiente del viriale dalla MS . . . . .	205
24.5	Forze a lungo raggio . . . . .	217
24.6	Coefficienti di ordine superiore . . . . .	219
24.7	Note . . . . .	221
<b>25</b>	<b>Struttura dei Liquidi</b>	<b>222</b>
25.1	Proprieta' del fluido hard sphere . . . . .	228
25.2	Il Fluido Interagente . . . . .	229
25.3	Forma realistica per $h_{hs}(\rho)$ . . . . .	232
25.4	Miglioramenti della teoria . . . . .	233
25.5	Note . . . . .	234
<b>26</b>	<b>Simulazioni Computazionali</b>	<b>238</b>
26.1	Dinamica Molecolare . . . . .	238
26.1.1	Calcolo delle grandezze termodinamiche . . . . .	245
26.1.2	Dimostrazioni . . . . .	250
26.2	Metodo Montecarlo . . . . .	252
<b>27</b>	<b>La Funzione di Partizione Grancanonica</b>	<b>258</b>
27.1	La Funzione di Partizione per il sistema non interagente (Gas Ideale) . . . . .	259
27.2	Probabilita' e occupazioni medie dalla $\Xi$ . . . . .	265
27.3	La funzione Grancanonica traslazionale . . . . .	268
27.4	Gas di Fermi . . . . .	271
27.5	Proprieta' a $T = 0$ . . . . .	275
27.6	Comportamento a basse temperature . . . . .	278

27.7 Note Sparse . . . . .	283
27.8 Gas di Bose . . . . .	286
<b>28 Appendici</b>	<b>292</b>
28.1 Integrali Utili . . . . .	292
28.2 Sviluppi in serie di potenze . . . . .	293
28.3 La formula di Stirling per il fattoriale . . . . .	294
28.4 Costanti Fondamentali e fattori di conversione per l'energia . .	295

# 1 Introduzione

## 1.1 Il quadro teorico di base

A livello atomico e molecolare, e a salire fino agli aggregati macroscopici, tutta la struttura e proprietà della materia è ben descritta da un quadro teorico semplice e ben definito

1. La materia è fatta di elettroni e nuclei, che interagiscono con le forze coulombiane

$$F = \frac{q_1 q_2}{r^2} \quad V(r) = \frac{q_1 q_2}{r}$$

(più in generale con l'interazione elettromagnetica, di cui la parte statica, cioè la forza coulombiana, è di gran lunga preponderante).

2. L'equazione di Schrödinger (nonrelativistica)

$$H\psi_n = E_n\psi_n \quad H = T + V$$

fornisce gli stati stazionari del sistema, e

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = H\psi$$

ne descrive l'evoluzione temporale.

3. A causa della grande differenza di massa, il moto dei nuclei e quello degli elettroni sono separabili con ottima approssimazione (approssimazione di Born-Oppenheimer). Ricordiamo che questo significa risolvere l'equazione relativa alle sole coordinate elettroniche per ogni configurazione fissa dei nuclei, che definiscono il potenziale nell'hamiltoniano elettronico. Gli autovalori elettronici diventano quindi funzioni delle coordinate nucleari,  $E_n(X_1, \dots, X_N) \equiv V$ , che definiscono le superfici di energia potenziale (PES) su cui si muovono i nuclei. La PES è un concetto importantissimo, vedi Chimica Fisica II. A basse energie il sistema si muove sulla superficie di potenziale relativa allo stato fondamentale.
4. La PES del sistema è una funzione delle coordinate di tutti i nuclei (atomi) che compongono il sistema, e quindi ha una complessità intrattabile. Di fatto si può approssimare separando contributi di ordini

diversi. In primo luogo avremo le PES delle singole molecole (atomi, ioni) stabili, in cui tutte le interazioni che portano alla formazione di legami covalenti sono saturate. Questa descrive la struttura molecolare, che a livello piu' basso possiamo considerare come un corpo rigido (il modello a palle e bastoncini), e le vibrazioni attorno alle posizioni di equilibrio. In secondo luogo avremo le interazioni tra sistemi stabili, cioe' quelle che chiamiamo forze intermolecolari, che tipicamente sono molto piu' piccole delle forze covalenti (forze intramolecolari) all'interno delle molecole. Così ad esempio l'interazione tra due molecole di  $H_2O$  (che e' una delle piu' forti) e' di circa 0.2 eV, mentre l'energia di dissociazione di un legame O-H e' di circa 5.1 eV. I potenziali (PES) molecolari si possono approssimare spesso come somme di potenziali armonici relativi a stiramento dei legami, deformazioni angolari e torsioni, quelli intermolecolari (detti anche forze intermolecolari) come interazioni elettrostatiche, forze di van der Waals, legami idrogeno, parametrizzate con funzioni semplici. Così per un sistema composto da molecole di acqua avremo le PES della molecola  $H_2O$  isolata, poi le interazioni tra due molecole d'acqua, che dipendono dalla distanza e dall'orientazione relativa, tra 3 molecole eccetera. Per un sistema macroscopico possiamo pensare il potenziale come somma di interazioni a due corpi, a tre, eccetera, con i termini successivi che divengono rapidamente trascurabili

$$V(X_1, X_2, \dots, X_N) = \sum_{i < j} V(X_i, X_j) + \sum_{i < j < k} V(X_i, X_j, X_k) + \dots$$

Osserviamo che per sistemi composti la possibilita' di interazioni a piu' corpi e' naturale. L'interazione di due molecole d'acqua dipende dalla presenza di una terza molecola nelle vicinanze, che polarizza le prime due, ecc. Spesso tuttavia l'interazione a due corpi e' di gran lunga dominante. Avremo ancora un contributo a un corpo

$$\sum_i V(X_i)$$

nel caso di forze esterne, quale la forza gravitazionale, l'accelerazione centrifuga, un campo elettrico, etc

5. Ricordiamo infine che la Meccanica Classica (MC) e' una buona approssimazione della Meccanica Quantistica (MQ) quando il valore di  $\hbar$

e' trascurabile

$$MQ \rightarrow MC \quad \text{per } \hbar \rightarrow 0$$

o in modo equivalente quando la lunghezza d'onda di de Broglie  $\lambda$  diventa trascurabile rispetto alla distanza  $d$  tra le particelle

$$h/p = \lambda \ll d$$

(o piu' precisamente rispetto alle lunghezze su cui il potenziale  $V$  varia apprezzabilmente:  $d \simeq 1/(dV/dx)$ )

Ricordando che l'energia cinetica si scrive

$$E = \frac{p^2}{2m} \quad \text{e'} \quad p = \sqrt{2mE}$$

Alle energie tipiche in gioco, gli elettroni all'interno della materia sono sempre quantistici, ma i nuclei (o gli atomi e molecole individuali), che hanno masse dell'ordine di almeno  $10^4$  quella dell'elettrone, e quindi  $\lambda \sim 1/100$ , sono spesso descritti accuratamente dalla meccanica classica. Così per descrivere la struttura e la PES di una molecola di  $H_2O$  e' necessaria la MQ, e cosi' pure per calcolare l'interazione tra due o piu' molecole, ma il moto delle molecole in un campione di acqua macroscopico e' ben descritto dalla MC.

6. Ricordiamo le unita' di energia piu' comuni in questo campo e i valori di conversione (valori piu' accurati in tabella)

Fattori di conversione approssimati:  $E_A = F \times E_B$  ; per trasformare E da unita' A a unita' B, moltiplicare il valore  $E_A$  per F

1au	=	27.21 eV	=	$2.0 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$	=	2600 kJ/mole	=	$3.2 \cdot 10^5 \text{ K}$
1eV	=	.0044 au	=	$8066 \text{ cm}^{-1}$	=	96 kJ/mole	=	11600 K
$1 \text{ cm}^{-1}$	=	$1.24 \cdot 10^{-4} \text{ eV}$	=	12. J/mole	=	1.44 K	=	30. GHz
1kJ/mol	=	$3.8 \cdot 10^{-4} \text{ au}$	=	0.0104 eV	=	$83.6 \text{ cm}^{-1}$	=	120. K
1K	=	$3.2 \cdot 10^{-6} \text{ au}$	=	$8.6 \cdot 10^{-5} \text{ eV}$	=	$0.70 \text{ cm}^{-1}$	=	8.3 J/mole

Energia a temperatura ambiente

$$\text{Per } T = 300 \text{ K} \quad kT \simeq 200 \text{ cm}^{-1} \simeq 2.5 \text{ KJmole} \simeq 1/40 \text{ eV}$$

Ancora

$$N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \quad R = 8.3 \text{ J/mole} \quad k = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J}$$

## 1.2 Il ruolo della Meccanica Statistica

Se consideriamo un sistema macroscopico, osserviamo che il numero di gradi di liberta' microscopici (ad es. coordinate e momenti di tutte le particelle, o l'insieme dei numeri quantici per ciascuna di esse) e' enorme, dell'ordine del numero di Avogadro  $N_A$ , ma solo un numero molto piccolo di gradi di liberta' macroscopici (globali) sono rilevanti per descrivere lo stato macroscopico del sistema all'equilibrio o vicino ad esso. Cosi' ad esempio una soluzione all'equilibrio e' completamente descritta dal volume  $V$ , dalla temperatura  $T$  e dalle concentrazioni  $C_i$ . In particolare le proprieta' di equilibrio di un sistema macroscopico sono descritte esattamente dalla Termodinamica (TD). Cosi' un fluido semplice, costituito da un'unica specie molecolare, all'equilibrio e' completamente caratterizzato dai valori delle variabili

$$\{E, V, N\}$$

dove  $E$  e' l'energia interna e  $N$  il numero di molecole del sistema, o da una qualunque altra scelta, ad es.  $\{T, P, N\}$ , ottenuta con opportuni cambiamenti di variabili.

E' evidente che anche se la MQ descrive in linea di principio il sistema nel modo piu' completo possibile, questo non solo e' impossibile in pratica, ma e' anche irrilevante, poiche' non siamo interessati alla miriade dei gradi di liberta' microscopici, ma solo a quei pochi macroscopici che descrivono le proprieta' osservabili del sistema. Osserviamo anche che tali gradi di liberta' macroscopici non sono nemmeno immediatamente riconducibili in modo ovvio a quelli microscopici. Ad esempio la connessione tra energia macroscopica ed energia totale microscopica del sistema e' abbastanza ovvia, e cosi' tra la pressione e gli urti delle particelle sulle pareti del recipiente, ma che dire della temperatura o dell'entropia? E' chiaro che per una singola molecola non ha nessun senso parlare della sua temperatura, che e' un concetto che emerge solo come proprieta' globale di un sistema macroscopico. E' evidente che le proprieta' macroscopiche debbano corrispondere a medie



sugli stati microscopici del sistema (non vi e' un limite inferiore ben definito per la grandezza del sistema, osserviamo comunque che anche dimensioni molto piccole da un punto di vista macroscopico. come un volume di un  $\mu m^3$ , o un tempo di un  $\mu s$  sono ancora molto grandi rispetto alle dimensioni microscopiche, che sono la scala di  $\text{Å} = 10^{-10}m$  e di  $f_s = 10^{-15}s$  per le distanze e tempi di evoluzione molecolari). La Meccanica Statistica (MS) ci insegna a definire queste proprieta' e a calcolare le medie relative a partire dalle proprieta' delle particelle che costituiscono il sistema, fornisce quindi la connessione tra le proprieta' microscopiche e quelle macroscopiche di un sistema.

Ad esempio possiamo chiederci

- Quale e' il  $C_p$  di un blocco di rame a  $450\text{ }^\circ C$  ?
- Quanto vale il potenziale chimico  $\mu$  del saccarosio in una soluzione 0.1 M a  $25\text{ }^\circ C$ ?
- Qual'e' il pK dell'acido acetico? E dell'acido trifluoroacetico?
- Come varia con la temperatura la viscosita'  $\eta(T)_P$  di un lubrificante?
- Qual'e' il diagramma di fase del sistema acqua/polietilenglicol?

Se consideriamo la TD, ci rendiamo conto che ci fornisce relazioni esatte tra le proprieta' del sistema, indipendenti da ogni struttura microscopica sottostante, ad esempio

$$\Delta G^\circ = -RT \log K$$

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

$$C_P - C_V = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

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

ma non ci fornisce nessuna indicazione sul perche' le variabili per un dato sistema abbiano certi valori, e sulla loro connessione con le proprieta'

microscopiche del sistema stesso. Quindi le proprietà individuali specifiche di ogni sistema compaiono come proprietà fenomenologiche, da determinarsi sperimentalmente. Così quanto valgono

$$\Delta G^\circ \quad \text{oppure} \quad \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

per un determinato sistema o processo e' al di fuori delle possibilità della TD. Allo stesso modo TD afferma l'esistenza di una relazione funzionale (equazione di stato) per un fluido semplice, del tipo

$$f(P, V, T) = 0 \quad \text{oppure} \quad \mu_i = \mu_i(T, P, n)$$

il che equivale ad affermare che queste variabili non sono indipendenti, ma non permette di determinare la forma funzionale caratteristica di uno specifico sistema. Viceversa consideriamo le equazioni del gas perfetto, o della miscela ideale

$$PV = nRT \quad \text{oppure} \quad \mu_i = \mu_i^0 + RT \log C_i$$

che descrivono in modo approssimato il comportamento dei sistemi reali, e che nell'ambito della termodinamica sono considerate fenomenologiche, in quanto derivate dai dati sperimentali, mentre possono venir dedotte teoricamente in MS, come vedremo, dalla descrizione microscopica di sistemi modello. Sono quindi equazioni non esatte per un dato sistema reale (a differenza delle relazioni termodinamiche) ma ovviamente di grandissimo interesse, perché senza di esse non si fa molto progresso nella descrizione del sistema.

La MS invece, partendo dalla struttura microscopica del sistema, permette non solo di ricavare la TD come conseguenza delle leggi della meccanica, ma anche di calcolare tutte le proprietà macroscopiche specifiche del sistema a partire dai suoi costituenti microscopici.

Osserviamo che vi sono proprietà del sistema caratteristiche dei suoi stati di equilibrio termodinamico, che sono tutte quelle tipiche della termodinamica, ad esempio  $P, V, T, E, S, H, A, G, C_V, C_P, \alpha, \beta, \mu, \bar{V}, \pi, \dots$ , e proprietà di non equilibrio, che si riferiscono a variazioni nel tempo dello stato del sistema, tipicamente caratteristiche di flussi e fenomeni cinetici, ad esempio coefficienti di diffusione, di conducibilità termica ed elettrica, viscosità, costanti di velocità di reazione, etc.

La MS e' del tutto generale, ma i fenomeni di non equilibrio sono molto piu' complessi, e un'impostazione generale non e' ancora consolidata, a differenza di quella di equilibrio, che e' ben stabilita. Nel seguito ci limiteremo principalmente a questa. Osserviamo qui solo che la teoria cinetica dei gas, sviluppata agli inizi della MS principalmente da Maxwell e da Boltzmann, tratta esplicitamente il moto molecolare, ed e' capace di descrivere anche fenomeni di non equilibrio, come la viscosita' dei gas, descritta teoricamente da Maxwell. Nell'impostazione della MS di equilibrio, secondo Boltzmann e Gibbs, invece il tempo scompare, e medie temporali sono sostituite da medie sugli insiemi statistici.

Si possono sempre usare le equazioni della MS in modo da aggirare la necessita' di calcolare quantita' definite puramente per via termodinamica, come l'entropia, e di procedere direttamente al calcolo dei risultati delle misure fisiche dirette. Questo saltare i metodi classici della termodinamica sembra tuttavia sia inefficiente che poco elegante. L'approccio usuale, che seguiremo anche noi, e' di usare i metodi della MS per stabilire equazioni per il calcolo di una o l'altra delle funzioni termodinamiche del sistema. Questa funzione poi, con le solite manipolazioni termodinamiche, potra' essere usata per predire i valori di quantita' direttamente misurabili. Così, ad es. si stabilisce un' equazione per il calcolo dell'energia libera di Helmholtz,  $A(T, V, N)$ , a partire dal numero  $N$  di molecole, dal volume  $V$  occupato e dalla temperatura  $T$  del sistema come variabili indipendenti. Da qui, e dalle relazioni

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

(che rivedremo tra breve) si possono ottenere tutte le proprieta' termodinamiche del sistema.

Riassumendo, lo sviluppo completo della MS di equilibrio si puo' dividere in tre parti

1. La derivazione delle leggi della termodinamica come conseguenza di quelle della meccanica., piuttosto che come postulati assiomatici separati.
2. La derivazione di equazioni attraverso le quali si possa calcolare una qualsiasi delle funzioni termodinamiche fondamentali (almeno in linea di principio), dalla conoscenza delle proprieta' microscopiche delle molecole costituenti un qualunque sistema.

3. I metodi con cui, nei casi sufficientemente semplici, le equazioni concise, ma complicate, così ottenute, per le funzioni termodinamiche, possano venir calcolate numericamente.

### 1.2.1 Un'equazione base

Piuttosto che procedere secondo questo ordine logico, sceglieremo di dare la risposta al punto 2, cioè enunciare una delle equazioni alternative da cui si possono calcolare le proprietà di un qualunque sistema all'equilibrio come un postulato base, senza ricavarlo, che verrà confermato dall'accordo dei risultati con i dati sperimentali. Procederemo quindi immediatamente al punto 3, cioè mostreremo come l'equazione possa essere applicata al calcolo delle quantità di interesse. Eventualmente, alla fine del corso, illustreremo brevemente gli aspetti fondazionali, cioè il cammino che porta dalle equazioni fondamentali della meccanica all'equazione base della MS adoperata.

Qui sceglieremo come punto di partenza la celebre equazione di Boltzmann per la distribuzione di un sistema all'equilibrio termico tra i suoi stati microscopici. Ve ne sono altre, né più né meno fondamentali (nel senso che da ognuna di esse si possono ricavare tutte le altre) che sono equivalenti, e ne esamineremo brevemente le principali.

## 2 La struttura della Termodinamica

Rivediamo rapidamente alcuni aspetti base della termodinamica. Per prima cosa alcuni termini fondamentali

- Sistema termodinamico. E' ogni porzione del mondo oggetto di studio, che supponiamo separata dal resto, detto ambiente, da una superficie di separazione (che puo' essere anche ideale) attraverso cui avvengono tutte le interazioni con l'ambiente. Definiamo un sistema isolato se non sono possibili scambi ne' di energia ne' di materia con l'ambiente, adiabatico se sono possibili solo scambi di lavoro meccanico, ma non di calore, chiuso se sono possibili scambi di energia, aperto se e' possibile scambiare energia e materia.
- Stati di equilibrio. L'esperienza mostra che ogni sistema isolato, lasciato a se' per un tempo sufficientemente lungo, evolve spontaneamente verso uno stato terminale, dopodiche' ogni ulteriore evoluzione cessa. Questi stati terminali sono detti stati di equilibrio. Gli stati di equilibrio sono caratterizzati completamente da un piccolo numero di variabili macroscopiche, due stati di equilibrio caratterizzati dagli stessi valori delle variabili sono indistinguibili, a prescindere dalla loro storia passata, cioe' dai processi che hanno portato a quegli stati. Osserviamo pero' che il tempo caratteristico di raggiungimento dell'equilibrio (tempo di rilassamento) puo' variare di un numero enorme di ordini di grandezza (da microsecondi a ere geologiche). Spesso un sistema puo' trovarsi in uno stato di equilibrio metastabile, che e' un equilibrio in una regione limitata delle variabili, all'interno della quale puo' essere ben trattato come un vero sistema all'equilibrio. Una caratteristica degli stati non di equilibrio e' il fenomeno dell'isteresi, cioe' del fatto che alla fine di un processo, riportando le variabili del sistema ai valori iniziali, le altre sue proprieta' sono differenti, le proprieta' dipendono dal particolare processo, non solo dai valori delle variabili termodinamiche indipendenti.
- Variabili macroscopiche, o termodinamiche, o anche grandezze termodinamiche. Sono tutte le proprieta' ben definite sugli stati di equilibrio, gia' esemplificate precedentemente.
- Variabili estensive e intensive. Le variabili estensive sono quelle il cui valore e' proporzionale all'estensione del sistema. Piu' precisamente, se

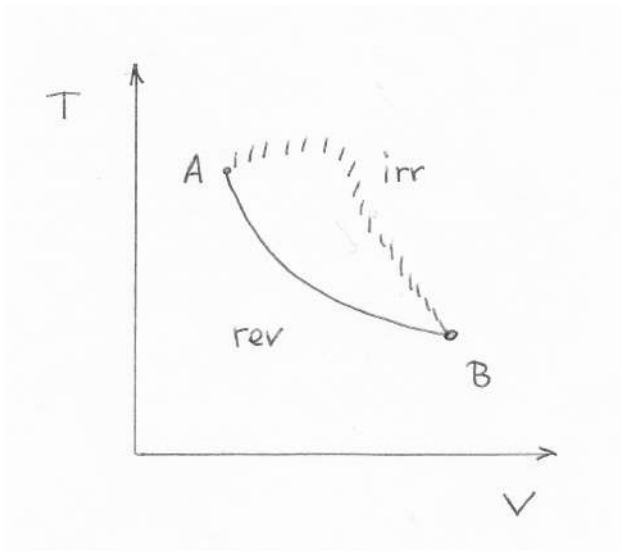
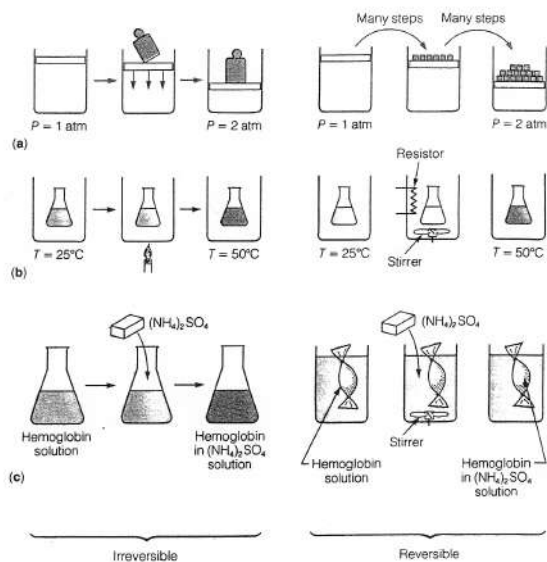


Figure 1: Rappresentazione dei processi reversibili e irreversibili

un sistema e' costituito da due sottosistemi non interagenti, il valore della variabile estensiva del sistema e' la somma dei valori sui sottosistemi. Sono estensive ad esempio la massa, il numero di moli, il volume, l'energia, l'entropia, le energie libere.

Le variabili intensive sono invece grandezze definite su ogni punto del sistema, indipendenti dalla sua estensione. Ad esempio pressione, temperatura, densita', concentrazioni, potenziali chimici. In generale sono intensive tutte le grandezze ottenute come rapporto di due grandezze estensive, ad esempio la densita', tutte le grandezze parziali molari, etc.

- Variabili indipendenti. Come gia' detto gli stati di equilibrio di un dato sistema sono completamente caratterizzati da un piccolo numero di variabili indipendenti, nel senso che tutte le altre sono completamente determinate da queste, e possono essere espresse come funzioni di queste. Così' per un fluido semplice, come gia' visto, bastano i valori di tre variabili, ad esempio  $\{E, V, N\}$ ,  $\{T, P, N\}$ , etc. Per un sistema a piu' componenti, al posto di  $N$  si possono dare i numeri di moli per ciascun componente. Nel caso di piu' fasi vale la regola delle fasi di Gibbs



Some irreversible and reversible processes between the same initial and final states: (a) A gas is compressed irreversibly by adding a heavy weight to a piston or reversibly by adding a succession of tiny weights. (b) A solution is heated irreversibly by a Bunsen burner or reversibly by passing a small current through a resistor and stirring the solution. (c) Ammonium sulfate is added to a solution of hemoglobin in solid form, and then reversibly passed through a membrane that does not allow the hemoglobin molecules to escape, because they are too large for the pores of the membrane.

Figure 2: processi reversibili e irreversibili

: il numero di gradi di liberta' (cioe' di variabili intensive) necessarie a specificare lo stato del sistema e' dato da

$$f = c - p + 2$$

dove  $c$  e' il numero dei componenti e  $p$  quello delle fasi. Naturalmente occorre ancora una variabile estensiva per ogni fase, per specificarne l'estensione (ad es. la massa, o il numero di moli totale)

Quindi gli stati di equilibrio di un sistema si possono rappresentare come punti nello spazio delle variabili indipendenti (punti in un grafico che ha come assi le variabili indipendenti scelte) come in figura 1.

- Processi reversibili e irreversibili. I processi reversibili sono quelli che portano da uno stato di equilibrio iniziale a uno stato di equilibrio finale attraverso una successione di stati di equilibrio. I processi reali

sono irreversibili, in quanto gli stati intermedi non sono di equilibrio, a causa di inhomogeneita' e turbolenze causate dal moto del sistema (gradienti di pressione, temperatura, concentrazione, attriti, etc.). I processi reversibili possono pensarsi come limiti di processi irreversibili, ottenuti attraverso una variazione infinitesima delle variabili di stato, e rappresentano quindi un processo ideale, infinitamente lento (quasi statico)(figura 2). Questi processi corrispondono a curve nello spazio delle variabili indipendenti. I processi irreversibili non possono essere cosi' rappresentati. perche' gli stati intermedi non sono completamente caratterizzati da un valore singolo delle variabili macroscopiche (figura 1).

- Per qualunque processo tra due stati di equilibrio, iniziale e finale, la variazione di una qualunque grandezza termodinamica  $X$  e' perfettamente definita, anche se il processo stesso e' irreversibile, perche'

$$\Delta X = X_f - X_i$$

dipende solo dagli stati iniziale e finale, ma non dal processo. Cosi' ad esempio per l'espansione adiabatica di un gas contro il vuoto, chiaramente irreversibile, la variazione di una qualunque grandezza, ad esempio l'energia, e' perfettamente ben definita. Tuttavia, se si vuole calcolare  $\Delta X$  integrando  $dX$  lungo un cammino,

$$\Delta X = \int_{\Gamma} dX$$

occorre scegliere, (anche idealmente) un processo reversibile, cioe' un cammino  $\Gamma$  lungo cui  $X$  sia ben definito in ogni punto.

## 2.1 Il Primo Principio

Il primo principio e' essenzialmente una riformulazione del principio di conservazione dell'energia.

L'energia interna ( $U$ ) termodinamica di un sistema isolato non e' altro che l'energia totale (cinetica e potenziale) del sistema di particelle che lo compongono,  $U = E$  (per questo useremo sempre  $E$ , preciseremo meglio in seguito).

Se il sistema non e' isolato ma scambia energia con l'ambiente, la variazione della sua energia e' l'opposto della variazione di energia dell'ambiente.



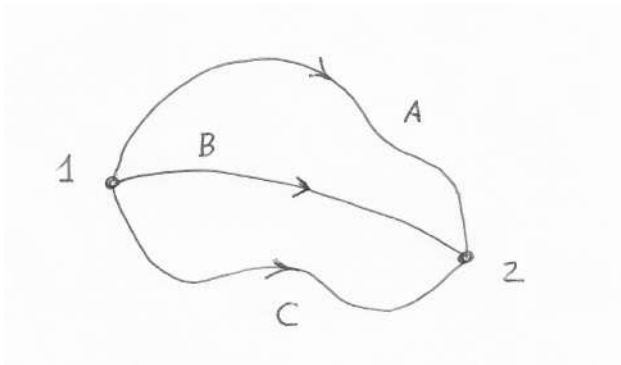


Figure 3: Cammini termodinamici alternativi tra lo stato iniziale e finale

L'ambiente puo' trasferire energia al sistema attraverso lavoro (meccanico, elettrico, chimico, etc.) oppure attraverso una forma non meccanica che chiamiamo calore. Scriviamo

$$\Delta E = \Delta W + \Delta Q$$

dove  $\Delta W$  e' il lavoro compiuto sul sistema e  $\Delta Q$  il calore assorbito dal sistema. Con  $\Delta W$  indichiamo ogni forma di lavoro, ad esempio per una variazione di volume il contributo  $-pdV$ .

Il primo principio afferma che la quantita'  $\Delta E$  dipende solo dagli stati iniziali e finali 1 e 2 del sistema, ma non dallo specifico processo che ha portato da 1 a 2. Ad esempio (figura 3) se consideriamo 3 processi A, B, C, e'

$$\Delta E = \Delta W_A + \Delta Q_A \quad (1)$$

$$= \Delta W_B + \Delta Q_B \quad (2)$$

$$= \Delta W_C + \Delta Q_C \quad (3)$$

anche se

$$\Delta W_A \neq \Delta W_B \neq \Delta W_C$$

$$\Delta Q_A \neq \Delta Q_B \neq \Delta Q_C$$

separatamente.

Questo presuppone pero' una definizione preventiva di calore (attraverso la calorimetria, e cosi' e' stato originariamente formulato, come forma di

equivalenza tra calore e lavoro). E' brutto, perche' nel momento in cui si riconosce  $\Delta Q$  come una quantita' di energia scambiata, va definita allo stesso modo (e con le stesse unita' di misura, Joule) dell'energia meccanica, e senza riferimento a una particolare sostanza.

Si puo' definire il calore piu' precisamente in termini puramente meccanici come segue.

1. Esistono pareti adiabatiche, caratterizzate dalla proprieta' seguente. Per un sistema racchiuso da pareti adiabatiche, il lavoro compiuto per portare il sistema da uno stato 1 a uno stato 2 e' indipendente dal particolare processo, e dipende solo dagli stati iniziale e finale. Questo permette di definire la proprieta' di stato energia, attraverso il processo adiabatico

$$\Delta E_{12} = (\Delta W_{12})_{adiab}$$

$$\Delta E_{12} = E(2) - E(1)$$

perche' dipende solo da 1 e 2. Scelta arbitrariamente  $E(0) = 0$  per uno stato 0 di riferimento, e' quindi ben definita

$$E(1) = E(1) - E(0) = \Delta E_{01}$$

Quindi  $E$  e' sempre definita a meno di una costante arbitraria (l'energia dello stato di riferimento).

2. Per ogni coppia di stati del sistema 1 e 2 esiste sempre un processo adiabatico che porta 1 in 2 oppure 2 in 1 (spesso il processo inverso non e' realizzabile adiabaticamente, ad es. se il processo diretto e' il riscaldamento di un corpo attraverso un lavoro di attrito, o una resistenza percorsa da corrente, etc.). Questo permette di definire  $E(1)$  per ogni stato 1 del sistema
3. Per ogni processo non adiabatico da 1 a 2 definiamo il calore scambiato da

$$\Delta Q_{12} = \Delta E_{12} - \Delta W_{12}$$

Poiche'  $\Delta E_{12} = E(2) - E(1)$  e' nota, e  $\Delta W_{12}$  e' noto,  $\Delta Q_{12}$  e' perfettamente definito, e ritroviamo l'espressione del primo principio

$$\Delta E = \Delta W + \Delta Q$$

In particolare per processi in cui  $\Delta W = 0$  (ad es.  $V = \text{costante}$  per sistemi dove l'unico lavoro e' quello di espansione) e'

$$\Delta Q_{12} = \Delta E_{12}$$

che permette di misurare  $\Delta E_{12}$  per via calorimetrica (misura del calore necessario per portare il sistema dallo stato 1 allo stato 2 in assenza di lavoro esterno).

Per una particella soggetta a forze esterne, che si muova lungo un percorso, il lavoro meccanico per definizione e'

$$dW = \mathbf{F} \cdot d\mathbf{x}$$

Per un lavoro di espansione di un fluido questo porta immediatamente alla forma

$$dW = -PdV$$

Ci sono molte forme di lavoro, che si scrivono tutte nella forma

$$dW = f dX$$

prodotto di una variabile intensiva  $f$  per il differenziale (variazione) di una variabile estensiva  $X$ .  $f$  e  $X$  si dicono variabili coniugate, o anche forze e spostamenti generalizzati. Ad esempio

$f$	$-P$	$\tau$	$\gamma$	$-V$	$-E$	$\mu_i$
$X$	$V$	$l$	$A$	$Q$	$P$	$N_i$
$dW$	$-PdV$	$\tau dl$	$\gamma dA$	$-VdQ$	$-EdP$	$\mu_i dN_i$

dove rispettivamente  $P$  e' la pressione di un fluido,  $\tau$  e' la tensione di un filo,  $\gamma$  la tensione superficiale,  $V$  la differenza di potenziale elettrico,  $E$  il campo elettrico,  $\mu_i$  il potenziale chimico della specie  $i$ -esima, e per le grandezze estensive  $V$  e' il volume,  $l$  la lunghezza del filo,  $A$  l'area superficiale,  $Q$  la carica elettrica,  $P$  la polarizzazione del sistema,  $N_i$  il numero di moli, etc. (attenzione all'uso dello stesso simbolo per quantita' diverse, chiaro dal contesto). Quindi in generale per la variazione di energia dovuta a lavoro e'

$$dE = \sum_i f_i dX_i$$

relativa a tutte le variabili estensive che subiscono variazione. Osserviamo ancora che e'

$$f_i = \left( \frac{\partial E}{\partial X_i} \right)_{X_{j \neq i}}$$

che definisce la variabile intensiva  $f_i$  coniugata a quella estensiva  $X_i$ . Così ad es. la tensione superficiale  $\gamma$  e' per definizione la variazione dell'energia del sistema rispetto alla variazione dell'area superficiale, il potenziale chimico la variazione dell'energia rispetto al numero di moli, etc.

$$\mu_i = \left( \frac{\partial E}{\partial N_i} \right)_{X_{j \neq i}}$$

## 2.2 Il Secondo Principio

Il secondo principio stabilisce l'esistenza di una nuova variabile del sistema (quindi ben definita per ogni stato di equilibrio), l'entropia  $S$ .

- $S$  e' estensiva: per 2 sistemi non interagenti e'

$$S = S_1 + S_2$$

- per un processo reversibile e'

$$dS = \frac{(dQ)_{rev}}{T}$$

osserviamo che per uno scambio infinitesimo reversibile di calore la  $T$  e' ben definita. Per un processo finito la  $T$  variera' lungo il processo e si deve integrare  $dS$  per ottenere la variazione finita.

- Per ogni processo in un sistema isolato e'

$$dS \geq 0$$

Piu' precisamente

- $dS > 0$  per un processo spontaneo
- $dS = 0$  se il sistema si trova all'equilibrio, cioe' per ogni processo infinitesimo attorno allo stato di equilibrio

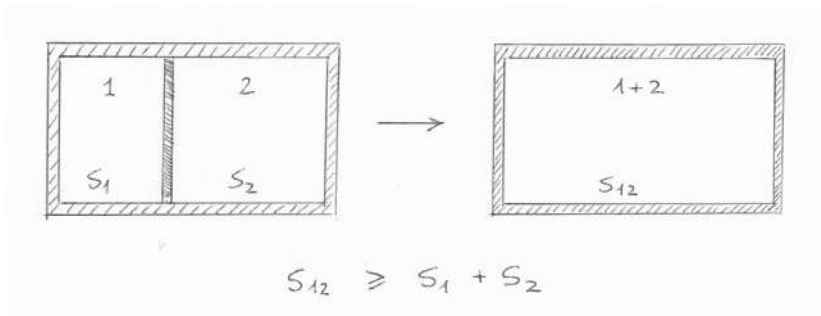


Figure 4: Variazione di Entropia per la rimozione di vincoli interni

Chiariamo meglio, ricordando che l'entropia è definita solo sugli stati di equilibrio. Consideriamo un sistema isolato diviso in due (o più) sottosistemi da una parete impermeabile a scambi di calore, lavoro e materia (figura 4)

La parete è chiamata un vincolo interno. In presenza della parete i sottosistemi 1 e 2 sono separatamente isolati, quindi in uno stato di equilibrio caratterizzato dai valori  $S_1$  e  $S_2$  per l'entropia, e poiché sono non interagenti l'entropia del sistema totale è  $S = S_1 + S_2$ . Se si rimuove il vincolo il sistema evolverà verso un nuovo stato di equilibrio per il sistema globale (1+2). (Può anche non succedere niente, se la situazione era già di equilibrio rispetto al sistema globale, come succederebbe se si rimettesse il vincolo dopo il raggiungimento dell'equilibrio globale). Il secondo Principio afferma che è sempre

$$S_{12} \geq S_1 + S_2$$

dove = corrisponde allo stato di equilibrio globale per il sistema iniziale.

Dalla definizione di entropia segue che per un processo reversibile è

$$dQ = T dS$$

e sostituendo nell'espressione del primo Principio

$$dE = dQ + \sum_i f_i dX_i$$

si ottiene

$$dE = T dS + \sum_i f_i dX_i$$

Questa e' l'equazione fondamentale della termodinamica, che collega la variazione di  $E$  alla variazione delle variabili estensive  $S, X_i$  che definiscono lo stato del sistema, quindi considerando  $E = E(S, X_i)$ . Otteniamo subito

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{X_i} = T$$

(dove la notazione indica che la derivata rispetto a  $S$  e' fatta tenendo fisse le  $X_i$ , vedi piu' avanti).

Osserviamo che anche  $dQ$  ha la stessa struttura di un lavoro, prodotto di una variabile intensiva ( $T$ ) per il differenziale di una variabile estensiva ( $S$ ). Quindi come sono coniugate ( $f_i, X_i$ ) cosi' lo sono ( $T, S$ ), l'entropia e' la variabile coniugata della temperatura

D'ora in avanti, per rendere piu' concreta la scrittura, scriveremo

$$dE = T dS - P dV + \sum_i \mu_i dN_i$$

includendo il lavoro di volume e il lavoro chimico, che naturalmente ci interessa (e' immediato includere altri contributi, se rilevanti).

E' quindi anche

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V, N_i} = T \quad \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{S, N_i} = -P \quad \left(\frac{\partial E}{\partial N_i}\right)_{S, V, N_j} = \mu_i$$

Dal fatto che  $\frac{\partial E}{\partial S} > 0$  segue che e' sempre possibile invertire la funzione  $E(S, X_i)$  rispetto a  $S$ , cioe' scrivere  $S = S(E, X_i)$ . In particolare per

$$S = S(E, V, N_i)$$

e'

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V, N_i} dE + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E, N_i} dV + \sum_i \left(\frac{\partial S}{\partial N_i}\right)_{E, V, N_j} dN_i$$

e dall'espressione per  $dE$ , risolvendo rispetto a  $dS$ , otteniamo

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{P}{T} dV - \sum_i \frac{\mu_i}{T} dN_i$$

Quindi, rispetto a  $S$ , sono coniugate le coppie di variabili

$$\left(\frac{1}{T}, E\right) \quad \left(\frac{P}{T}, V\right) \quad \left(\frac{-\mu_i}{T}, N_i\right)$$

Questa scelta e' importante perche' postuliamo che per un fluido semplice la scelta delle variabili estensive fondamentali

$$(E, V, N)$$

definisca completamente lo stato del sistema (come vedremo questa scelta e' naturale in Meccanica Statistica), tutte le altre scelte si potranno derivare da questa. In questo caso la  $S$  appare naturalmente come variabile dipendente  $S = S(E, V, N)$

Queste 2 equazioni, per  $E = E(S, V, N_i)$  e  $S = S(E, V, N_i)$  sono dette equazioni fondamentali, e le rispettive variabili "variabili naturali. Questo perche' scelte tali variabili come variabili indipendenti che determinano lo stato del sistema, e nota l'energia o rispettivamente l'entropia come loro funzione, le loro derivate forniscono tutte le rimanenti variabili coniugate. Questo non e' piu' vero invece se si adoperano variabili diverse da quelle naturali, ad es.  $E = E(T, V, N)$ . in tal caso occorre integrare il differenziale, e compaiono costanti di integrazione che richiedono un'informazione separata. Come vedremo e' possibile scegliere altra variabili naturali, cambiando la funzione fondamentale.

### 2.3 Il Terzo Principio

Il Terzo principio della termodinamica ha natura diversa, in quanto non stabilisce l'esistenza di una nuova variabile termodinamica, ma considera il comportamento dell'entropia per temperature che tendono allo zero assoluto. Possiamo enunciarlo come segue

La variazione di entropia per ogni processo isoterma si annulla nel limite dello zero assoluto di temperatura

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0$$

dove  $\Delta S$  si riferisce alla variazione di entropia in un processo isoterma alla temperatura  $T$ . In particolare permette di definire un valore comune di  $S$  per tutti gli stati a  $T = 0$  di qualunque sistema, valore che si sceglie convenzionalmente come 0

$$S(T = 0) = 0$$

Discuteremo il terzo principio piu' esaurientemente in seguito.

## 2.4 Funzioni a piu' variabili

Ricordiamo alcune proprieta' delle funzioni a piu' variabili. Esemplichiamo con il caso di due variabili  $x, y$ , ma tutto vale per un numero qualunque  $x_1, x_2, \dots, x_n$ .

- la derivata parziale di  $f$  rispetto a una variabile si ottiene considerando tutte le altre come costanti mentre si deriva. Ad esempio

$$f(x, y) = x^2 y^3 \quad \frac{\partial f}{\partial x} = 2xy^3 \quad \frac{\partial f}{\partial y} = 3x^2 y^2$$

- Data  $f(x, y)$ , il suo differenziale e'

$$df = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy$$

Questo permette l'identificazione, ad esempio in

$$dE = T dS - P dV + \sum_i \mu_i dN_i$$

di  $S, V, N_i$  come variabili indipendenti,  $E = E(S, V, N)$  e delle derivate parziali

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V, N_i} = T \quad \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{S, N_i} = -P \quad \left(\frac{\partial E}{\partial N_i}\right)_{S, V, N_j} = \mu_i$$

come gia' visto

- Sotto condizioni di continuita' che assumiamo sempre verificate, vale l'eguaglianza delle derivate seconde miste (condizione di Eulero)

$$\frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} = \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y}$$

- Data un'espressione (forma differenziale) del tipo

$$dw = a(x, y) dx + b(x, y) dy$$



questa non rappresenta necessariamente il differenziale di una funzione di  $x$  e  $y$ , cioè in generale non esiste una  $w(x, y)$  tale che il suo differenziale corrisponda a quella forma. Se però le due funzioni  $a$  e  $b$  soddisfano la condizione di Eulero

$$\frac{\partial a}{\partial y} = \frac{\partial b}{\partial x}$$

(al solito ignoriamo ulteriori condizioni, che assumiamo sempre verificate), tale funzione esiste, e si può ottenere, a meno di una costante, per integrazione della forma lungo un cammino qualsiasi

$$w(x, y) = \int_{\Gamma} a(x, y) dx + b(x, y) dy$$

(vedi più avanti). Ad esempio, il lavoro o il calore scambiati lungo un processo infinitesimo si scrivono come forme differenziali, ma non corrispondono a funzioni termodinamiche (si dice anche che non sono differenziali "esatti"). Se però si considera il rapporto  $dQ/T$  si trova che questo soddisfa la condizione di Eulero, infatti definisce la variazione di Entropia, come stabilisce il secondo principio

- Cambiamento di variabili (derivazione delle funzioni composte)

Date

$$f(x, y) \quad x = x(u, v) \quad y = y(u, v)$$

$f$  diventa una nuova funzione nelle variabili  $(u, v)$

$$g(u, v) = f(x(u, v), y(u, v))$$

E'

$$\frac{\partial g}{\partial u} = \frac{\partial f}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial u} + \frac{\partial f}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial u}$$

e quindi in generale se

$$f(x_1, \dots, x_n), \quad x_1 = x_1(y_1, \dots, y_m), \dots, x_n = x_n(y_1, \dots, y_m) \quad \Rightarrow$$

$$g(y_1, \dots, y_m) = f(x_1, \dots, x_n)$$

e'

$$\frac{\partial g}{\partial y_i} = \sum_j^n \frac{\partial f}{\partial x_j} \frac{\partial x_j}{\partial y_i}$$

Ora, con abuso di linguaggio, spesso si adopera lo stesso simbolo  $f$  sia per  $f$  originaria che per  $g$ , nonostante siano due funzioni diverse. Questo ad esempio perche' fisicamente rappresentano la stessa grandezza, come l'energia  $E$ , espressa in funzione di variabili diverse, ad esempio  $E(S, V)$  e  $E(T, P)$ , dove si e' effettuato il cambiamento di variabili indipendenti da  $S, V$  a  $T, P$ , con  $S = S(T, P)$ ,  $V = V(T, P)$

Osserviamo per questo che per specificare quali sono le variabili indipendenti, in termodinamica si usa la scrittura

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y$$

col significato che la derivata parziale e' fatta tenendo la  $y$  (in generale le altre variabili) costante, cioe' che la  $f$  dipende da  $x$  e da  $y$ . Cosi'

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y \neq \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_v$$

perche' nel primo caso la funzione e'  $f(x, y)$ , nel secondo e'  $f(x, v)$ . Per questo la scrittura

$$\frac{\partial E}{\partial V}$$

sarebbe ambigua, perche' non si saprebbe quali siano le altre variabili indipendenti.

Sottocasi importanti

1.

$$x = x(t), \quad y = y(t) \quad f(x, y) \rightarrow f(t)$$

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial x} \frac{dx}{dt} + \frac{\partial f}{\partial y} \frac{dy}{dt}$$

2.

$$x = x, \quad y = y(x) \quad f(x, y) \rightarrow f(x)$$

$$\frac{df}{dx} = \frac{\partial f}{\partial x} + \frac{\partial f}{\partial y} \frac{dy}{dx}$$

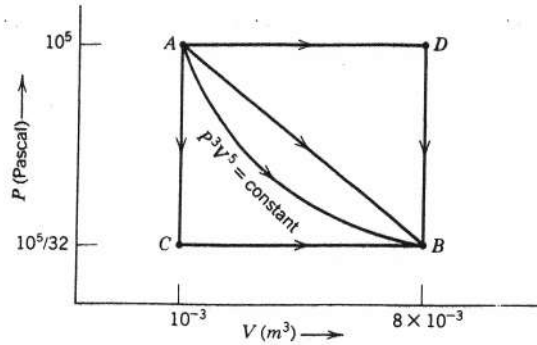


Figure 5: cammini termodinamici dallo stato A allo stato B

3. Le equazioni  $x = x(t)$ ,  $y = y(t)$   $t \in [t_0, t_1]$ , oppure semplicemente  $y = y(x)$  definiscono una curva  $\Gamma$  nello spazio. Così l'integrale sulla curva  $\Gamma$  si riduce a un'integrazione in una variabile

$$\int_{\Gamma} a(x, y) dx + b(x, y) dy = \int_{t_0}^{t_1} \left( a(t) \frac{dx}{dt} + b(t) \frac{dy}{dt} \right) dt$$

Così ad esempio per il calcolo del lavoro  $dW = -PdV$ , lungo i cammini in figura 5.

- 4.

$$x = u, \quad y = y(u, v) \quad f(x, y) \rightarrow f(u, v) = f(x, v)$$

cioè trasformiamo solo una delle due variabili. Allora

$$\left( \frac{\partial x}{\partial u} \right)_v = 1 \quad \left( \frac{\partial x}{\partial v} \right)_u = 0$$

e identifichiamo  $u$  con  $x$  nelle espressioni

$$\left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)_v = \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)_y + \left( \frac{\partial f}{\partial y} \right)_x \left( \frac{\partial y}{\partial x} \right)_v$$

$$\left( \frac{\partial f}{\partial v} \right)_x = \left( \frac{\partial f}{\partial y} \right)_x \left( \frac{\partial y}{\partial v} \right)_x$$

Vedremo importanti esempi più avanti

### 2.4.1 Funzioni implicite

Supponiamo data un'equazione

$$F(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0$$

Sotto opportune condizioni questa definisce una delle variabili, diciamo  $x_n$ , come funzione delle rimanenti, in modo da rendere l'equazione identicamente soddisfatta

$$\begin{aligned}x_n &= x_n(x_1, x_2, \dots, x_{n-1}) \\ \bar{F}(x_1, x_2, \dots, x_n(x_1, \dots)) &\equiv 0\end{aligned}$$

Quindi  $\bar{F}$  diventa una funzione delle rimanenti  $n - 1$  variabili identicamente nulla, e deve essere

$$\begin{aligned}\frac{\partial \bar{F}}{\partial x_1} &= \frac{\partial F}{\partial x_1} + \frac{\partial F}{\partial x_n} \frac{\partial x_n}{\partial x_1} = 0 \\ \frac{\partial x_n}{\partial x_1} &= -\frac{\frac{\partial F}{\partial x_1}}{\frac{\partial F}{\partial x_n}}\end{aligned}$$

Naturalmente  $x_1$  e  $x_n$  sono arbitrarie, e si puo' scegliere una qualunque delle  $x_j$  come variabile dipendente, e  $x_i$  come variabile indipendente. In particolare

$$\left( \frac{\partial x_j}{\partial x_i} \right)_{k \neq i} = -\frac{\frac{\partial F}{\partial x_i}}{\frac{\partial F}{\partial x_j}}$$

da cui

$$\frac{\partial x_1}{\partial x_2} \frac{\partial x_2}{\partial x_1} = \left( -\frac{\frac{\partial F}{\partial x_2}}{\frac{\partial F}{\partial x_1}} \right) \left( -\frac{\frac{\partial F}{\partial x_1}}{\frac{\partial F}{\partial x_2}} \right) = 1$$

cioe'

$$\frac{\partial x_1}{\partial x_2} = 1 / \frac{\partial x_2}{\partial x_1}$$

e analogamente

$$\frac{\partial x_1}{\partial x_2} \frac{\partial x_2}{\partial x_3} \frac{\partial x_3}{\partial x_1} = -1$$

da cui

$$\frac{\partial x_1}{\partial x_2} = \frac{-1}{\frac{\partial x_2}{\partial x_3} \frac{\partial x_3}{\partial x_1}} = -\frac{\frac{\partial x_3}{\partial x_2}}{\frac{\partial x_3}{\partial x_1}} = -\frac{\frac{\partial x_1}{\partial x_3}}{\frac{\partial x_2}{\partial x_3}}$$

Così ad esempio, sappiamo che per un fluido semplice qualunque, fissato il numero di moli, le tre variabili  $V, T, P$  non sono tutte indipendenti, e quindi soddisfano un'equazione, detta equazione di stato  $F(V, T, P) = 0$ . Quindi si può esprimere alternativamente

$$V = V(T, P) \quad P = P(V, T) \quad T = T(V, P)$$

(quest'ultima con un'importante limitazione, che discuteremo). Possiamo quindi considerare 6 derivate parziali

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \quad \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \quad \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V$$

In realtà solo due di queste sono indipendenti, infatti le ultime due sono semplicemente le inverse della prima e della terza, e la quarta inversa della seconda. E' anche

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

Queste derivate rappresentano importanti caratteristiche fisiche del sistema, in quanto danno la variazione di una grandezza per una variazione dell'altra. Si definiscono

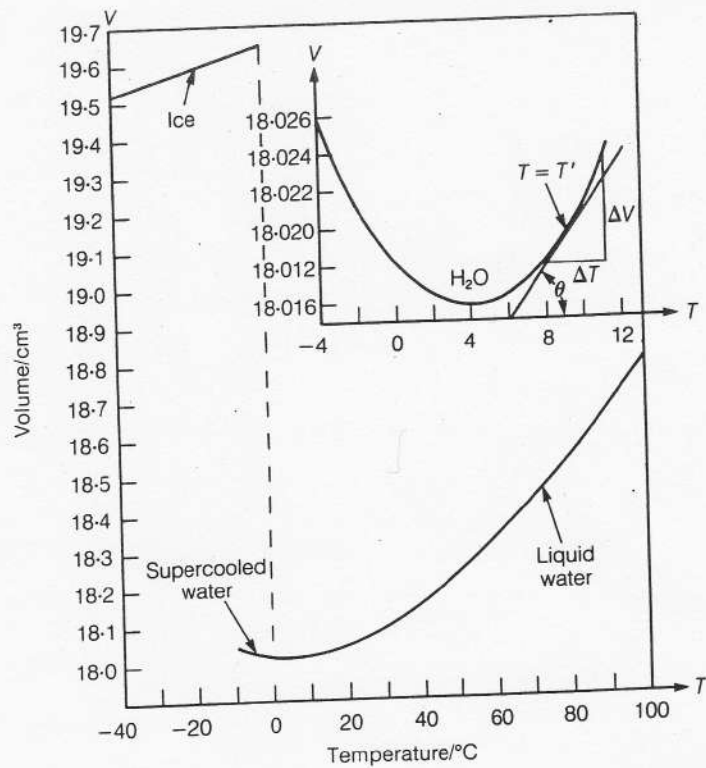
$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad \beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \quad \gamma = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

che sono il coefficiente di dilatazione termica  $\alpha$ , quello di compressione isoterma  $\beta$  (il segno  $-$  serve ad avere sempre  $\beta > 0$ ) e  $\gamma$  il coefficiente che dà l'aumento di pressione con la temperatura a volume costante, tutte quantità facilmente misurabili. Otteniamo così la relazione esatta non immediatamente ovvia

$$\gamma = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T} = -\frac{\alpha V}{-\beta V} = \frac{\alpha}{\beta}$$

Nota: Una condizione molto importante che limita la possibilità di esplicitare una variabile è che sia

$$\frac{\partial F}{\partial x_n} \neq 0$$



The volume of one mole of water as a function of temperature. The inset shows in detail the volume around 4°C, the temperature of maximum density. A tangent is drawn to the curve at temperature  $T'$ , and makes an angle  $\theta$  with the  $T$  axis. The slope of the curve at  $T = T'$  is  $(dV/dT)_{T'} = \tan \theta$ . (From Eisenberg and Kauzmann, 1969.)

Figure 6: Densita' di H<sub>2</sub>O in funzione delle temperatura

in tutto il dominio di variabilita' di  $(x_1, \dots, x_{n-1})$ . Sostanzialmente questo significa che le derivate

$$\frac{\partial x_n}{\partial x_k} \quad k = 1, \dots, n-1$$

rimangono finite in tutti i punti del dominio. Da un punto di vista geometrico, in due variabili, significa che la funzione  $y(x)$  definita dall'equazione implicita non puo' avere derivata che va all'infinito, cioe' tangente verticale. Se si pensa al cerchio definito da  $x^2 + y^2 - 1 = 0$ , questo definisce una funzione continua, ad es.  $y = \sqrt{1 - x^2}$ , in ogni intervallo di  $x$  che non comprenda i due punti  $x = 1, x = -1$ . In effetti, in questi due punti non si saprebbe quale funzione scegliere, il ramo sopra, o quello sotto, Così' ad esempio, una legge di stato  $F(P, V, T) = 0$  definisce sempre una funzione  $V = V(P, T)$ , oppure  $P = P(V, T)$  in tutto il campo delle variabili indipendenti (positive). Questo non e' piu' vero in generale per  $T(P, V)$ , si consideri ad esempio l'acqua, per la quale a  $P = 1 \text{ Bar}$  si ha un minimo nel volume molare del liquido a circa  $T = 4 \text{ C}$ , come illustrato in figura 6. Questo implica che in un intervallo che includa  $T = 4 \text{ C}$  vi sono due punti  $(P, T_1)$  e  $(P, T_2)$  che corrispondono allo stesso valore di  $V$  (figura 5). Quindi la specifica di  $(P, V)$  non puo' definire univocamente un valore di  $T$  in quell'intorno. Al contrario, ad esempio le trasformazioni di Legendre assicurano che sia sempre possibile trasformare (ovvero esplicitare) una delle due variabili coniugate che compaiono nell'espressione dell'energia, ad es  $(V, P)$ ,  $(S, T)$ , etc. Così' l'invertibilita' globale della relazione  $S = S(E, V, N) \leftrightarrow E = E(S, V, N)$  e' assicurata dal fatto che  $\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T} \neq 0$ , mentre  $V = V(P, T)$  non puo' essere generalmente invertita rispetto a  $T$ ,  $T = T(V, P)$ .

## 2.5 Trasformazione di Legendre e Funzioni Termodinamiche

Supponiamo data una funzione  $f(x_1, x_2)$ , il suo differenziale e'

$$df = \frac{\partial f}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial f}{\partial x_2} dx_2 = y_1 dx_1 + y_2 dx_2$$

dove

$$y_1 = y_1(x_1, x_2) \quad y_2 = y_2(x_1, x_2)$$

sono due funzioni delle variabili indipendenti  $x_1, x_2$ . Supponendo che la relazione tra  $y_1$  e  $x_1$  sia invertibile, possiamo costruire un'altra funzione

$g(y_1, x_2)$ , in cui i ruoli della coppia di variabili  $y_1$  e  $x_1$  sia scambiata. Questo si puo' ottenere in modo semplicissimo attraverso la trasformazione di Legendre cosi' definita

$$g = f - x_1 y_1$$

ottenuta sottraendo da  $f$  il prodotto  $x_1 y_1$ . Infatti, se differenziamo  $g$ , ricordando la derivata del prodotto, e'

$$dg = df - x_1 dy_1 - y_1 dx_1 = y_1 dx_1 + y_2 dx_2 - x_1 dy_1 - y_1 dx_1 = -x_1 dy_1 + y_2 dx_2$$

Quindi adesso per  $g$  le variabili indipendenti sono diventate  $y_1, x_2$ , e identifichiamo immediatamente confrontando il differenziale

$$\left(\frac{\partial g}{\partial y_1}\right)_{x_2} = -x_1 \quad \left(\frac{\partial g}{\partial x_2}\right)_{y_1} = y_2$$

Si puo' dimostrare che questa trasformazione e' sempre valida, e conduce direttamente alla definizione della nuova funzione  $g$  attraverso il suo differenziale.

Applicando la trasformazione di Legendre alla  $E(S, V, N_i)$  si possono scambiare le coppie di variabili coniugate

$$V \leftrightarrow P \quad S \leftrightarrow T \quad N_i \leftrightarrow \mu_i$$

Si ottengono cosi' nuove funzioni termodinamiche, in funzione di insiemi diversi (e spesso piu' comodi) di variabili indipendenti, sempre in forma di equazioni fondamentali, tali cioe' che tutte le rimanenti variabili sono espresse attraverso i loro differenziali

- l'Entalpia  $H$ , nelle variabili naturali  $S, P, n_i$

$$H = E + PV \quad dH = TdS + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$$

da cui identifichiamo immediatamente

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{P, n_i} = T \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{S, n_i} = V \quad \left(\frac{\partial H}{\partial N_i}\right)_{S, P, n_j} = \mu_i$$

- l'Energia libera di Helmholtz  $A$ , nelle variabili naturali  $T, V, n_i$

$$A = E - TS \quad dA = -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{V, n_i} = -S \quad \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T, n_i} = -P \quad \left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{T, V, n_j} = \mu_i$$



- l'Energia libera di Gibbs  $G$ , nelle variabili naturali  $T, P, n_i$

$$G = E - TS + PV \quad dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_i} = -S \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_i} = V \quad \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j} = \mu_i$$

- il Gran Potenziale  $\Omega$ , nelle variabili naturali  $T, V, \mu_i$

$$\Omega = E - TS - \sum_i \mu_i n_i \quad d\Omega = -SdT - PdV - \sum_i n_i d\mu_i$$

$$\left(\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right)_{V, \mu_i} = -S \quad \left(\frac{\partial \Omega}{\partial V}\right)_{T, \mu_i} = -P \quad \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu_i}\right)_{T, P, \mu_j} = -n_i$$

## 2.6 Dal teorema di Eulero sulle funzioni omogenee

Supponiamo data una funzione  $f(x_1, \dots, x_n)$  che soddisfi la relazione

$$f(tx_1, \dots, tx_n) = t^\alpha f(x_1, \dots, x_n)$$

per  $t > 0$  arbitrario. Si dice allora che  $f$  e' omogenea di grado  $\alpha$ . Ad esempio

$$f(x, y, z) = \frac{x^2 y^3}{z^4}$$

e' omogenea di grado 1. In tal caso vale il Teorema di Eulero

$$f(x_1, \dots, x_n) = \alpha \sum_i \frac{\partial f}{\partial x_i} x_i$$

come si puo' verificare immediatamente sull'esempio dato.

L'importanza del teorema di Eulero sta nel fatto che ogni variabile estensiva, espressa come funzione di variabili tutte estensive, e' omogenea di grado 1. Se tutte le variabili indipendenti sono moltiplicate per un fattore comune, lo stesso accade per la variabile dipendente. Del resto questa e' la definizione precisa di estensivita'. Applicandolo allora alla  $E(S, V, n_i)$ , otteniamo

$$E = \frac{\partial E}{\partial S} S + \frac{\partial E}{\partial V} V + \sum_i \frac{\partial E}{\partial n_i} n_i$$

cioe'

$$E = TS - PV + \sum_i \mu_i n_i$$

e da qui

$$H = TS + \sum_i \mu_i n_i$$

$$A = -PV + \sum_i \mu_i n_i$$

$$G = \sum_i \mu_i n_i$$

$$\Omega = -PV$$

Il teorema si applica ad esempio a tutte le grandezze parziali molari, ad esempio per il volume

$$V = V(n_1, \dots, n_c) \Rightarrow V = \sum_i \bar{V}_i n_i$$

dove

$$\bar{V}_i = \frac{\partial V}{\partial n_i}$$

sono i volumi parziali molari. (Le variabili intensive sono tenute costanti, così se ad es. consideriamo  $V = V(T, P, n_i)$ , e quindi anche  $\bar{V}_i(T, P, n_i)$ ).

## 2.7 Equazioni di Gibbs-Duhem

Consideriamo il caso già visto di una variabile funzione omogenea  $f$  di grado 1, e' allora

$$df(x_1, \dots, x_n) = \sum_i \frac{\partial f}{\partial x_i} dx_i$$

e anche

$$f = \sum_i y_i x_i \quad y_i = \frac{\partial f}{\partial x_i}$$

Se ora differenziamo quest'ultima, otteniamo

$$df = \sum_i y_i dx_i + \sum_i x_i dy_i$$

e confrontando col differenziale di  $f$  scritto prima otteniamo la relazione generale di Gibbs-Duhem

$$\sum_i x_i dy_i = 0$$

Questa relazione significa che le variabili  $y_i$  (che sono intensive, cioè omogenee di grado 0, come rapporto di due variabili estensive) non sono tutte indipendenti, ma sono legate da questa relazione. Questo è fisicamente intuitivo. Consideriamo ad esempio un sistema a  $c$  componenti. mentre le variabili estensive  $n_i$  sono tutte indipendenti, se passiamo alle frazioni molari  $X_i = \frac{n_i}{n}$  queste non sono tutte indipendenti, ma sono legate dalla relazione

$$\sum_i X_i = 1$$

Questo perché la dimensione del sistema, che è estensiva, non può essere determinata da sole variabili intensive, per questo almeno una variabile estensiva deve restare indipendente.

Applicando questa relazione alla solita  $E(S, V, n_i)$  otteniamo

$$S dT - V dP + \sum_i n_i d\mu_i = 0$$

che è la forma usuale dell'equazione di Gibbs-Duhem in termodinamica. Così ad esempio, a  $T, P$  costanti, e per un sistema a due componenti è

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0$$

ovvero, dividendo per il numero totale di moli

$$d\mu_2 = -\frac{X_1}{X_2} d\mu_1$$

Quindi in una soluzione, il potenziale chimico di soluto e solvente non sono indipendenti. Se si conosce  $\mu_1(X_1)$  in funzione della concentrazione  $X_1$  l'equazione può essere integrata per ottenere  $\mu_2$ . E così analogamente per i volumi parziali molari

$$\sum_i n_i d\bar{V}_i = 0$$

Dall'equazione di Gibbs-Duhem per l'energia, possiamo esplicitare

$$dP = \frac{S}{V} dT + \sum_i \frac{n_i}{V} d\mu_i = s dT + \sum_i \rho_i d\mu_i$$

che fornisce il differenziale della pressione in funzione delle variabili intensive  $(T, \mu_i)$  e le identificazioni delle derivate

$$P = P(T, \mu_i) \quad \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\mu_i} = s \quad \left( \frac{\partial P}{\partial \mu_i} \right)_{T, \mu_j} = \rho_i$$

$P$  e' tutta espressa attraverso variabili intensive, la densita' di entropia  $s = \frac{S}{V}$  e le concentrazioni  $\rho_i = \frac{n_i}{V}$ . Osserviamo che la pressione, come variabile intensiva, deve essere omogenea di grado 0, e quindi, in funzione delle variabili indipendenti  $(T, V, \mu_i)$ , caratteristiche del gran potenziale  $\Omega$ , non puo' dipendere da  $V$ . Quindi in

$$\Omega(T, V, \mu_i) = -P(T, \mu_i)V$$

la dipendenza da  $V$  e' completamente fattorizzata, e la dipendenza dalle restanti  $(T, \mu_i)$  e' completamente contenuta in  $P$ .

## 2.8 Relazioni di Maxwell

Dall'eguaglianza delle derivate seconde miste, applicate alle funzioni termodinamiche, si ottengono alcune relazioni molto importanti, perche' permettono di esprimere alcune derivate importanti ma fisicamente poco trasparenti in funzione di altre molto piu' comode. La derivazione e' immediata. Ad es. da  $A$ :

$$\frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial A}{\partial V} = \frac{\partial}{\partial V} \frac{\partial A}{\partial T}$$

segue

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

Analogamente, da  $G$ , otteniamo

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

Queste in particolare permettono di esprimere le derivate parziali di  $S$  rispetto a  $V$  o  $P$  in funzione di quelle di  $V$  o  $P$  rispetto a  $T$ , che hanno un significato fisico piu' trasparente, e sono anche facilmente misurabili. Analoghe relazioni, ma di minore interesse, possono ottenersi da altre coppie di variabili.

## 2.9 Relazioni di Gibbs-Helmoltz

Avremo spesso da considerare nel seguito derivate rispetto all'inverso della temperatura. Vediamo una volta per tutte.

$$\frac{\partial}{\partial(1/T)} f(T) = \frac{\partial f}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial(1/T)} = -T^2 \frac{\partial f}{\partial T}$$

e in particolare, definendo  $\beta = 1/kT$ , e'

$$\frac{\partial f}{\partial \beta} = -kT^2 \frac{\partial f}{\partial T}$$

Consideriamo adesso

$$\frac{\partial(A/T)}{\partial T} = \frac{(\partial A/\partial T)T - A}{T^2} = -\frac{A - TS}{T^2} = -\frac{E}{T^2}$$

che possiamo anche mettere nella forma

$$\frac{\partial(A/T)}{\partial(1/T)} = E$$

analogamente per  $G$  otteniamo

$$\frac{\partial(G/T)}{\partial(1/T)} = H$$

## 2.10 Cambiamento di variabili, esempio (importante!)

La rappresentazione fondamentale  $E(S, V, n_i)$  e' scomoda, ed e' spesso utile esprimere  $E$  in funzione di altre variabili indipendenti, ad es  $E(T, V, n_i)$ . Dobbiamo allora effettuare il cambiamento di variabili

$$E(S, V) \rightarrow E(T, V) \quad : \quad S = S(T, V)$$

e applicando le formule viste si ottiene

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_V = C_v$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial V}{\partial V}\right)_T = T(\partial P/\partial T)_V - P$$

Nota

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T}C_V \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_V = 0 \quad \left(\frac{\partial V}{\partial V}\right)_T = 1$$

Ancora si puo' scrivere compattamente

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = -\left(\frac{\partial \frac{P}{T}}{\partial \frac{1}{T}}\right)_V = -P - \frac{1}{T}(-T^2) \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

Una seconda formula che si rivela utile e' l'espressione per la densita' di energia  $e = \frac{E}{V}$ , nelle variabili indipendenti  $\{T, \mu\}$ . Come abbiamo visto in queste variabili  $P = P(T, \mu)$  e cosi' anche

$$e = Ts - P + \mu\rho \quad \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_\mu = s \quad \left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_T = \rho$$

Facciamo vedere che e' anche

$$e = -\left(\frac{\partial \frac{P}{T}}{\partial \frac{1}{T}}\right)_{\mu/T}$$

Passiamo dalle variabili  $\{T, \mu\}$  alle variabili  $\{u, v\} = \{1/T, \mu/T\}$

$$\left(\frac{\partial \frac{P}{T}}{\partial \frac{1}{T}}\right)_{\mu/T} = P + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial P}{\partial \frac{1}{T}}\right)_{\mu/T}$$

$$\left(\frac{\partial \frac{P}{T}}{\partial \frac{1}{T}}\right)_{\mu/T} = (\partial P / \partial T)_\mu (\partial T / \partial u)_v + (\partial P / \partial \mu)_T (\partial \mu / \partial u)_v =$$

$$s(-1/u^2) + \rho(-v/u^2) = -T^2s + \rho(-\mu/T \cdot T^2) = -T(Ts + \mu\rho)$$

e in definitiva

$$\left(\frac{\partial \frac{P}{T}}{\partial \frac{1}{T}}\right)_{\mu/T} = P + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial P}{\partial 1/T}\right)_{\mu/T} = P - Ts - \mu\rho = -e$$

### 3 Distribuzione di Boltzmann

In generale un sistema a  $N$  particelle nel volume  $V$  e' descritto dall'equazione di Schrödinger

$$H\Psi_i = E_i\Psi_i$$

che determina gli autostati  $\Psi_i$  e i corrispondenti livelli energetici  $E_i$ , con degenerazione  $\Omega_i = \Omega(E_i)$ . Occorre sottolineare che l'indice  $i$  si riferisce agli autostati del sistema complessivo a  $N$  particelle (un numero  $\simeq N_A$ ), non agli stati di una singola particella (ad esempio una molecola del sistema), e quindi nasconde un'enorme complessita' (ad esempio un numero di Avogadro di n-uple di numeri quantici, una per ciascuna molecola).

Assumiamo come postulato fondamentale addizionale della Meccanica Statistica la distribuzione di Boltzmann:

Per un sistema chiuso isoterma ( $TVN$ ) all'equilibrio, a temperatura  $T$ , la probabilita'  $P_i$  che il sistema si trovi nello stato  $\Psi_i$  e' proporzionale al fattore di Boltzmann:

$$P_i = ce^{-\frac{E_i}{kT}}$$

dove  $k$  e' la costante di Boltzmann,  $N_A k = R$ ,  $N_A$  numero di Avogadro,  $R$  costante dei gas, scriveremo anche  $\beta = 1/kT$ .  $c$  e' una costante di normalizzazione che determineremo successivamente.

Possiamo familiarizzarci con questa formula fondamentale considerando alcuni esempi in cui facciamo vedere che riproduce risultati noti per altra via.

1. Distribuzione delle velocita' molecolari.

Se abbiamo un fluido costituito da particelle (molecole) di massa  $m$  che si muovono in una dimensione con velocita'  $v$ , l'energia cinetica di una particella qualunque e'  $K = \frac{1}{2}mv^2$ , e la probabilita'  $f(v)$  dello stato corrispondente, secondo la distribuzione di Boltzmann, e'

$$f(v) = ce^{-\frac{mv^2}{2kT}}$$

come illustrato in figura 7

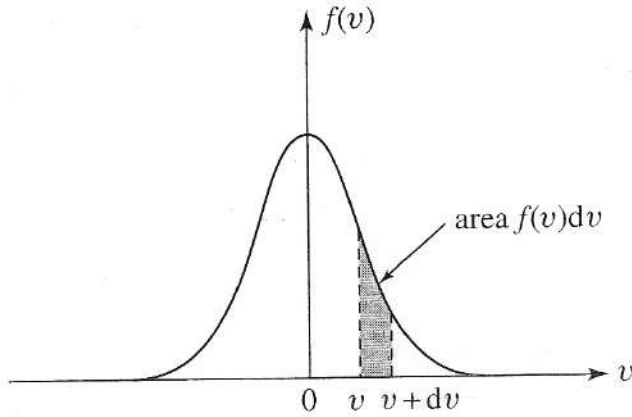


Figure 7: Distribuzione delle velocità molecolari in una dimensione

Dalla richiesta che sia

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(v) dv = 1$$

e ricordando

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

la distribuzione di probabilità normalizzata è

$$f(v) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$$

Questo in una dimensione, ad es.  $x$ . In 3 dimensioni è  $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ ,  
e

$$f(v_x, v_y, v_z) = f(v_x)f(v_y)f(v_z) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$$

o, in coordinate polari, se  $f(v)$  rappresenta la probabilità di trovare una particella con velocità di modulo  $v$ , cioè dentro un superficie sferica di raggio  $v$ ,  $4\pi v^2$ , è infine

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



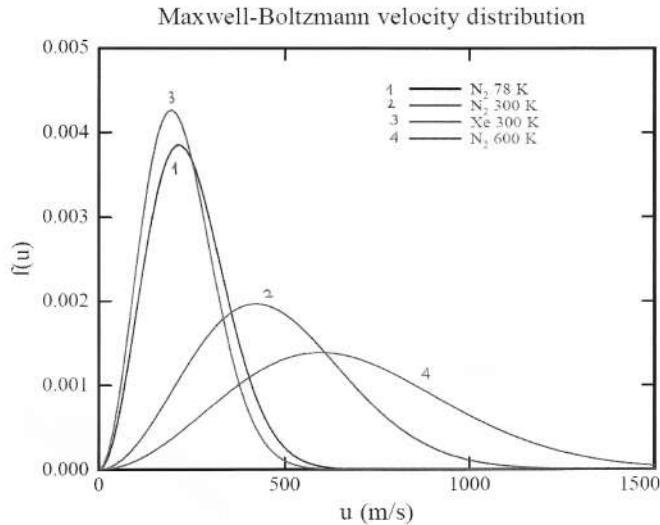


Figure 8: Distribuzione di Maxwell delle velocità molecolari

(più precisamente densità di probabilità, essendo la distribuzione continua, le probabilità sono della forma  $f(v)dv$ ) (figura 8).

Al di là dell'importanza di queste formule, che si ottengono immediatamente dalla distribuzione di Boltzmann, vanno sottolineate due cose. La prima è che si ritrovano esattamente espressioni già note, ricavate originariamente da Maxwell dalla teoria cinetica dei gas, cioè descrivendo la dinamica esplicita di un gas perfetto, come sistema di particelle soggette unicamente a urti elastici con le pareti e tra di loro. Questo conferma a posteriori la validità della distribuzione di Boltzmann. La seconda osservazione è che mentre la teoria cinetica permette di ricavare tale formula solo per il gas perfetto, ma la sua validità potrebbe essere dubbia nel caso di interazione tra le particelle, cioè in un fluido reale, la sua validità è assicurata in ogni caso dalla distribuzione di Boltzmann, essendo semplicemente legata all'energia cinetica delle particelle, che nel limite di validità della meccanica classica è un contributo separabile (come vedremo più in dettaglio in seguito). Quindi la distribuzione maxwelliana delle velocità ha una validità del tutto generale, quindi per un sistema qualunque, anche denso, purché nel limite classico.

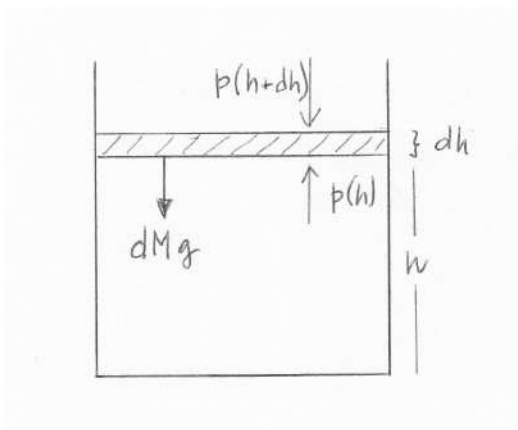


Figure 9: densita' di una colonna di gas all'equilibrio

## 2. La formula barometrica

Consideriamo una colonna di gas perfetto sotto l'azione della forza di gravita' (ad esempio una colonna di atmosfera), come in figura 9. Poiche' il gas e' soggetto alla forza gravitazionale, la densita'  $\rho(h)$  e la pressione  $p(h)$  non sono costanti, ma funzione dell'altezza  $h$  lungo la colonna. Assumiamo la colonna a temperatura  $T$  costante. Possiamo ricavare la dipendenza della densita' (e della pressione) dall'altezza come segue. Consideriamo uno strato di gas, all'altezza  $h$  e di spessore  $dh$ . Lo strato e' soggetto alla forza di gravita'  $F_g$  diretta verso il basso, e alla forza  $F_P$ , dovuta alla differenza di pressione sulla faccia inferiore rispetto alla faccia superiore, diretta verso l'alto, che si bilanciano esattamente all'equilibrio.

Siano  $m$  la massa delle molecole,  $\rho = N/V$  la densita' di numero (numero di molecole per unita' di volume),  $A$  l'area della colonna,  $g$  l'accelerazione di gravita'. E' allora

$$F_g = Mg = m\rho Vg = mg\rho A dh$$

$$P = NkT/V = \rho kT$$

$$F_P = A(P(h) - P(h + dh)) = -A \frac{dP}{dh} dh = -AkT \frac{d\rho}{dh} dh$$

Uguagliando e semplificando i termini comuni, si ottiene

$$\frac{d\rho}{dh} = -mg\rho/kT$$

che si integra immediatamente e ha soluzione

$$\rho(h) = \rho(0)e^{-\frac{mgh}{kT}}$$

(la costante di integrazione e' fissata dalla condizione che per  $h = 0$  sia  $\rho = \rho(0)$ ).

Osserviamo di nuovo che la formula, ricavata per via classica dalla formula per il gas perfetto, e' la stessa che fornisce la distribuzione di Boltzmann: la  $\rho(h)$  e' proporzionale alla probabilita' di trovare una molecola all'altezza  $h$ , ed e' data dal fattore di Boltzmann relativo all'energia della molecola nel campo gravitazionale all'altezza  $h$ ,  $E = mgh$ .

### 3. La composizione delle probabilita'

Consideriamo due sistemi non interagenti  $A$  e  $B$  (o due gradi di liberta' indipendenti, come la distribuzione di  $v_x$  e di  $v_y$  precedente). Se  $P(i_A)$  e' la probabilita' dello stato  $i_A$  nel sistema  $A$  e  $P(j_B)$  quella dello stato  $j_B$  nel sistema  $B$ , considerando adesso  $A + B$  come un unico sistema, la probabilita' dello stato  $i_A, j_B$  nel sistema composto e' il prodotto delle rispettive probabilita' (la probabilita' di due eventi non correlati e' il prodotto delle probabilita' separate). Quindi e'

$$P(i_A, j_B) = P(i_A)P(j_B)$$

Ma le energie relative sono additive

$$E_{ij} = E_i + E_j$$

quindi se la probabilita' e' una funzione dell'energia, necessariamente deve soddisfare

$$P(E_i + E_j) = P(E_i)P(E_j)$$

Ora l'unica funzione (differenziabile) che soddisfa la proprieta'

$$f(x + y) = f(x) \cdot f(y)$$

e' la funzione esponenziale  $f(x) = e^{ax}$ , da cui segue in tutta generalita'

$$P(E_i) = ce^{aE_i}$$

Che il coefficiente  $a$  sia uguale a  $-1/kT$  e' una legge di natura, che naturalmente e' al di fuori della portata di questa considerazione.

## 4 La funzione di partizione e la connessione con la termodinamica

Nella distribuzione di Boltzmann il coefficiente  $c$  si puo' determinare dalla condizione di normalizzazione sulle probabilita'

$$\sum_i P_i = c \sum_i e^{-\beta E_i} = 1$$

Se definiamo la funzione di partizione  $Z$  come

$$Z = \sum_i e^{-\beta E_i}$$

e'

$$P_i = \frac{e^{-\beta E_i}}{Z}$$

Osserviamo che la somma corre sugli autostati individuali del sistema, e che l'indice  $i$  si riferisce agli autostati globali del sistema a  $N$  particelle. Nel caso che invece degli stati  $\Psi_i$  individuali, si considerino i livelli energetici  $E_i$ , occorre includere le degenerazioni

$$Z = \sum_{E_i} \Omega(E_i) e^{-\beta E_i}$$

e

$$P(E_i) = \frac{\Omega(E_i) e^{-\beta E_i}}{Z}$$

La funzione di partizione  $Z$  e' l'oggetto centrale della Meccanica Statistica, il resto del corso sara' essenzialmente centrato sullo studio delle proprieta' di  $Z$  e dei modi per calcolarla. Osserviamo innanzi tutto che  $Z$  e' una funzione delle variabili  $\{T, V, N\}$

$$Z = Z(T, V, N)$$

Infatti  $V$  e  $N$  (oltre all'identita' delle particelle),definiscono il sistema dal punto di vista microscopico e i suoi autovalori

$$E_i = E_i(V, N)$$

(pensiamo al problema di  $N$  particelle nella scatola).  $T$  compare attraverso il fattore di Boltzmann, mentre l'energia e' scomparsa come variabile fondamentale. Questo e' in accordo con il fatto che la distribuzione di Boltzmann descrive un sistema termodinamico dove le variabili indipendenti sono  $\{T, V, N\}$ . Faremo vedere che nota la  $Z$  in funzione di queste variabili, tutte le altre variabili termodinamiche risultano completamente determinate. Ricordiamo ancora che per un sistema a  $c$  componenti (specie chimiche indipendenti) con  $N$  intenderemo l'ennupla (o il vettore)  $N_1, N_2, \dots, N_c$ .

Per prima cosa consideriamo l'Energia. Indichiamo con  $E$  l'energia del sistema microscopico (meccanica) e con  $U$  quella termodinamica del sistema visto come macroscopico. (In seguito useremo solo  $E$  indifferentemente). Il Primo Principio identifica queste due energie per il sistema isolato  $E = U$ . Se il sistema non e' isolato (ad esempio nel nostro caso, sistema isoterma), l'energia termodinamica  $U$  e' perfettamente definita all'equilibrio, ma la sua energia microscopica non e' ben definita, perche' scambia continuamente energia con l'ambiente, e quindi fluttua molto rapidamente. In realta' quindi e' il suo valore medio, che e' precisamente definito, che corrisponde in questo caso all'energia termodinamica. In generale, come gia' accennato, l'energia, come tutte le variabili termodinamiche, sono dei valori medi sulle variabili microscopiche corrispondenti. Come vedremo per un sistema macroscopico le fluttuazioni sono estremamente piccole. Le variabili estensive sono proporzionali al numero  $N$  di particelle. Si mostra che le fluttuazioni sono invece proporzionali a  $\sqrt{N}$ , quindi ad esempio per  $E$  avremo

$$E \sim N \quad \Delta E \sim \sqrt{N} \quad \frac{\Delta E}{E} \simeq \frac{\sqrt{N}}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}}$$

Per  $N$  dell'ordine del numero di Avogadro, e' quindi

$$\frac{\Delta E}{E} \simeq 10^{-11}$$

assolutamente trascurabile dal punto di vista macroscopico.

E' il fatto che le fluttuazioni siano insignificanti su scala macroscopica che rende tutte le variabili macroscopiche ben definite sugli stati di equilibrio.

In definitiva identifichiamo

$$U = \bar{E} = \sum_i E_i P_i$$

D'ora in avanti indicheremo con la stessa lettera la grandezza fisica microscopica e il suo valore termodinamico, ad es.  $E$  ed  $\bar{E}$ .

Quindi

$$E = \frac{\sum_i E_i e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}}$$

e da

$$E_i e^{-\beta E_i} = -\frac{\partial}{\partial \beta} e^{-\beta E_i} \quad \sum_i E_i e^{-\beta E_i} = -\frac{\partial Z}{\partial \beta}$$

si ottiene subito

$$E = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log Z$$

o anche

$$E = -k \frac{\partial}{\partial \frac{1}{T}} \log Z$$

Se ora confrontiamo con l'equazione di Gibbs-Helmoltz

$$E = \frac{\partial A}{\partial \frac{1}{T}} = -k \frac{\partial}{\partial \frac{1}{T}} \log Z$$

integrando rispetto alla variabile  $\frac{1}{T}$  si ottiene la relazione

$$\frac{A}{T} = -k \log Z + \phi(V, N)$$

dove  $\phi(V, N)$  e' una costante di integrazione (che dipende dalle variabili rimanenti  $V$  e  $N$ ). Di fatto vedremo che  $\phi$  non puo' dipendere da  $V$ , e che dipende linearmente dagli  $N_i$  (deve essere estensivo), quindi

$$\phi(V, N) = \phi(N_1) + \dots + \phi(N_c)$$

e che i valori dei  $\phi(N_i)$  dipendono dalla scelta arbitraria per lo zero di entropia del sistema. Dal Secondo Principio l'Entropia, come l'Energia, e' definita a meno di una costante additiva.

Osserviamo come un cambiamento nello zero di Entropia  $S_0$  contribuisca un termine additivo a  $A/T$ :

$$S \rightarrow S' = S + S_0 \quad \Rightarrow \quad \frac{A}{T} = \frac{E}{T} - S \rightarrow \frac{A'}{T} = \frac{A}{T} - S_0$$

da cui possiamo identificare il contributo  $\phi(N) = -S_0$ . Anche per l'Energia un cambiamento dello zero non ha alcuna conseguenza fisica. Se di nuovo spostiamo lo zero di  $E$

$$\begin{aligned} E \rightarrow E' = E + E_0 &\quad \Rightarrow \quad E_i \rightarrow E'_i = E_i + E_0 \\ e^{-\beta E_i} \rightarrow e^{-\beta E'_i} = e^{-\beta E_i} e^{-\beta E_0} &\quad \Rightarrow \quad Z \rightarrow Z' = e^{-\beta E_0} Z \\ P'_i = e^{-\beta E'_i} / Z' = P_i &\quad \Rightarrow \quad \bar{E}' = \sum_i P'_i E'_i = \bar{E} + E_0 \end{aligned}$$

e tutte le energie macroscopiche che dipendono da  $E$ , ad esempio  $A$ , sono scalate della stessa quantità

$$A \rightarrow A' = E' - TS = A + E_0$$

Esamineremo in dettaglio più avanti lo zero dell'entropia, che è legato al Terzo Principio. I valori dei  $\phi(N_i)$  possono quindi essere scelti arbitrariamente, e la scelta convenzionale è porre  $\phi(N_i) = 0$ , che corrisponderà a porre  $S = 0$  a  $T = 0$  per qualunque sistema. Con questa scelta otteniamo l'equazione fondamentale

$$A = -kT \log Z$$

che fornisce il legame tra la funzione di partizione e tutte le proprietà termodinamiche del sistema. Osserviamo che

$$Z = Z(T, V, N) \quad \Rightarrow \quad A = A(T, V, N)$$

quindi  $A$  risulta espressa in termini delle sue variabili naturali, e possiamo esprimere

$$\begin{aligned} P &= -\frac{\partial A}{\partial V} = kT \frac{\partial \log Z}{\partial V} \\ S &= -\frac{\partial A}{\partial T} = k \log Z - kT \frac{\partial}{\partial T} \log Z \end{aligned}$$

$$\mu_i = \frac{\partial A}{\partial N_i} = -kT \frac{\partial \log Z}{\partial N_i}$$

$$C_v = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V,N}$$

etc. Abbiamo già ricavato separatamente l'espressione per  $E$  a partire da  $Z$ , osserviamo solo che la stessa espressione si ritrova adoperando la Gibbs-Helmoltz a partire dall'espressione per  $A$ . Ancora, se si ha già a disposizione  $E$  e  $A$ , si può anche ricavare l'entropia da

$$S = \frac{E - A}{T}$$

che di nuovo (verificare) fornisce la stessa espressione se si sostituiscono a  $A$  e  $E$  le loro espressioni tramite  $Z$ .

Quindi il calcolo di  $Z$  è il problema centrale della MS di equilibrio.

Osserviamo da ultimo che partendo dal sistema microscopico in Meccanica Statistica la variabile più comoda è il numero di molecole  $N$  (per ogni specie), non il numero di moli  $n$  abitualmente usato per il sistema macroscopico. Ovviamente è

$$N = n N_A, \quad \frac{\partial}{\partial n} = N_A \frac{\partial}{\partial N}$$

e così avremo le densità di numero  $\rho = N/V$  al posto delle concentrazioni molari  $C = n/V$

$$\rho_i = N_A C_i$$

e ad esempio per i potenziali chimici (molecolari)

$$\mu_i^n = \frac{\partial A}{\partial n_i} = N_A \mu_i^N = \frac{\partial A}{\partial N}$$

## 5 Fluttuazioni

Riprendiamo in esame le fluttuazioni dell'energia. L'ampiezza delle fluttuazioni di una variabile statistica  $X$  attorno al valor medio sono caratterizzate dalla varianza  $\sigma^2(X)$ , che è la radice quadrata dello scarto quadratico medio, cioè la media delle deviazioni di  $X$  dal suo valor medio  $\langle X \rangle$ . Cioè

$$\sigma(X) = \sqrt{\sigma^2(X)}$$



$$\sigma^2(X) = \langle (X - \langle X \rangle)^2 \rangle = \langle X^2 - 2X\langle X \rangle + \langle X \rangle^2 \rangle = \langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2$$

Nel caso dell'energia, consideriamo l'espressione per  $C_v$ , che come  $E$  e' una grandezza estensiva  $E \sim N$ ,  $C_v \sim N$ .

$$C_v = \frac{\partial E}{\partial T} = -\frac{1}{kT^2} \frac{\partial E}{\partial \beta} = -\frac{1}{kT^2} \frac{\partial}{\partial \beta} \frac{\sum_i E_i e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}} =$$

$$\frac{1}{kT^2} \frac{\sum_i E_i^2 e^{-\beta E_i} \sum_i e^{-\beta E_i} - (\sum_i E_i e^{-\beta E_i})^2}{(\sum_i e^{-\beta E_i})^2} = \frac{1}{kT^2} (\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2)$$

Quindi

$$\sigma^2(E) = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = kT^2 C_v$$

e

$$\frac{\sigma(E)}{E} = T \sqrt{kC_v} \simeq \frac{\sqrt{N}}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}}$$

come gia' visto.

## 6 Insiemi statistici e funzioni di partizione

### 6.1 La funzione di partizione microcanonica

Come si e' visto la funzione di partizione si puo' ottenere come somma sui livelli energetici  $E_i$  anziche' sugli stati  $\Psi_i$  del sistema, includendo le rispettive degenerazioni  $\Omega(E_i)$

$$Z = \sum_i e^{-\beta E_i} = \sum_{E_i} \Omega(E_i) e^{-\beta E_i}$$

Per un sistema macroscopico, il numero degli stati e' esponenzialmente grande, e i livelli energetici sono cosi' fitti che si possono approssimare con un continuo. Sia  $N(E)$  il numero di stati compresi tra il livello fondamentale  $E_0$  ed  $E$ , e la densita' degli stati  $W(E)$  definita da

$$W(E) = \frac{dN}{dE}$$

quindi  $W(E)dE$  fornisce il numero di stati compresi nell'intervallo  $[E, E + dE]$ . Osserviamo che  $N$  e  $W$  sono determinati esclusivamente dagli stati

quantistici del sistema, in particolare dagli autovalori  $E_i(V, N)$ , e quindi dal volume  $V$  e dal numero di particelle  $N$ , e' quindi

$$W = W(E, V, N)$$

Potremo quindi scrivere in generale

$$N(E') = \sum_{E_i=E_0}^{E'} \Omega(E_i) = \int_{E_0}^{E'} W(E) dE, \quad \Omega(E_i) \rightarrow W(E) dE$$

cioe' approssimare le somme finite con i corrispondenti integrali. Quindi

$$Z = \sum_i e^{-\beta E_i} = \int W(E) e^{-\beta E} dE$$

Osserviamo la relazione tra  $Z(T, V, N)$  e  $W(E, V, N)$ .  $Z$  si ottiene a partire da  $W$  moltiplicandola per il fattore  $e^{-E/kT}$  e integrando su  $E$ . In tal modo la dipendenza da  $E$  sparisce e viene sostituita dalla dipendenza da  $T$ , che compare nell'esponenziale. Si e' effettuato un cambio di variabili da  $E$  a  $T$ . Una trasformazione del tipo

$$g(y) = \int_0^{\infty} f(x) e^{xy} dx$$

e' nota come trasformata di Laplace, e' molto simile alla trasformata di Fourier solo che in quest'ultima l'esponenziale include un fattore immaginario  $i$ . Analogamente, sotto le condizioni in cui esiste (che al solito supponiamo verificate) e' biunivoca, cioe' le 2 funzioni  $f(x)$  e  $g(y)$  contengono la stessa informazione, si possono ottenere l'una dall'altra.

La densita' di probabilita' di trovare il sistema con energia  $E$  si scrive adesso, in termini della densita' degli stati  $W(E)$  come

$$P(E) = \frac{W(E) e^{-\beta E}}{Z}$$

e, poiche' le fluttuazioni di energia rispetto al valor medio  $\bar{E}$  sono trascurabili, deve avere un picco strettissimo attorno a  $\bar{E}$  (figura 10). Quindi lo stesso deve valere per l'integrando  $W(E) e^{-\beta E}$  nella trasformata di Laplace. Ora, nel caso di un integrando che presenti un picco strettissimo attorno a un valor medio, con una larghezza caratteristica (larghezza a meta' altezza)  $\delta E$ , e quindi sia completamente trascurabile per valori di  $E$  diversi

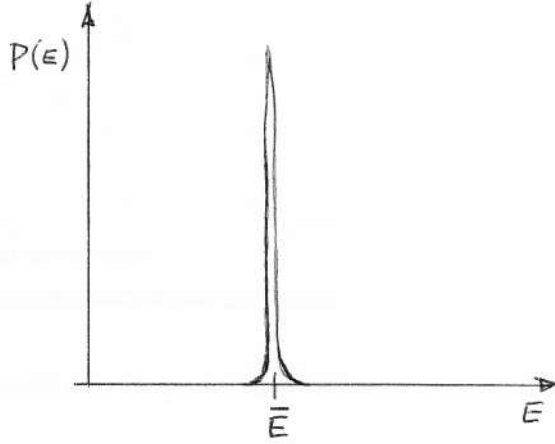


Figure 10: Densita' di probabilita' in funzione di E

da  $\bar{E}$  per piu' di qualche  $\delta E$ , il valore dell'integrale e' praticamente uguale a quello dell'integrando al suo massimo, cioe' per  $E = \bar{E}$ , moltiplicato per una larghezza  $\Delta E$  dell'ordine di  $\delta E$ , come si puo' verificare assumendo una qualche forma caratteristica, ad esempio una gaussiana. Come vedremo il valore preciso di  $\Delta E$ , che e' dell'ordine delle fluttuazioni di  $E$ , sara' del tutto irrilevante.

In definitiva possiamo scrivere per l'integrale

$$Z = \int W(E)e^{-\beta E} dE \simeq W(\bar{E}) e^{-\beta \bar{E}} \Delta E = e^{-\beta \bar{E}} \Omega(\bar{E})$$

Da qui possiamo esprimere l'entropia

$$S = \frac{U - A}{T} = \frac{\bar{E} + kT \log Z}{T} = k \log W(E) \Delta E = k \log \Omega(E)$$

che e' la celebre formula di Boltzmann per l'entropia

$$S = k \log \Omega$$

Osserviamo il cambio di variabili indipendenti in  $S$ . Da  $S = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{V,N}$  e  $A$  ottenuta dalla funzione di partizione canonica  $Z(T, V, N)$  anche  $S =$

$S(T, V, N)$ . Nella formula di Boltzmann invece  $\Omega = \Omega(E, V, N)$  e  $S = S(E, V, N)$ . In questo caso  $S$  e' espressa in termini delle sue variabili fondamentali  $(E, V, N)$ , e quindi ogni altra variabile termodinamica e' ottenibile dalle derivate di  $S$  rispetto alle variabili fondamentali

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V, N_i} \quad \frac{P}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{V, N_i} \quad \frac{-\mu_i}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial N_i} \right)_{V, N_j}$$

Percio' la specifica di  $S(E, V, N)$  costituisce una descrizione termodinamica completa del sistema, alternativa a quella di  $A(T, V, N)$ . Allo stesso modo dal punto di vista microscopico della meccanica statistica la  $\Omega(E, V, N)$  contiene l'informazione completa sugli stati di equilibrio del sistema, e costituisce quindi una funzione di partizione alternativa a  $Z$ . Le variabili  $(E, V, N)$  sono quelle appropriate a un sistema isolato, che in MS e' detto insieme microcanonico, e  $\Omega$  funzione di partizione microcanonica.

Nel caso microcanonico, partendo da  $S(E, V, N)$  si ricava  $T = T(E, V, N)$ , invertendo questa relazione si ottiene  $E = E(T, V, N)$  e infine  $A(T, V, N) = E - TS$ . Nel caso canonico, procedendo a ritroso, si puo' ritornare a  $S(E, V, N)$ . Quindi come  $S(E, V, N)$  e  $A(T, V, N)$  contengono la stessa informazione, cosi' e' vero per  $\Omega(E, V, N)$  e  $Z(T, V, N)$ , anche se in linea di principio cambia il significato delle variabili estensive. Nell'insieme microcanonico la  $E$  e' ben definita, mentre in quello canonico  $E$  fluttua, ma e' ben definito il valore medio  $\bar{E} = U$ . Poiche' le fluttuazioni sono trascurabili dal punto di vista termodinamico c'e' completa equivalenza, e la scelta di lavorare con  $\Omega$  o  $Z$  (ovvero con  $S$  o  $A$ ) dipende unicamente dalla convenienza. Generalmente il calcolo di  $\Omega$  porta a un problema combinatorio, "contare gli stati", che e' meno agevole del calcolo di  $Z$  per sistemi complicati. Per questo l'insieme canonico e' di gran lunga quello piu' adoperato. Dal punto di vista fondamentale pero' la connessione tra la descrizione meccanica e quella statistica si formula nel modo piu' diretto nell'insieme microcanonico, e porta alla formula di Boltzmann per l'entropia. Noi abbiamo saltato questa strada, postulando direttamente la distribuzione di Boltzmann nell'insieme canonico.

Note

- Adoperando la densita' degli stati  $W(E)$  e'

$$S(N, V, E) = k(\log W(E) + \log \Delta E) \simeq k \log W(E)$$

perche'  $\log \Delta E$  e' completamente trascurabile rispetto a  $\log W$  per un sistema macroscopico, con  $N$  dell'ordine di  $N_A$ . Infatti, poiche'  $S$  e'

estensiva,  $S$  e' proporzionale a  $N$ , e quindi deve essere

$$S = cN \quad \Omega = ae^N$$

quindi  $\Omega$  e' l'esponenziale di un numero dell'ordine di  $N_A$ . Ora se  $N_A$  e' un numero molto grande, che si fa fatica a visualizzare, l'esponenziale di  $N_A$  e' un numero al di la' dell'immaginabile. Quindi

$$\log \Omega = \log W + \log \Delta E \sim \log e^N = N$$

Ma

$$\Delta E \sim \sqrt{N} \quad \log \Delta E \sim \log N$$

E' allora

$$\log W \sim N - \log N$$

e per  $N \sim N_A$

$$\log W \sim 10^{23} - 23 \equiv 10^{23}$$

perche' 23 e' completamente trascurabile. Quindi si puo' scrivere altrettanto bene

$$S = k \log W(E)$$

Osserviamo quindi come  $S$  sia estremamente insensibile a un errore su  $W$  o  $\Omega$ , anche di un fattore  $N_A!$ .

- In generale una quantita'  $A(N)$  che dipenda da  $N$  in modo che sia

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{A(N)}{N} = 0$$

si dice subestensiva, in quanto cresce meno che linearmente con  $N$ . Il limite  $N \rightarrow \infty$  si dice limite termodinamico, dove tutte le grandezze subestensive sono rigorosamente nulle (cosi' ad esempio le fluttuazioni dell'energia) e le variabili termodinamiche hanno valori precisi. Poiche'  $N_A$  e' molto grande, questo vale anche, con errore trascurabile, per i sistemi macroscopici. Naturalmente, al scendere delle dimensioni del sistema, e quindi di  $N$ , le fluttuazioni diventano piu' importanti e le variabili termodinamiche meno ben definite. E' ovvio che non avra' piu' senso parlare della temperatura per un insieme di 10 molecole.

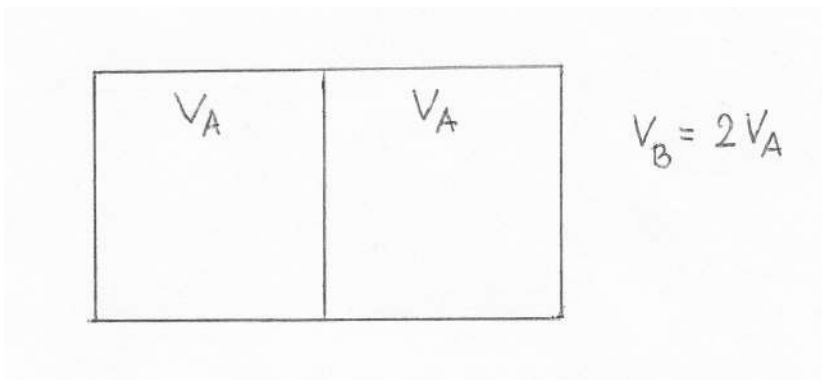


Figure 11: Variazione di entropia per il gas perfetto

- Vediamo un esempio semplicissimo di calcolo di  $\Omega$  e quindi di  $S$ . Consideriamo l'espansione isoterma di un gas perfetto, da un volume  $V_A$  a un volume  $V_B$ , e ricordiamo dalla termodinamica che e'

$$\Delta S = S_B - S_A = nR \log \frac{V_B}{V_A}$$

Vogliamo ritrovare questo risultato calcolando  $\Omega$ . Consideriamo per semplicita' il caso  $V_B = 2V_A$  (figura 11). Supponiamo di avere una molecola inizialmente nel volume  $A$ . Anche se non sappiamo precisamente quanti stati ha a disposizione, diciamo questo numero  $m$ . Si potrebbe pensare ad esempio di suddividere  $V_A$  in cellette microscopiche, ciascuna corrispondente a uno stato. Se ora la molecola si trova in  $V_B$ , avra' a disposizione il doppio di stati,  $2m$ . Aggiungiamo adesso in  $A$  una seconda molecola. Il numero di stati disponibile a 2 molecole (non interagenti, gas perfetto) sara'  $m$  per la prima volte  $m$  per la seconda (ciascuna ha  $m$  possibilita' per la scelta dello stato). Analogamente 2 molecole in  $V_B$  hanno a disposizione  $(2m)^2$  stati, e  $N$  molecole hanno

$$\Omega_A = m^N \quad \Omega_B = (2m)^N = 2^N m^N$$

stati rispettivamente. Da qui si ricava subito

$$S_A = k \log \Omega_A = k \log m^N = Nk \log m$$

e analogamente per  $S_B$ , da cui

$$\Delta S = Nk(\log 2m - \log m) = Nk \log 2 = Nk \log \frac{V_B}{V_A}$$

dove l'ultima uguaglianza e' del tutto generale, e deriva semplicemente dal fatto che il numero di stati di una particella in  $V_A$  e  $V_B$  sta nello stesso rapporto dei rispettivi volumi. Abbiamo cosi' ritrovato il risultato ben noto partendo dalla funzione di partizione microcanonica.

## 6.2 La funzione di partizione grancanonica

Con la stessa logica che porta da  $W(E, V, N)$  a  $Z(T, V, N)$ , si possono definire altre funzioni di partizione, che corrispondono a scambi di variabili coniugate nelle rispettive funzioni termodinamiche. Ha particolare interesse la trasformazione che porta da  $A(T, V, N)$  a  $\Omega(T, V, \mu)$ , che corrisponde allo scambio di  $N$  con  $\mu$  attraverso la corrispondente trasformazione di Legendre su  $A$ , e che descrive un sistema aperto  $(T, V, \mu)$ , dove il numero di particelle non e' fisso, ma puo' scambiare con l'ambiente, ed e' fissato invece il potenziale chimico  $\mu$  del sistema. In tal caso il numero di particelle  $N$  fluttuera' attorno al valore medio  $\bar{N}$ , con fluttuazioni dell'ordine di

$$\Delta N \sim \sqrt{N} \quad \frac{\Delta N}{N} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}$$

e quindi insignificanti da un punto di vista macroscopico. Quindi identifichiamo naturalmente il valor medio microscopico con il valore di  $N$  macroscopico, perfettamente ben definito

$$\bar{N} \equiv N$$

Definiamo quindi una nuova funzione di partizione detta funzione di partizione grancanonica (cosi' come l'insieme statistico corrispondente al sistema aperto) come segue

$$\Xi(T, V, \mu) = \sum_N e^{\beta N \mu} Z(T, V, N) = \int e^{\beta N \mu} Z(N, V, T) dN$$

da cui ricaviamo la connessione tra funzione di partizione  $\Xi$  e potenziale termodinamico  $\Omega$

$$\Omega = -kT \log \Xi = -PV$$

allo stesso modo. Infatti

$$P(N) = \frac{e^{\beta N \mu} Z(T, V, N)}{\Xi}$$

rappresenta la probabilita' che il sistema a  $(T, V, \mu)$  abbia esattamente  $N$  particelle, e quindi l'integrando  $e^{\beta N \mu} Z(N, V, T)$  ha un picco strettissimo attorno al valor medio  $\bar{N}$ .

E' allora

$$\int e^{\beta N \mu} Z(N, V, T) dN \simeq e^{\beta \bar{N} \mu} Z(T, V, \bar{N}) \Delta N$$

da cui, ignorando  $\Delta N$ , che e' subestensivo,

$$-kT \log \Xi = -kT \log(e^{\beta \bar{N} \mu} Z(T, V, \bar{N})) = -\mu \bar{N} + A = \Omega(T, V, \mu)$$

Possiamo quindi anche riscrivere

$$PV = kT \log \Xi \quad P = \frac{kT}{V} \log \Xi$$

Osservazioni

- Le variabili indipendenti per  $\Xi$ , e quindi per  $P$ , sono  $(T, V, \mu)$ . Poiche'  $P$  e' intensiva, tuttavia non puo' dipendere da  $V$ , ed e'

$$P = P(T, \mu)$$

come gia' visto da Gibbs-Duhem.

- Per lo stesso motivo  $\frac{kT}{V} \log \Xi$  non puo' dipendere da  $V$ , e quindi  $\log \Xi$  deve contenere un fattore lineare in  $V$ , che cancelli esattamente quello a denominatore
- Di nuovo  $\Omega$ , e quindi  $P$  sono espressi in termini di variabili naturali. Come si e' visto

$$\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\mu_i} = s \quad \left( \frac{\partial P}{\partial \mu_i} \right)_{T, \mu_j} = \rho_i$$

e

$$S = sV \quad N_i = \rho_i V \quad E = eV \quad e = Ts - P + \sum_i \mu_i \rho_i$$

- Osserviamo di nuovo che la conoscenza di  $\Xi$  e' completamente equivalente a quella di  $Z$ , con le stesse osservazioni fatte a proposito della relazione tra  $Z$  e  $W$ . La scelta di lavorare nell'insieme grancanonico e' di nuovo una pura questione di convenienza. Come si vedra' piu' avanti, il calcolo quantistico esatto della funzione di partizione per un gas ideale e' piu' semplice nel caso grancanonico che canonico, ed e' quindi in questo ambito che l'uso della  $\Xi$  risulta piu' conveniente.



### 6.3 Riassunto della struttura formale

- Dal punto di vista termodinamico, la funzione fondamentale e' l'entropia espressa in termini delle variabili naturali (E,V,N) (tutte estensive

$$S(E, V, N) = \frac{1}{T}E + \frac{P}{T}V + \frac{-\mu}{T}N$$

e le coppie di variabili coniugate sono

$$\left(\frac{1}{T}, E\right) \quad \left(\frac{P}{T}, V\right) \quad \left(\frac{-\mu}{T}, N\right)$$

- La relazione fondamentale con le proprieta' del sistema microscopico (Meccanica Statistica) e' l'equazione di Boltzmann

$$S(E, V, N) = k \log W(E, V, N)$$

- Dal punto di vista termodinamico si possono scambiare le variabili coniugate attraverso una trasformazione di Legendre, ottenendo funzioni termodinamiche espresse attraverso le nuove variabili naturali
- $E \leftrightarrow \frac{1}{T}$

$$S(E, V, N) \rightarrow S - \frac{1}{T}E = -\frac{A}{T} \quad A = A(T, V, N)$$

- A una trasformazione di Legendre sulle funzioni termodinamiche corrisponde una trasformazione di Laplace sulle corrispondenti funzioni di partizione

$$X \leftrightarrow Y$$

$$f(X) \rightarrow g(Y) = \int f(X) e^{-\frac{1}{k}XY} dX$$

Così' nel caso  $E \leftrightarrow \frac{1}{T}$  e'

$$W(E, V, N) \rightarrow Z(T, V, N) = \int W(E, V, N) e^{-\frac{E}{kT}}$$

e

$$-\frac{A}{T} = k \log Z$$

- Analogamente per  $N \leftrightarrow \frac{-\mu}{T}$  e'

$$-\frac{A}{T} - N \frac{-\mu}{T} = -\frac{A + N\mu}{T} = -\frac{\Omega}{T}$$

$$Z(T, V, N) \rightarrow \Xi(T, V, \mu) = \int Z(T, V, N) e^{\frac{N\mu}{kT}} dN$$

e

$$-\frac{\Omega}{T} = k \log \Xi$$

- In definitiva e'

variabili indipendenti	sistema	funzione di partizione	funzione termodinamica	
$(E, V, N)$	isolato	$\Omega(E, V, N)$	$S = k \log \Omega$	$\Omega = e^{\frac{S}{k}}$
$(T, V, N)$	isoterma	$Z(T, V, N)$	$A = -kT \log Z$	$Z = e^{-\frac{A}{kT}}$
$(T, V, \mu)$	aperto	$\Xi(T, V, \mu)$	$\Omega = -kT \log \Xi$	$\Xi = e^{-\frac{\Omega}{kT}}$
			$P = \frac{kT}{V} \log \Xi$	$\Xi = e^{\frac{PV}{kT}}$

## 7 Il Sistema non Interagente (Gas Ideale)

Se l'hamiltoniano del sistema e' separabile, cioe' somma di due operatori che agiscono su gradi di liberta', ovvero variabili diverse

$$H(1, 2) = H_1(1) + H_2(2)$$

allora come ben noto una base di autovettori di  $H$  e' data dall'insieme di tutti i prodotti di un autovettore di  $H_1$  per un autovettore di  $H_2$

$$H_1\Psi_{1i}(1) = E_{1i}\Psi_{1i}(1) \quad H_2\Psi_{2j}(2) = E_{2j}\Psi_{2j}(2) \quad \Rightarrow$$

$$H\Psi_{ij} = E_{ij}\Psi_{ij} \quad \Psi_{ij}(1, 2) = \Psi_{1i}(1)\Psi_{2j}(2) \quad E_{ij} = E_{1i} + E_{2j}$$

Se allora consideriamo la funzione di partizione e'

$$Z = \sum_{ij} e^{-\beta E_{ij}} = \sum_{ij} e^{-\beta E_{1i}} e^{-\beta E_{2j}} = \sum_i e^{-\beta E_{1i}} \sum_j e^{-\beta E_{2j}} = Z_1 Z_2$$

dove  $Z_1$  e  $Z_2$  sono le due funzioni di partizione relative ai due sottosistemi 1 e 2. Ancora

$$A = -kT \log Z = -kT \log(Z_1 Z_2) = -kT \log Z_1 - kT \log Z_2 = A_1 + A_2$$

Abbiamo quindi il risultato importantissimo

Se l'hamiltoniano e' separabile (cioe' descrive due sottosistemi non interagenti), la funzione di partizione e' il prodotto delle funzioni di partizione relative ai due sottosistemi, e le grandezze termodinamiche sono additive sui due sottosistemi

$$Z = Z_1 Z_2 \quad A = A_1 + A_2$$

Questo si generalizza immediatamente a un sistema di  $N$  particelle non interagenti

$$H(1, 2, \dots, N) = h(1) + h(2) + \dots + h(N)$$

Se

$$h\varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i$$

allora

$$\Psi_I = \varphi_{i_1} \cdots \varphi_{i_N} \quad E_I = \varepsilon_{i_1} + \dots + \varepsilon_{i_N}$$

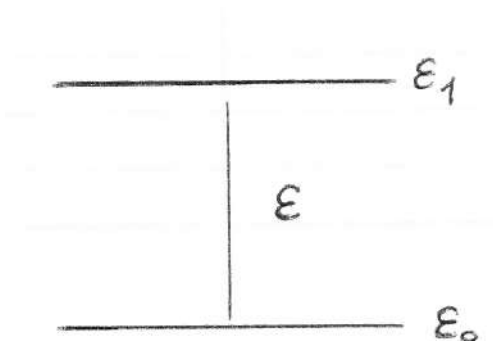


Figure 12: Sistema a due livelli

$$Z = \sum_I e^{-\beta E_I} = z^N \quad z = \sum_i e^{-\beta \varepsilon_i}$$

dove  $z$  e' la funzione di partizione per una singola particella.  
 Nel caso di piu' componenti  $N_1, N_2, \dots, N_c$

$$Z = z_1^{N_1} z_2^{N_2} \dots z_c^{N_c}$$

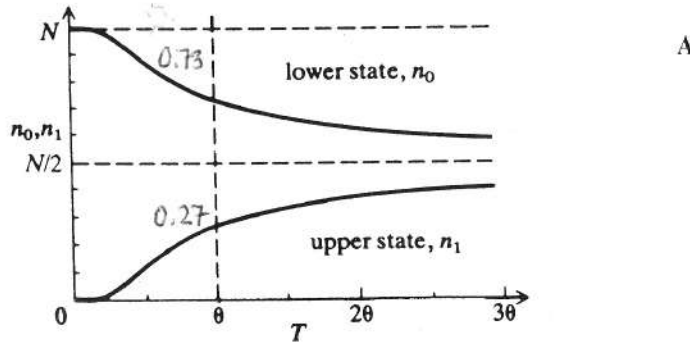
Osserviamo che ha senso parlare di funzione di partizione per una singola particella solo nel caso di particelle non interagenti. D'altra parte le particelle possono anche essere composte, come ad es. una molecola. Infine fare attenzione a non confondere la funzione di partizione di una particella con la funzione di partizione globale del sistema.

## 8 Sistema a 2 livelli

Se il sistema ha un numero finito di livelli (che per semplicita' supponiamo non degeneri) la funzione di partizione e' data dalla somma finita

$$z = e^{-\beta \varepsilon_0} + e^{-\beta \varepsilon_1} + \dots + e^{-\beta \varepsilon_n}$$

Consideriamo il caso piu' semplice di due soli livelli  $\varepsilon_0, \varepsilon_1$ , con separazione  $\varepsilon = \varepsilon_1 - \varepsilon_0$  (figura 12). Un sistema tipico ben descritto da questo modello e' un sistema di spin 1/2. E'



**Fig. 3.1** Occupation numbers for the two states of a spin- $\frac{1}{2}$  solid in thermal equilibrium at temperature  $T$ . The characteristic temperature  $\theta$  depends only on the energy difference between the two states. The particles are all in the lower state when  $T \ll \theta$ , but the occupation of the two states becomes equal when  $T \gg \theta$ .

Figure 13: andamento dell'occupazione dei livelli con la temperatura

$$z = e^{-\beta\varepsilon_0} + e^{-\beta\varepsilon_1} = e^{-\beta\varepsilon_0}(1 + e^{-\beta\varepsilon}) = z_0 z_{th}$$

dove il primo fattore  $z_0 = e^{-\beta\varepsilon_0}$ , detto termine di punto zero, dipende solo dall'energia dello stato fondamentale, e il secondo  $z_{th} = 1 + e^{-\beta\varepsilon}$ , detto fattore termico, dipende solo dalla separazione  $\varepsilon$  tra i due livelli.

All'equilibrio per  $N$  particelle e'

$$n_0 = N \frac{1}{1 + e^{-\beta\varepsilon}} \quad n_1 = N \frac{e^{-\beta\varepsilon}}{1 + e^{-\beta\varepsilon}}$$

dove  $n_0$  e  $n_1$  sono il numero di particelle nei livelli  $\varepsilon_0$  e  $\varepsilon_1$  (figura 13).

Tutta la dipendenza da  $T$  delle variabili termodinamiche sta nel fattore  $(1 + e^{-\beta\varepsilon})$ , cioè tutte le proprietà termiche del sistema dipendono solo da  $z_{th}$ .

Definiamo anche la temperatura caratteristica del sistema

$$\theta = \frac{\varepsilon}{k}$$

allora

$$e^{-\varepsilon/kT} = e^{-\theta/T}$$

$\theta$  e' una proprieta' del sistema, dipende solo dalla separazione energetica  $\varepsilon$  tra i due livelli (anzi non e' altro che  $\varepsilon$  espressa in unita' di temperatura), e dipende dalle variabili esterne, come  $V$ , o per il sistema di spin, dal campo magnetico esterno  $B$  applicato: la temperatura  $T$  sara' alta o bassa in relazione a  $\theta$ . Per  $T \ll \theta$  il sistema (tutti gli spin) e' congelato nello stato fondamentale, per  $T \gg \theta$  si ha distribuzione uniforme tra i livelli.  $T \simeq \theta$  e' la temperatura di transizione, attorno alla quale si ha il passaggio da un regime all'altro, le proprieta' termodinamiche mostrano forti variazioni (figure 13 14 15 16). Osserviamo

$$\begin{array}{ll} \text{Per } T \rightarrow 0 & e^{-\theta/T} \rightarrow 0 \\ \text{Per } T \rightarrow \infty & e^{-\theta/T} \rightarrow 1 - \theta/T + \theta^2/2T^2 + \dots \end{array}$$

Riassumendo

1.  $n_0, n_1$  e tutte le grandezze termodinamiche dipendono solo da  $z_{th}$  (del resto lo zero di energia e' arbitrario).
2. Tutte le proprieta' termodinamiche sono funzioni solo del rapporto  $\frac{T}{\theta}$ , rapporto tra due "scale" di energia, una determinata dalla spaziatura dei livelli energetici, l'altra dall'agitazione termica. Il concetto di temperatura caratteristica ha una validita' generale, e' una misura della spaziatura dei livelli del sistema considerato e fissa la scala di temperature in cui avvengono le transizioni termiche piu' importanti.
3. A bassa temperatura,  $T \ll \theta$  tutte le particelle sono "congelate" nello stato fondamentale, nessuna nello stato eccitato

$$T \ll \theta \quad \rightarrow \quad n_0 \simeq N \quad n_1 \simeq 0$$

4. Ad alta temperatura  $T \gg \theta$  la distribuzione delle particelle tra i due livelli energetici e' uniforme, al differenza di energia e' diventata irrilevante

$$T \gg \theta \quad \rightarrow \quad n_0 \simeq n_1 = N/2$$

Vediamo le altre grandezze termodinamiche

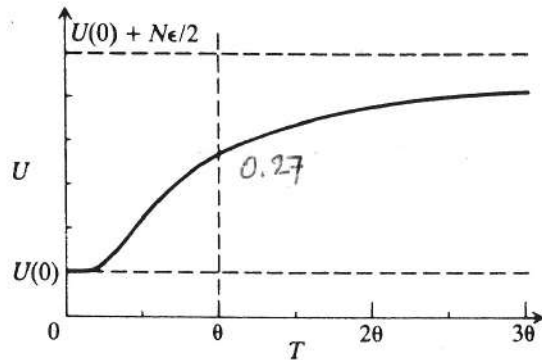


Fig. 3.2 The variation of internal energy with temperature for a spin- $\frac{1}{2}$  solid.  $U(0)$  is the zero-point energy.

Figure 14: Variazione dell'Energia interna

- Energia interna

E'

$$E = n_0\varepsilon_0 + n_1\varepsilon_1 = N\varepsilon_0 + n_1\varepsilon = E_0 + n_1\varepsilon = E_0 + N\varepsilon \frac{e^{-\theta/T}}{1 + e^{-\theta/T}}$$

dove  $E_0$  e' l'energia di punto 0 e  $n_1\varepsilon$  e' il contributo termico all'energia interna del sistema. L'andamento in funzione della temperatura e' illustrato in figura 14.

I limiti a basse o alte temperature sono

$$\begin{array}{lll} \text{Per } T \rightarrow 0 & E \rightarrow E_0 & \text{come } e^{-\theta/T} \\ \text{Per } T \rightarrow \infty & E \rightarrow E_0 + N\varepsilon/2 & \text{come } (1 - \theta/2T) \end{array}$$

quindi esponenzialmente a basse temperature e come  $T^{-1}$  alle alte  $T$ . Si ha la transizione per  $T$  attorno a  $\theta$ . Osserviamo che gli stessi risultati si ottengono a partire da  $E = -\partial/\partial\beta N \log z$ .

- Calore molare a volume costante

E'

$$C_V = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = N\varepsilon \frac{\theta/T^2 e^{-\theta/T} (1 + e^{-\theta/T}) - e^{-\theta/T} (\theta/T^2 e^{-\theta/T})}{(1 + e^{-\theta/T})^2} =$$

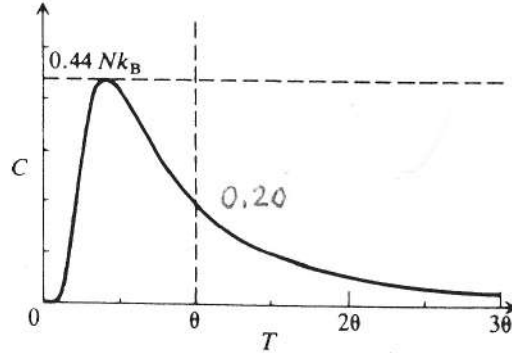


Fig. 3.3 The variation of heat capacity with temperature for a spin- $\frac{1}{2}$  solid, showing the peak of the Schottky anomaly (see section 3.1.2).

Figure 15: Variazione della capacita' termica  $C_V$

$$N\varepsilon\theta/T^2 \frac{e^{-\theta/T}}{(1 + e^{-\theta/T})^2} = Nk\left(\frac{\theta}{T}\right)^2 \frac{e^{-\theta/T}}{(1 + e^{-\theta/T})^2}$$

Quindi per basse e alte  $T$   $C_V$  si comporta come (figura 15)

$$\begin{array}{llll} \text{Per } T \rightarrow 0 & C_V \rightarrow 0 & \text{come} & e^{-\theta/T} \\ \text{Per } T \rightarrow \infty & C_V \rightarrow 0 & \text{come} & (1/T^2) \end{array}$$

Quindi  $C_V$  si annulla esponenzialmente alle basse temperature, e come  $T^{-2}$  alle alte temperature. Per  $T$  vicina a zero tutte le particelle si trovano nello stato fondamentale, e l'eccitazione e' molto rara, per cui il sistema non assorbe energia, e  $C_V \simeq 0$ ; per  $T$  sufficientemente alte i due livelli hanno popolazione uguale, e di nuovo il sistema non puo' assorbire energia all'aumentare di  $T$ . Per temperature intermedie presenta invece un picco importante, con un massimo dell'ordine di  $Nk = nR$ , che e' l'unita' naturale per  $C_V$ , a una temperatura poco inferiore a  $\theta$

- Energia libera e Entropia

Possiamo ottenere l'entropia  $S$  da

$$S = k \log \Omega, \quad S = \int_0^T \frac{C_V(T)}{T} dT, \quad S = - \left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)_V$$



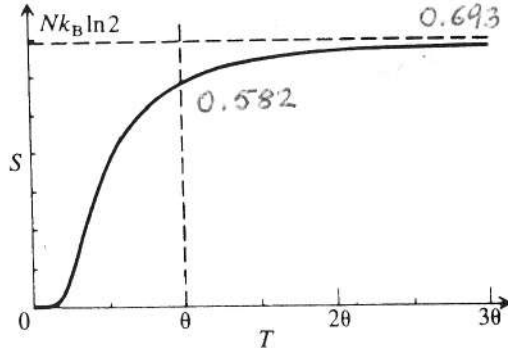


Fig. 3.4 The variation of entropy with temperature for a spin- $\frac{1}{2}$  solid. Note the transition from perfect order ( $S = 0$ ) towards total disorder ( $S = Nk_B \ln 2$ ).

Figure 16: Variazione dell'Entropia

Useremo il primo approccio come esempio piu' avanti, qui partiamo dalla definizione di  $A = -NkT \log z$

$$A = -NkT \left( -\frac{\varepsilon_0}{kT} + \log(1 + e^{-\theta/T}) \right) = N\varepsilon_0 - NkT \log(1 + e^{-\theta/T})$$

$$\begin{aligned} S &= - \left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)_V = Nk \log(1 + e^{-\theta/T}) + NkT \frac{\frac{\theta}{T^2} e^{-\theta/T}}{1 + e^{-\theta/T}} \\ &= Nk \left\{ \log(1 + e^{-\theta/T}) + \frac{\frac{\theta}{T} e^{-\theta/T}}{1 + e^{-\theta/T}} \right\} \end{aligned}$$

Il comportamento di  $S$  con la temperatura e' illustrato in figura 16.

$$\begin{array}{lll} \text{Per } T \rightarrow 0 & S \rightarrow 0 & \text{come } e^{-\theta/T} \\ \text{Per } T \rightarrow \infty & S \rightarrow Nk \log 2 & \text{come } (1/T^2) \end{array}$$

Analogamente a  $C_V$   $S$  si annulla esponenzialmente alle basse temperature (come deve essere per il III principio della TD, vedi piu' avanti), e tende a  $Nk \log 2$  come  $T^{-2}$  alle alte temperature. Per  $T$  vicina a zero tutte le particelle si trovano nello stato fondamentale e la degenerazione dello stato e'  $\Omega = 1$ ,  $S = 0$ , lo stato e' perfettamente ordinato. Per alte temperature lo stato e' completamente disordinato, ogni particella ha due stati a disposizione con uguale probabilita',  $\Omega = 2^N$  e  $S = Nk \log 2$ .

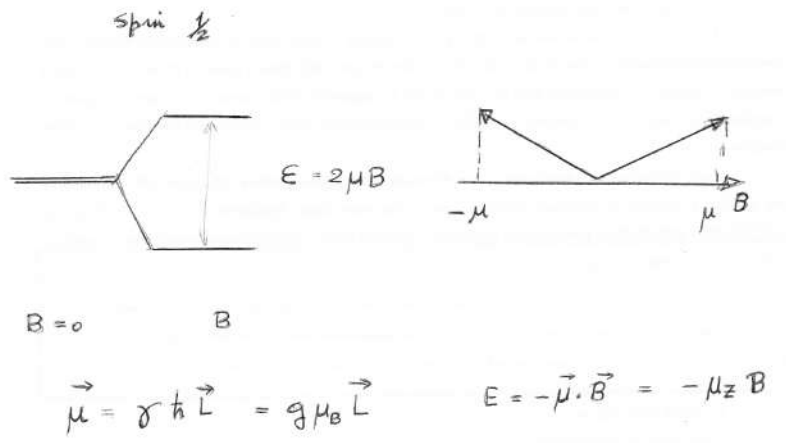


Figure 17: spin 1/2 in campo magnetico esterno

Lo stesso ragionamento, per un sistema di spin  $I > 1/2$  porta al limite ad alte  $T$   $S = Nk \log(2I + 1)$ .

Osserviamo da ultimo che per  $T \gg \theta$  di nuovo non c'è più alcuna attività termica, in quanto le popolazioni dei livelli non cambiano più, l'entropia ha raggiunto il suo valore massimo. Per queste temperature quindi questi gradi di libertà scompaiono, e possono essere tranquillamente ignorati.

In generale tutti i comportamenti visti per  $E, C_V, S$  sono tipici per un qualunque sistema a un numero di livelli finito.

## 8.1 Solidi paramagnetici

La trattazione del sistema a due livelli si applica con buona accuratezza a sistemi di spin in campo magnetico esterno, cioè solidi che presentino spin elettronici o spin nucleari spaiati. Assumiamo per semplicità lo spin 1/2 e ricordiamo che i due livelli  $m_s = +1/2$  e  $m_s = -1/2$ , che sono degeneri in assenza di campo magnetico, si separano in presenza di un campo  $B$  esterno (splitting Zeeman), con energie

$$E = \pm \mu B$$

dove  $\mu$  e' la componente del momento magnetico associato allo spin nella direzione del campo. La separazione energetica e'

$$\varepsilon = 2\mu B \quad \theta = \frac{2\mu B}{k}$$

(figura 17)

Per campi tipici attorno a 1 T (Tesla) la temperatura caratteristica  $\theta$  e' attorno a 1 K per gli spin elettronici, e 1 mK per quelli nucleari. Ricordiamo che il valore del momento magnetico associato a un momento di spin e' proporzionale a  $\frac{e\hbar}{2m}$ , e quindi inversamente proporzionale alla massa. Di qui il valore molto piu' piccolo per gli spin nucleari. Osservazioni generali

1. Osserviamo che le proprieta' termiche dipendono solo dal rapporto  $\frac{B}{T}$ , sono quindi una funzione universale di questo rapporto.
2. Il contributo di spin si aggiunge agli altri contributi dovuti agli altri gradi di liberta' del sistema, ed in molte situazioni (interazioni molto deboli tra gli spin, spin diluiti) e' molto ben descritto dal modello di sistema a 2 (n) livelli.
3. Questo contributo e' importante alle basse temperature, dove tutti gli altri gradi di liberta' sono pressoché congelati, e costituisce quindi la parte piu' importante della capacita' termica a queste T.
4. E' notevole l'andamento di  $C_V$ . In particolare il massimo netto, poco sotto la  $\theta$  caratteristica e' noto come anomalia di Schottky, in quanto a temperature superiori il contributo predominante e' quello vibrazionale, che si annulla a basse T come  $T^3$ . Abbassando ulteriormente la temperatura, in vicinanza della  $\theta$  caratteristica si ha una brusca risalita di  $C_v$ , come  $T^{-2}$ , a valori dell'ordine di  $nR$ , che essendo inattesa ha preso questo nome (figura 18). Questo e' precisamente quello che accade quando, in prossimita' di  $\theta$ , gli spin cominciano a ordinarsi.
5. Nel caso di spin  $I > 1/2$  e quindi  $(2I + 1)$  livelli, la trattazione e' analoga, e cosi' il comportamento fisico. Come visto, in questo caso il limite di  $S$  ad alta  $T$  e'  $S = Nk \log(2I + 1)$ .
6. I sistemi reali di spin possono essere quindi adoperati nel campo delle basse temperature sia come sistema termometrico, sia come sistema criogenico (refrigerante).

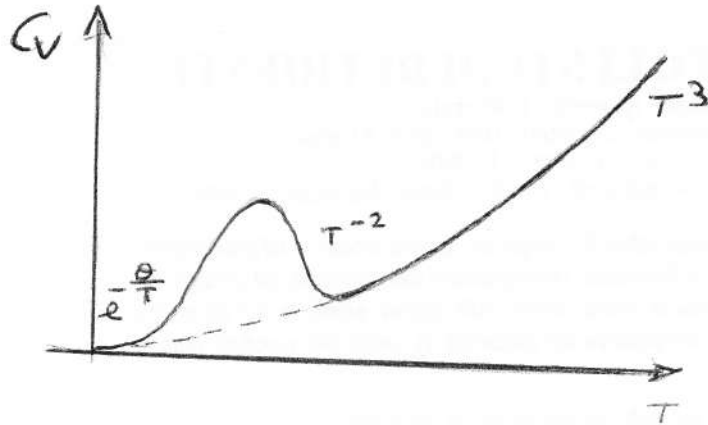


Figure 18: Anomalia di Schottky nel  $C_V$

Qualunque proprieta' abbia il solido in assenza di campo magnetico, in presenza di campo si aggiunge un contributo di spin. Affinche' il modello sia applicabile tutto cio' che e' richiesto e' che gli spin localizzati siano debolmente interagenti. Questa e' una buona approssimazione se gli spin sono sufficientemente distanziati cosicche' il campo  $B$  sentito da ciascuno spin venga pressocche' interamente dal campo esterno piuttosto che dall'influenza dei vicini. Questo significa che la sostanza e' paramagnetica (si ha cioe' allineamento dei momenti magnetici individuali in presenza di campo esterno) piuttosto che ferromagnetica o antiferromagnetica (si ha allineamento spontaneo dei momenti magnetici). In modo equivalente significa che i livelli  $\varepsilon_i$  sono indipendenti dagli  $n_i$ , ma solo da  $B$  esterno. Questa e' una buona approssimazione per la maggior parte dei sistemi di spin nucleare, perche'  $\mu_N$  e' piccolo. Si applica solo a un insieme limitato di sistemi di spin elettronico in particolare a sali paramagnetici diluiti, come il nitrato di cerio e magnesio (CMN), che contiene solo una piccola frazione di spin (ioni  $Ce^{+3}$ ), separati da molto riempimento non magnetico (altri ioni, acqua di cristallizzazione) che funge da spaziatrice.

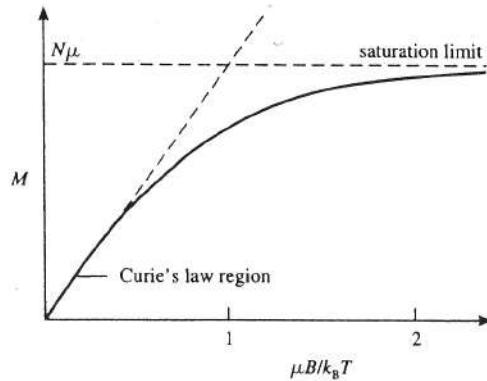


Fig. 3.8 The magnetization of a spin- $\frac{1}{2}$  solid as a (universal) function of  $\mu B/k_B T$ .

Figure 19: Magnetizzazione in campo esterno

### 8.1.1 Magnetizzazione e termometria

Il momento magnetico macroscopico che il sistema sviluppa in campo magnetico esterno e' detto magnetizzazione  $M$ , ed e' dato dal prodotto del momento magnetico di una particella per l'eccesso di particelle orientate verso il campo

$$M = n_0\mu + n_1(-\mu) = N\mu \frac{e^{\mu B/kT} - e^{-\mu B/kT}}{e^{\mu B/kT} + e^{-\mu B/kT}} = N\mu \tanh(\mu B/kT)$$

L'andamento di  $M(T)$  in funzione di  $1/T$  e' mostrato in figura 19. Di nuovo osserviamo

1. A campi  $B$  sufficientemente alti, o a  $T$  sufficientemente basse,  $M$  si satura al valore limite  $N\mu$ , risultato ovvio poiche' tutti gli spin risultano allineati (saturazione).
2. Nel limite debolmente paramagnetico  $\mu B/kT \ll 1$  (bassi  $B$  o temperature alte) la magnetizzazione cresce linearmente con  $B$  o  $1/T$

$$M = N\mu \frac{\mu B}{kT}$$

Quindi in questo limite la suscettivita' magnetica

$$\chi = M/B = \frac{N\mu^2}{kT}$$

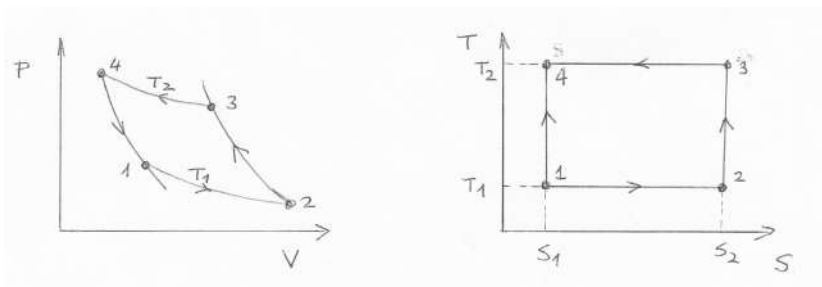


Figure 20: Ciclo termodinamico di isoterme e adiabatiche

e' proporzionale a  $1/T$ . Questa proporzionalita' si dice legge di Curie.

3. Per un solido con  $I > 1/2$  (ad esempio Cu,  $I > 3/2$ ) la forma della curva e' vagamente simile, ma non e' piu' una semplice funzione tanh.

#### 4. Termometria

Nella regione della legge di Curie il sistema paramagnetico puo' funzionare come sistema termometrico (ed e' effettivamente adoperato nel campo delle basse temperature), misurando la magnetizzazione a campo  $B$  fissato. Per un sistema a paramagnetismo elettronico, (come il CMN),  $M$  e' misurato direttamente dalla magnetizzazione totale del solido. Si misura la mutua induttanza tra due avvolgimenti attorno al campione, che da' un valore costante (che puo' essere sottratto) e una componente proporzionale a  $1/T$ . Questo si puo' usare come termometro da  $\simeq 10\text{K}$  fino a circa  $1\text{mK}$  (a temperature piu' basse le interazioni tra gli spin diventano importanti e rovinano questa descrizione semplice). Sotto  $\simeq 20\text{mK}$  sono piu' utili gli spin nucleari (ad es del Pt) e si misura il segnale NMR la cui intensita' e' direttamente proporzionale a  $1/T$ .

5. Criogenia Raffreddamento per demagnetizzazione adiabatica. Il solido paramagnetico forma la base di un metodo di raffreddamento di notevole importanza, poiche' e' l'unico metodo usabile nella regione sotto il millikelvin, mK. Di fatto il solido a spin  $1/2$  costituisce una sostanza di lavoro molto adatta per un frigorifero.

In generale per un sistema frigorifero la richiesta e' che  $S$  vari con  $T$  e con un altro parametro di controllo, in questo caso il campo

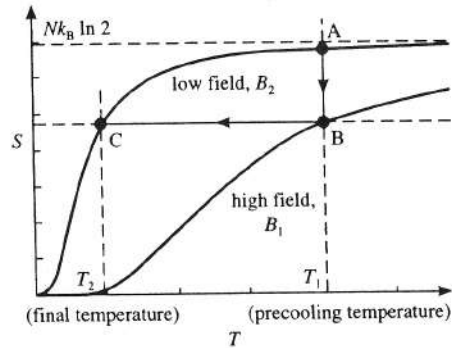


Fig. 3.5 Cooling by adiabatic magnetization. The two  $S$ - $T$  curves give the behaviour in a high magnetic field,  $B_1$ , and a low field,  $B_2$ ,  $AB$  represents the precooling process (removal of entropy at a high temperature), and  $BC$  the adiabatic demagnetization to the final temperature  $T_2$ .

Figure 21: raffreddamento per demagnetizzazione adiabatica

$B$  applicato. In un frigorifero piu' comune a fluido e' la pressione (figura 20). Il sistema si espande isotermicamente a  $T_1$ , assorbendo il calore  $\Delta Q_1 = T_1 \Delta S$ , viene compresso adiabaticamente a  $T_2$ , compresso isotermicamente ( $T_2$ ), liberando il calore  $\Delta Q_2 = -T_2 \Delta S$ . Il lavoro necessario e' dato da  $\Delta W + \Delta Q_1 + \Delta Q_2 = 0$ ,  $\Delta W = (T_2 - T_1) \Delta S$

6. Criogenia Consideriamo adesso in particolare il processo di demagnetizzazione adiabatica (figura 21).  $S$  e' funzione di  $T$  e  $B$ , il grafico illustra  $S(T)$  a due valori di  $B$ . Le due curve  $S(T)$  danno il comportamento in un campo magnetico alto  $B_1$ , e in campo basso  $B_2$ . Il ramo  $AB$  rappresenta il processo di preraffreddamento a  $T_1$  (rimozione di entropia ad alta  $T$ ), e quello  $BC$  la demagnetizzazione adiabatica alla  $T_2$  finale.

Come gia' osservato,  $S$  e' funzione solo di  $B/T$ , cosi' l'unica differenza tra le due curve e' la scala sull'asse  $T$ ,  $S = S(B/T)$ . Il metodo usa due passi distinti. Prima il solido e' magnetizzato alla piu' bassa  $T_1$  possibile (preraffreddamento). Questo e' illustrato dal ramo  $AB$ , che e' una magnetizzazione isoterma (libera calore): gli spin tendono ad allinearsi nel forte campo magnetico  $B_1$ , e quindi la loro energia cala ( $\mu B$  e' comparabile a  $kT$ ). In questo processo la popolazione dello stato inferiore ( $E = -\mu B$ ) cresce a spese di quella superiore ( $E =$

$+\mu B$ ). La popolazione diventa piu' ordinata, e l'entropia diminuisce (libera  $\Delta Q = T_1 \Delta S$ . Durante questo processo il sistema libera calore di magnetizzazione, e difatti il sistema di preraffreddamento deve essere molto attivo per mantenere la  $T = T_1$ .

Nel secondo passo il sistema e' isolato termicamente, e il campo viene gradualmente ridotto, fornendo un processo adiabatico reversibile (quindi a  $S$  costante). In altre parole il sistema si muove sul percorso  $BC$  nel diagramma e la sua temperatura si riduce da  $T_1$  a  $T_2$ . In questo stadio gli spin non sono piu' a contatto col bagno termico, e quindi i numeri di occupazione non possono cambiare.  $S = cost$  significa  $n_i = cost$ , cioe'  $\Omega = cost$ . Quindi in  $C$   $n_0$  e  $n_1$  sono gli stessi che nel punto  $B$ . Tuttavia la spaziatura dei livelli si e' ridotta ( da  $2\mu B_1$  a  $2\mu B_2$ ) e quindi la  $T$  deve diminuire dello stesso rapporto, per mantenere costante il rapporto  $\mu B/kT$ . Pertanto il raffreddamento obbedisce alla semplice legge

$$\frac{B_1}{T_1} = \frac{B_2}{T_2} \quad \frac{T_2}{T_1} = \frac{B_2}{B_1} \quad T_2 = T_1 \frac{B_2}{B_1}$$

Questo e' un bell'esempio dell'importanza dell'entropia. Nel primo passo riduciamo l'entropia del solido di  $\Delta S$ , assorbendo la quantita' di calore  $T_1 \Delta S$ . Il passo adiabatico trasferisce quindi la riduzione di entropia a una  $T$  piu' bassa, e gli spin possono assorbire calore di almeno  $T_2 \Delta S$  dall'intorno prima di riscaldarsi tornando al punto di partenza. Piu' esattamente avremo  $\Delta Q = \int_C^A T dS$ . Per le temperature piu' basse, prima si usa CMN per raffreddare a circa 2mK partendo da  $\simeq 1K$  con  $B \simeq 1$  Tesla (criostato a  $^4He$  1K, o  $^3He$ , 0.3 K). poi con Cu ( $I = 3/2$ ),  $B = 7$  Tesla, da 3-10 mK si arriva a meno di 0.1 mK.

## 8.2 Calcolo dell'entropia per il sistema a 2 livelli

Se ho due livelli 0 e 1, e  $n_0, n_1$  particelle nei due livelli,  $n_0 + n_1 = N$ , numero totale di particelle, posso realizzare la distribuzione  $(n_0, n_1)$  in

$$\frac{N(N-1) \cdots (N-n_0+1)}{n_0!} = \frac{N!}{n_0! n_1!} = \binom{N}{n_0}$$

modi, infatti devo sistemare  $n_0$  particelle nel livello 0: posso scegliere in  $N$  modi la prima, in  $(N-1)$  modi la seconda, ..., in  $(N-n_0+1)$  modi la  $n_0$ -esima. Devo poi dividere per  $n_0!$  per non contare come distinte due



distribuzioni che differiscono solo per l'ordine delle particelle. Osserviamo che

$$\binom{N}{n_0} = \binom{N}{n_1}$$

come deve essere, perche' posso ragionare allo stesso modo su  $n_1$ .

Avremo quindi

$$\Omega = \frac{N!}{n_0!n_1!}$$

e

$$\begin{aligned} \log \Omega &= N \log N - N - n_0 \log n_0 + n_0 - n_1 \log n_1 + n_1 \\ &= N \log N - n_0 \log n_0 - n_1 \log n_1 \end{aligned}$$

Osserviamo che  $\Omega(n_0, n_1) = \Omega(E, V, N)$  e quindi  $S = S(E, V, N)$ . Qui  $V$  determina  $\varepsilon_0, \varepsilon_1$  e quindi  $n_0, n_1$  come funzione dell'energia del sistema (sistema isolato).

$$E = n_0\varepsilon_0 + n_1\varepsilon_1 = N\varepsilon_0 + n_1\varepsilon \quad \Rightarrow \quad n_1 = \frac{E - N\varepsilon_0}{\varepsilon}$$

$$n_0 = N - n_1 = \frac{N\varepsilon_1 - E}{\varepsilon} \quad \frac{n_1}{n_0} = \frac{E - N\varepsilon_0}{N\varepsilon_1 - E}$$

$$\begin{aligned} \frac{S}{k} &= \log \Omega = N \log N - \frac{N\varepsilon_1 - E}{\varepsilon} \log \frac{N\varepsilon_1 - E}{\varepsilon} - \frac{E - N\varepsilon_0}{\varepsilon} \log \frac{E - N\varepsilon_0}{\varepsilon} \\ &= N \log N + \frac{N\varepsilon_1 - E + E - N\varepsilon_0}{\varepsilon} \log \varepsilon - \frac{N\varepsilon_1 - E}{\varepsilon} \log(N\varepsilon_1 - E) - \frac{E - N\varepsilon_0}{\varepsilon} \log(E - N\varepsilon_0) \\ &= N \log N + N \log \varepsilon - \frac{N\varepsilon_1 - E}{\varepsilon} \log(N\varepsilon_1 - E) - \frac{E - N\varepsilon_0}{\varepsilon} \log(E - N\varepsilon_0) \end{aligned}$$

Questa e'  $S(E, V, N)$ . Vogliamo ora ricavare  $T$ , e riesprimere  $S$  in funzione di  $T$ .

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = k \frac{\partial \log \Omega}{\partial E} \quad \text{e da} \quad \frac{\partial n_0}{\partial \varepsilon} = -\frac{1}{\varepsilon} \quad \frac{\partial n_1}{\partial \varepsilon} = \frac{1}{\varepsilon}$$

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{\varepsilon} \log n_0 + n_0 \frac{1}{\varepsilon n_0} - \frac{1}{\varepsilon} n_1 - n_1 \frac{1}{\varepsilon n_1} = -\frac{k}{\varepsilon} \log \frac{n_1}{n_0}$$

Da qui ricaviamo la distribuzione di Boltzmann

$$\frac{n_1}{n_0} = e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \quad n_0 + n_0 e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} = N$$

$$n_0 = N \frac{1}{1 + e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}} \quad n_1 = N \frac{e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}}{1 + e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}}$$

ponendo

$$1 + e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} = z_{th}$$

$$\begin{aligned} \log \Omega &= N \log N - n_0(\log N - \log z_{th}) - n_1(\log N - \log z_{th} - \frac{\varepsilon}{kT}) \\ &= (n_0 + n_1) \log z_{th} + n_1 \frac{\varepsilon}{kT} \\ &= N \log(1 + e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}) + N \frac{\frac{\varepsilon}{kT} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}}{1 + e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}} \end{aligned}$$

che è il risultato già ottenuto per  $S$  dalla funzione di partizione canonica.

Riassumiamo la linea della derivazione.

1. Per il sistema isolato, a  $(E, V, N)$  fissi,  $V$  (o  $B$ , o altre variabili estensive che definiscono lo stato del sistema) determinano i livelli  $\varepsilon_0, \varepsilon_1$  e  $\varepsilon$ , e le condizioni

$$n_0 + n_1 = N \quad n_0 \varepsilon_0 + n_1 \varepsilon_1 = E$$

determinano  $(n_0, n_1)$  e da qui

$$\Omega(n_0, n_1) = \Omega(E, V, N) \quad \text{e} \quad S(E, V, N) = k \log \Omega$$

2. Si determina  $T$  da  $\frac{\partial S}{\partial E}$ , e da qui si ricavano  $(n_0, n_1)$  in funzione di  $T$  (ritroviamo la statistica di Boltzmann) e quindi  $E = E(T)$ . Adesso sostituendo in  $S$  otteniamo  $S(T, V, N)$  (ritrovando la formula vista) e volendo  $A(T, V, N) = E - TS$ .

## 9 Statistiche Classiche e Quantistiche

Per  $N$  particelle non interagenti abbiamo visto che e'

$$H(1, 2, \dots, N) = h(1) + h(2) + \dots + h(N)$$

$$\Psi_I = \varphi_{i_1} \cdots \varphi_{i_N} \quad E_I = \varepsilon_{i_1} + \dots + \varepsilon_{i_N}$$

dove

$$h\varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i$$

sono le soluzioni dell'equazione di Schrödinger per una particella, e

$$Z = \sum_I e^{-\beta E_I} = \sum_{i_1, \dots, i_N} e^{-\beta(\varepsilon_{i_1} + \dots + \varepsilon_{i_N})} = \sum_{i_1} e^{-\beta \varepsilon_{i_1}} \cdots \sum_{i_N} e^{-\beta \varepsilon_{i_N}}$$

da cui

$$Z = z^N$$

dove

$$z = \sum_i e^{-\beta \varepsilon_i}$$

e' la funzione di partizione per una singola particella.

Osserviamo che pero' la fattorizzazione della somma nell'ultimo passaggio e' possibile perche' ogni indice  $i_1, \dots, i_N$  corre indipendentemente da tutti gli altri.

Questo pero' non e' corretto nel caso di particelle identiche, bisogna fare attenzione a contare correttamente il numero di stati. Nel separare le somme abbiamo contato come distinti 2 prodotti

$$\varphi_{i_1} \varphi_{i_2} \cdots \varphi_{i_N}$$

che differiscono solo per una permutazione degli indici. Infatti questo ci permette di sommare indipendentemente sui vari indici, e quindi di fattorizzare la somma che definisce la  $Z$ .

Nel caso di particelle identiche questi non corrispondono a stati quantistici diversi, bensì ad unico stato. Allora, nel caso di indici tutti diversi, contiamo  $N!$  volte lo stesso contributo, e dobbiamo pertanto correggere la  $Z$  dividendo per  $N!$

$$Z = \frac{z^N}{N!}$$

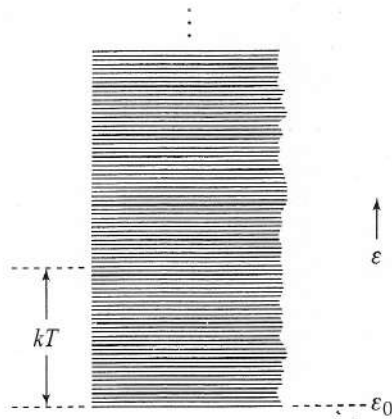


Figure 22: densita' degli stati accessibili di una molecola singola

e nel caso di piu' componenti  $N_1, N_2, \dots, N_c$  analogamente

$$Z = \frac{z^{N_1}}{N_1!} \frac{z^{N_2}}{N_2!} \dots \frac{z^{N_c}}{N_c!}$$

Tuttavia questo non e' corretto se alcuni indici sono uguali, ad es.  $\varphi_{i_1} \varphi_{i_1}$  non e' contato due volte. Pertanto, dividere per  $N!$  per correggere rispetto al conteggio degli stati multipli sovracorregge nel caso che alcuni stati individuali siano uguali. Il risultato e' che l'espressione per  $Z$  e' un'approssimazione per il gas ideale: non e' esatta. Questa approssimazione e' detta statistica di Boltzmann (o Maxwell-Boltzmann, M-B) per il gas ideale. Il trattamento esatto, che deve anche tener conto della natura delle particelle, e quindi del fatto che siano descritte da stati simmetrici (bosoni) o antisimmetrici (fermioni), e' macchinoso nella formulazione canonica, e verra' ripreso piu' avanti in quella grandcanonica, in cui risulta piu' semplice. Limitiamoci adesso all'approssimazione della statistica di M-B.

Quando accade che la sovracorrezione sia importante e quando trascurabile? Se nella somma multipla il numero di termini in cui particelle identiche sono nello stesso stato e' molto piccolo, la sovracorrezione, che tratta in modo non corretto solo questi termini, sara' trascurabile, e la  $Z$  cosi' ottenuta sara' praticamente esatta. Se invece il loro numero e' significativo la  $Z$  puo' essere seriamente in errore. Se riconsideriamo (figura 22) un diagramma di livelli energetici (questa volta per la singola molecola), secondo la

distribuzione di Boltzmann per la  $z$ , solo quei livelli entro  $kT$  (o alcuni  $kT$ ) saranno significativamente popolati. Quindi, il fatto che molecole identiche si trovino nello stesso stato diventa importante o meno a seconda che il numero degli stati molecolari entro  $kT$  sia o no molto piu' grande del numero  $N$  di molecole. Se in  $kT$  ci sono molti piu' stati del numero di molecole, allora l'occupazione multipla e' in ogni caso un evento cosi' raro che trattarle in modo incorretto porta a un errore trascurabile, e la statistica di Boltzmann e' essenzialmente esatta. Viceversa, se il numero di questi livelli non e' molto piu' grande del numero di molecole, l'occupazione multipla diventa un evento significativo e la  $Z$  puo' essere seriamente errata. In quest'ultimo caso diventano importanti anche gli effetti quantistici dovuti alla simmetria (bosoni) o antisimmetria (fermioni) della funzione d'onda, cioe' al fatto che in quest'ultimo caso il principio di Pauli impedisce l'occupazione multipla, e si devono contare gli stati in modo diverso. La statistica di Boltzmann deve venire sostituita dalla corretta statistica di Bose-Einstein (B-E) per i bosoni o di Fermi-Dirac (F-D) per i fermioni.

Ricordiamo che i livelli qui considerati sono quelli di una singola molecola, quindi molto meno fitti di quelli del sistema macroscopico. Tuttavia normalmente sono anch'essi molto fitti, perche' gli stati includono gli stati traslazionali di una particella in una scatola di dimensioni macroscopiche, e la spaziatura dei livelli traslazionali decresce all'aumentare delle dimensioni della scatola. In generale:

- bassa densita', (ovvero grande volume, per un numero fisso di particelle)
- grande massa molecolare
- alta temperatura

tutte favoriscono la statistica di Boltzmann. Le prime due condizioni perche' rendono i livelli piu' fitti, la terza perche' aumenta l'ampiezza dell'intervallo  $kT$ . Analizzeremo questa condizione piu' avanti in modo quantitativo. Praticamente in tutti i sistemi d'interesse chimico fisico (materia in condizioni ordinarie) la condizione e' soddisfatta e la M-B una buona, anzi eccezionalmente buona, approssimazione. La M-B fallisce per un gas di elettroni alle densita' tipiche degli elettroni nei metalli, a causa della massa eccezionalmente piccola dell'elettrone, ed e' necessario adoperare F-D. L'approssimazione fallisce anche per l'elio a densita' tipiche del liquido alle temperature estremamente basse, alcuni kelvin. Praticamente non ci sono altre eccezioni alla

regola che la M-B sia un'approssimazione molto buona alla funzione di partizione per un gas di molecole non interagenti. I casi dove F-D o B-E sono importanti, anche se rari, sono comunque assai interessanti, e li tratteremo più avanti. Oltre agli elettroni nei metalli, sono tipici dei fenomeni alle basse temperature, ad esempio superconduttività e superfluidità, che hanno anche ormai un interesse tecnologico, in particolare la superconduttività, in numerose applicazioni. Ricordiamo ancora la possibilità di raffreddare atomi e anche molecole a temperature bassissime rallentandoli in fasci laser e intrappolandoli successivamente in un reticolo ottico (sempre con fasci laser). Questo porta alla cosiddetta condensazione di Bose - Einstein (BEC) che è attualmente un attivo campo di ricerca con risultati assai interessanti.

Nota

Per  $N$  particelle identiche  $Z = \frac{z^N}{N!}$ . Nel caso però di gradi di libertà localizzati, ad esempio per il sistema di  $N$  spin ai nodi di un reticolo cristallino, il fattore  $N!$  non c'è. Si può ragionare sia osservando che a causa della localizzazione fissa nello spazio le "particelle" sono distinguibili, sia contando anche gli stati posizionali. Con  $N$  siti per  $N$  particelle, possiamo sistemare le  $N$  particelle in  $N!$  modi distinti, fattore che cancella esattamente quello  $\frac{1}{N!}$ .

## 10 Funzione di partizione per una molecola singola.

Poiché il moto del baricentro è esattamente separabile dai moti interni si ha la separazione esatta del moto traslazionale e dei moti interni:

$$H = H_{tras} + H_{int} \quad E = E_{tras} + E_{int} \quad z = z_{tras}z_{int}$$

Con buona approssimazione vale anche la separazione dei moti elettronico, vibrazionale e rotazionale, da cui

$$E_{int} = E_{rot} + E_{vib} + E_{el} \quad z_{int} = z_{rot}z_{vib}z_{el}$$

(e avremo anche un contributo da parte degli spin nucleari  $z_{nucspin}$ , che di solito si omette, perché si è sempre in  $T \gg \theta_{nucspin}$  e quindi da un contributo costante)

Quindi, per un gas di molecole non interagenti (trascuriamo le forze intermolecolari) siamo in grado di scrivere completamente la funzione di partizione

$$Z = \frac{z^N}{N!} \quad z = z_{tras} z_{rot} z_{vib} z_{el}$$

che e' esatta nei limiti delle approssimazioni viste, peraltro generalmente molto buone. Ci occuperemo adesso separatamente dei vari fattori.

## 11 La funzione di partizione traslazionale

I livelli traslazionali sono quelli della particella nella scatola (di lato  $L$ ) e sono ancora separabili nelle tre coordinate  $x, y, z$ :

$$E_{tras} = E_{n_x} + E_{n_y} + E_{n_z}$$

$$z_{tras} = z_{tr_x} \cdot z_{tr_y} \cdot z_{tr_z}$$

Ricordiamo l'espressione per il livelli quantistici della particella nella scatola in una dimensione

$$E_n = \frac{h^2 n^2}{8mL^2}$$

Dobbiamo calcolare la funzione di partizione

$$z_{tr} = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\frac{n^2}{n_{max}^2}}$$

dove si e' definito

$$n_{max}^2 = \frac{8mkTL^2}{h^2}$$

Osserviamo che poiche' l'energia cresce col quadrato di  $n$ , i termini nella somma daranno un contributo significativo fino a valori di  $n \simeq n_{max}$ , cioe' per esponente dell'ordine dell'unita'. Per  $n$  sensibilmente piu' grande l'esponente cresce rapidamente e i termini diventano trascurabili. D'altra parte i livelli sono inizialmente molto fitti, perche'  $n_{max}$  e' generalmente un numero molto grande. Facciamone una stima per un gas di atomi di Elio (il piu' leggero) in una scatola di 1 cm di lato e alla temperatura  $T = 300 K$ . Dalla tabella delle costanti fisiche ricaviamo

$$m \sim 4 \text{ uma} = 4 \cdot 1.66 \cdot 10^{-27} \text{ Kg} \quad k = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$$

$$h = 6.63 \cdot 10^{-34} \text{ J s} \quad L = 10^{-2} \text{ m} \quad T = 300 \text{ K}$$

Si ottiene

$$n_{max}^2 = \frac{8 \cdot 4 \cdot 1.66 \cdot 10^{-27} \cdot 1.38 \cdot 10^{-23} \cdot 300 \cdot 10^{-4}}{(6.63 \cdot 10^{-34})^2} \simeq 5.0 \cdot 10^{16} \quad n \simeq 2.3 \cdot 10^8$$

Verifichiamo così una prima volta che in condizioni normali il numero di livelli traslazionali per un gas molecolare è molto maggiore del numero di molecole. A TPS una scatola di 1 cm di lato contiene circa  $3 \cdot 10^{19}$  molecole, e il numero degli stati nella scatola tridimensionale è  $n_{max}^3 \simeq 10^{25}$  maggiore di 6 ordini di grandezza.

Ritornando al calcolo di  $z$ , i livelli fino a  $n \simeq n_{max}$  sono molto fitti. La variazione relativa della funzione

$$f(n) = e^{-\frac{n^2}{n_{max}^2}}$$

per una variazione di un'unità in  $n$ ,  $\Delta n = 1$ , si può approssimare con il suo differenziale, ottenendo

$$\frac{\Delta f}{f} \simeq \frac{1}{f} \frac{df}{dn} = \frac{d \log f}{dn} = \frac{d}{dn} \left( -\frac{n^2}{n_{max}^2} \right) = -\frac{2n}{n_{max}^2}$$

Quindi, per piccoli valori di  $n$ , è  $e^{-\frac{n^2}{n_{max}^2}} \simeq 1$ , e il decremento frazionario da un termine al successivo è trascurabilmente piccolo. Ma anche per  $n = n_{max}$  è ancora

$$\frac{\Delta f}{f} \simeq \frac{2}{n_{max}} \simeq 10^{-8}$$

estremamente piccolo. Solo per  $n \sim n_{max}^2$  la spaziatura diventa significativa, ma a quel punto i termini nella serie hanno cessato da un pezzo di contribuire alla somma. Questo significa che possiamo considerare  $n$  come una variabile continua, e approssimare la somma con un integrale, senza commettere un errore apprezzabile

$$z_{tr} = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\frac{n^2}{n_{max}^2}} \simeq \int_1^{\infty} e^{-\frac{n^2}{n_{max}^2}} dn$$

Con la sostituzione

$$n = n_{max} t \quad dn = n_{max} dt \quad n = 1 \Rightarrow t = \frac{1}{n_{max}}$$



l'integrale diventa

$$z_{tr} = n_{max} \int_{\frac{1}{n_{max}}}^{\infty} e^{-t^2} dt \simeq n_{max} \int_0^{\infty} e^{-t^2} dt = n_{max} \frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

Otteniamo quindi

$$z_{tr} = \sqrt{\frac{2\pi mkTL^2}{h^2}} = \frac{L}{\Lambda}$$

dove si e' posto

$$\Lambda = \sqrt{\frac{h^2}{2\pi mkT}}$$

che e' detta "lunghezza d'onda termica" della particella, e come si vedra' gioca un ruolo importante. Si verifica subito dimensionalmente che ha le dimensioni di una lunghezza.

Per la  $z_{tras}$  totale e' allora

$$z_{tras} = z_{tr}^3 = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} V = \frac{V}{\Lambda^3}$$

Osserviamo come il rimpiazzare la somma con un integrale equivale a considerare i livelli traslazionali come continui, ignorando la quantizzazione, adoperando cioe' il limite classico per  $z_{tras}$ , come vedremo in dettaglio in seguito. Questo e' giustificato dal valore enorme di  $n_{max}$ . E' vero in generale che il limite classico si ottiene per  $m$  grande,  $L$  grande o  $T$  grande, o formalmente per  $\hbar \rightarrow 0$ . Vedremo altri esempi piu' avanti.

## 11.1 Contributo traslazionale alle funzioni termodinamiche

Da

$$Z = \frac{z_1^{N_1} z_2^{N_2} \dots z_c^{N_c}}{N_1! N_2! \dots N_c!}$$

per  $c$  componenti, e

$$z_i = z_{tr_i} z_{int_i}$$

possiamo raggruppare

$$Z = \frac{Z_{tr}}{N_1! \dots N_c!} Z_{int} \quad Z_{tr} = z_{tr_1}^{N_1} \dots z_{tr_c}^{N_c}$$

e analogamente per  $Z_{int}$ .

Osserviamo che  $z_{int_i}$  dipende dai livelli energetici interni della singola molecola, che sono indipendenti dal volume (nel limite di  $V$  macroscopico, per cui le funzioni d'onda molecolari non sentono effetti di confinamento. Poiche' decrescono esponenzialmente, sono praticamente nulle a distanza di pochi diametri molecolari). Quindi tutta la dipendenza da  $V$  e' contenuta in  $z_{tr_i}$ , che dipende linearmente da  $V$ .

Come gia' visto e'

$$A = -kT \log Z = A_{tr} + A_{int}$$

e lo stesso per tutte le grandezze termodinamiche

$$P = -\frac{\partial A}{\partial V} \quad S = -\frac{\partial A}{\partial T} \quad \mu_i = -\frac{\partial A}{\partial N_i} \quad E = A + TS = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \log Z$$

si separano in un contributo traslazionale e uno interno.

- La Pressione

Poiche'  $z_{int}$  non dipende da  $V$ ,  $P$  ha contributo solo da  $A_{tr}$ , ed e', per un solo componente

$$P = kT \frac{\partial}{\partial V} \log \frac{z_{tr}^N}{N!} = kT \frac{\partial}{\partial V} (N \log V - N \log \Lambda^3 - \log N!) = \frac{NkT}{V}$$

Abbiamo ritrovato cosi' l'equazione dei gas perfetti

$$P = \frac{NkT}{V} = \frac{nRT}{V}$$

che corrisponde al sistema di particelle non interagenti.

Per  $c$  componenti

$$\log\left(\frac{z_{tr_1}^{N_1}}{N_1!} \cdots \frac{z_{tr_c}^{N_c}}{N_c!}\right) = \log \frac{z_{tr_1}^{N_1}}{N_1!} + \cdots + \log \frac{z_{tr_c}^{N_c}}{N_c!}$$

da cui

$$P = P_1 + \cdots + P_c = \frac{NkT}{V}$$

dove

$$P_i = \frac{N_i kT}{V} \quad N = N_1 + \cdots + N_c$$

Ritroviamo così la legge delle pressioni parziali di Dalton, e osserviamo che la pressione totale dipende quindi esclusivamente dal numero totale delle particelle  $N$ , ma non dalla loro massa o da nessuna caratteristica individuale.

Osserviamo a questo punto che se si fosse avuto

$$A = -kT \log Z + T\phi(V, N_1, \dots, N_c)$$

la dipendenza dal volume del secondo termine avrebbe dato un contributo alla pressione del gas perfetto, che non esiste. Questo conferma a posteriori che  $\phi$  non può dipendere dal volume, come già anticipato, e può essere riassorbito nella definizione dello zero di entropia.

- L'Energia interna e il Calore specifico

Analogamente tutta la dipendenza di  $Z$  dalla temperatura sta nel fattore  $\log \Lambda^3$ , cioè nel termine

$$\log T^{\frac{3}{2}N} = \frac{3}{2}N \log T$$

E' quindi

$$E = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \log Z = kT^2 \left( \frac{3}{2}N \frac{1}{T} \right)$$

$$E = \frac{3}{2}NkT = \frac{3}{2}nRT$$

che è il contributo traslazionale all'energia del sistema (ed è il solo contributo se non ci sono gradi di libertà interni, come ad esempio nel gas perfetto monoatomico a  $T$  sufficientemente basse, dove i gradi di libertà elettronici sono congelati). Questo è in accordo con quanto si ricava dalla teoria cinetica dei gas. L'energia traslazionale media per molecola è  $\frac{3}{2}kT$  (cioè  $\frac{1}{2}kT$  per ogni grado di libertà,  $x, y, z$ ), indipendentemente dalla massa o dalla struttura interna della molecola.

Ancora, da  $C_V = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V$  si ottiene il contributo traslazionale a  $C_V$

$$C_{V \text{ tras}} = \frac{3}{2}Nk = \frac{3}{2}nR$$

ovvero  $R/2$  per mole e per grado di libertà'.

- Entropia

Da

$$S = -\frac{\partial A}{\partial T} = k \log Z + kT \frac{\partial}{\partial T} \log Z$$

di nuovo la derivata rispetto a  $T$  agisce solo sul fattore  $\log T^{\frac{3}{2}N}$  e da' il contributo  $\frac{3}{2}N \frac{1}{T}$ , che si aggiunge al primo termine

$$k \log \frac{z_{tr}^N}{N!} = k(N \log z_{tr} - \log N!) = Nk(\log z_{tr} - \log N + 1)$$

$$S = Nk(\log z_{tr} - \log N + 1 + \frac{3}{2}) = Nk \log \left[ \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{V}{N} e^{\frac{5}{2}} \right]$$

(dove si e' portato dentro al logaritmo il fattore  $\frac{5}{2} = \log e^{\frac{5}{2}}$ )

Questa e' la formula per  $S(T, V, N)$ , che ci permette di calcolare l'entropia assoluta di un gas perfetto. Si puo' trasformare in  $S(T, P, N)$  adoperando l'equazione dei gas perfetti

$$\frac{V}{N} = \frac{kT}{P}$$

da cui

$$S(T, P, N) = Nk \log \left[ \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{kT}{P} e^{\frac{5}{2}} \right]$$

che e' nota come formula di Sakur-Tetrode.

Anche qui, se abbiamo piu' componenti, e'

$$S_{tr} = S_{tr_1} + \dots + S_{tr_c}$$

dove ciascun termine ha la stessa forma, le uniche differenze sono le masse  $m_1, \dots, m_c$  delle molecole e i numeri di particelle  $N_1, \dots, N_c$

- Potenziale chimico

$$\mu_i = -\frac{\partial A}{\partial N_i} = -kT \frac{\partial}{\partial N_i} \log Z$$

Il solo contributo dipendente da  $N_i$  proviene dal fattore  $z_i^{N_i}/N_i!$  da cui

$$-kT \frac{\partial}{\partial N_i} (N_i \log z_i - \log N_i!) = -kT (\log z_i - \log N_i)$$

E' quindi

$$\mu_i = kT \log \frac{N_i}{z_i}$$

Anche qui in generale al contributo traslazionale si aggiungeranno i contributi interni. Possiamo ancora riscrivere

$$\frac{N_i}{z_i} = \frac{N_i V}{V z_i}$$

e

$$\mu_i = kT \log \frac{V}{z_i} + kT \log \rho_i = \mu_i^0 + kT \log \rho_i$$

o usando quantita' molari

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \log C_i$$

ricordando che  $\rho_i$  e  $C_i$  sono le concentrazioni rispettivamente molecolari e molari. Abbiamo cosi ritrovato l'espressione per la dipendenza dei potenziali chimici dalle concentrazioni, e contemporaneamente un'espressione esplicita per il potenziale standard  $\mu_i^0$ .

- Entropia di Miscela

Consideriamo il solito sistema suddiviso da una parete impermeabile in due sottosistemi  $A$  e  $B$  (figura 23), con volumi  $V_A$  e  $V_B$ , che contengono due gas diversi, alla stessa  $T$  e  $P$ , e numeri di molecole  $N_A$  e  $N_B$  rispettivamente. E'

$$V = V_A + V_B \quad N = N_A + N_B$$

e dalla legge dei gas perfetti, a  $P, T$  uguali, anche

$$\frac{V_A}{N_A} = \frac{V_B}{N_B} \quad V_B = N_B \frac{V_A}{N_A}$$

$$V = V_A + V_B = V_A \cdot \left(1 + \frac{N_B}{N_A}\right) = V_A \frac{N}{N_A} \Rightarrow X_A = \frac{N_A}{N} = \frac{V_A}{V}$$

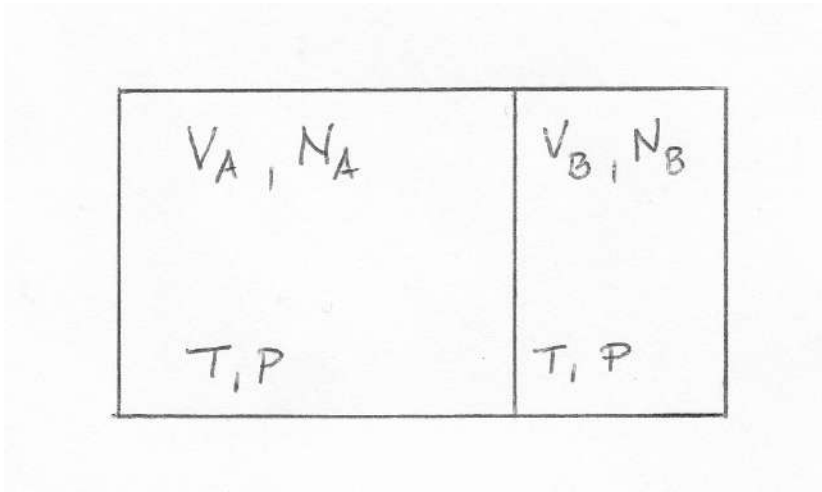


Figure 23: Entropia di miscela per il gas perfetto

e analogamente per  $X_B$ .

I due gas hanno separatamente le entropie  $S_A$  e  $S_B$  date dalla formula vista, relativamente ai volumi  $V_A$  e  $V_B$ . Se ora si rimuove la superficie di separazione, essi hanno tutto il volume  $V$  a disposizione e si mescolano, con un aumento di entropia

$$\Delta S = S_{A+B} - S_A - S_B$$

dove  $S_{A+B}$  e' l'entropia del sistema finale. L'unica cosa che cambia nelle formule e' il volume.

$$S_{A+B} = k \log \left( \frac{2\pi m_1 kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}N_A} \frac{V^{N_A}}{N_A} e^{\frac{5}{2}N_A} + k \log \left( \frac{2\pi m_2 kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}N_B} \frac{V^{N_B}}{N_B} e^{\frac{5}{2}N_B}$$

Per  $S_A + S_B$  i due addendi sono identici, a parte il volume, che e'  $V_A$  per il primo addendo e  $V_B$  per il secondo. Sottraendo resta allora

$$\begin{aligned} \Delta S &= k \log V^{N_A} + k \log V^{N_B} - k \log V_A^{N_A} - k \log V_B^{N_B} = \\ &k \log \left( \frac{V}{V_A} \right)^{N_A} + k \log \left( \frac{V}{V_B} \right)^{N_B} = -k(N_A \log X_A + N_B \log X_B) \end{aligned}$$

$$\Delta S = -Nk(X_A \log X_A + X_B \log X_B)$$

e generalizzando a  $c$  componenti si ottiene la famosa formula per l'entropia di miscela dei gas perfetti

$$\Delta S = -nR \sum_i X_i \log X_i$$

che e' il punto di partenza per la trattazione delle miscele (soluzioni) ideali in termodinamica.

## 12 Densita' degli stati

Consideriamo onde stazionarie in una scatola (ad es. onde in un corpo elastico, onde elettromagnetiche, particella quantistica nella scatola, etc.) In una dimensione (1D) sono le soluzioni dell'equazione

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = -k^2\phi$$

con le condizioni al contorno

$$\phi(0) = \phi(L) = 0$$

La soluzione generale e'

$$\phi(x) = A \sin(kx) + B \cos(kx)$$

Le condizioni al contorno richiedono

$$B = 0 \quad \text{e} \quad kL = n\pi, \quad k = \frac{n\pi}{L}$$

Si ha quindi una soluzione

$$\phi_n(x) = A \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

per ogni intero  $n$  positivo. Il numero totale di stati fino a  $n$  e'  $N(n)$  e la densita' degli stati e'  $W(n)$ .

$$N(n) = n \quad W(n) = \frac{dN}{dn} = 1$$

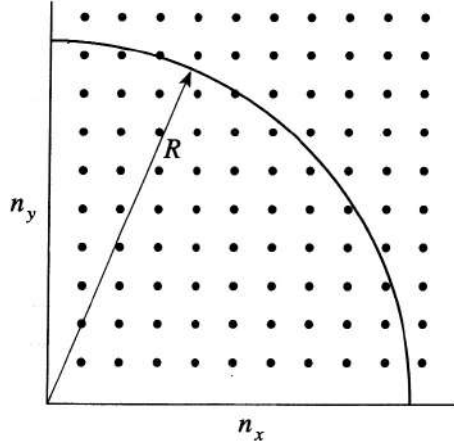


Figure 24: numero di stati per onde stazionarie in una scatola

In 3D

$$\Delta\phi = -k^2\phi$$

e' separabile in  $x, y, z$ , con le condizioni di annullamento ai bordi

$$\phi(0, y, z) = 0 \quad \phi(L, y, z) = 0 \quad \text{e analoghe per } y \text{ e } z$$

$$\phi_{n_x, n_y, n_z} = \phi_{n_x}(x)\phi_{n_y}(y)\phi_{n_z}(z) \quad n_x, n_y, n_z = 1, 2, \dots$$

Si ha quindi un insieme completo di soluzioni indicizzate da  $n_x, n_y, n_z$  interi positivi, con

$$k_x = \frac{n_x\pi}{L} \quad \text{etc.}$$

Esiste quindi una soluzione per ogni punto nello spazio  $(n_x, n_y, n_z)$  con coordinate intere, e quindi con densita' 1 (un punto nel volume 1), come illustrato in figura 24. Nel limite di grandi  $n$ , i punti formano praticamente un continuo, e vogliamo calcolare il numero di stati compresi in una sfera di raggio  $n$ , dove

$$n^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$$

cioe' il numero di stati  $N(n)$  che hanno indici di modulo non superiore a  $n$ . Questo numero e' uguale a 1/8 del volume della sfera di raggio  $n$ , cioe'

$$N(n) = \frac{1}{8} \frac{4}{3} \pi n^3 = \frac{\pi}{6} n^3$$



dove  $1/8$  viene dalla restrizione all'ottante positivo  $n_x > 0, n_y > 0, n_z > 0$ . Analogamente, la densita' di stati con indici di modulo  $n$ ,  $W(n)$ , e'

$$W(n) = \frac{dN}{dn} = \frac{\pi}{2}n^2$$

e  $W(n)dn$  corrisponde al numero di stati con  $n$  compreso in una corona sferica di raggio  $n$  e spessore  $dn$  (al solito  $\frac{1}{8}$ , come si verifica facilmente).

E' quindi in generale

$$N(n) = \int_0^n W(n')dn' \quad \text{e} \quad W(n) = \frac{d}{dn}N(n)$$

Abbiamo dunque le importanti relazioni

$$N(n) = \frac{\pi}{6}n^3 \quad W(n) = \frac{\pi}{2}n^2$$

Cambiamento di variabili: fisicamente nella soluzione dell'equazione delle onde  $f(x) = \sin(kx)$ ,  $k$  e' il numero d'onda o il momento della particella. Ricordiamo che per le onde e'

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi\nu}{v}$$

dove  $v$  e' la velocita' di propagazione ( $c$  per la radiazione e.m.). Avremo quindi

- Nella variabile  $k$

$$k = n \frac{\pi}{L} \quad n = \frac{kL}{\pi}$$

$$N(k) = \frac{\pi}{6} \frac{k^3 L^3}{\pi^3} = \frac{V}{6\pi^2} k^3 \quad W(k) = \frac{V}{2\pi^2} k^2$$

- Nella variabile  $\nu$

$$\nu = \frac{v}{2\pi} k \quad n = \frac{2L}{v} \nu$$

$$N(\nu) = \frac{\pi}{6} \frac{8V}{v^3} \nu^3 = \frac{4\pi V}{3v^3} \nu^3 \quad W(\nu) = 4\pi \frac{V}{v^3} \nu^2$$

- Nella variabile  $E$

Per la particella nella scatola

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{h^2}{8\pi^2 m} \frac{n^2 \pi^2}{L^2} = \frac{h^2}{8mL^2} n^2 \quad n = \sqrt{\frac{8mL^2}{h^2}} E^{\frac{1}{2}}$$

$$N(E) = \frac{\pi}{6} \left( \frac{8m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} V E^{\frac{3}{2}}$$

$$W(E) = \frac{\pi}{4} \left( \frac{8m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} V E^{\frac{1}{2}}$$

- La funzione di partizione traslazionale attraverso la densita' degli stati  
E' istruttivo valutare la  $z_{tr}$  anziche' come somma sugli stati come  
somma sui livelli, adoperando la densita' degli stati

$$z_{tr} = \sum_{E_n} \Omega(E_n) e^{-\frac{E_n}{kT}} = \int_0^\infty W(E) e^{-\frac{E}{kT}} dE = \frac{\pi}{4} \left( \frac{8mL^2}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty \sqrt{E} e^{-\frac{E}{kT}} dE$$

con la sostituzione

$$\frac{E}{kT} = t^2 \quad E = kT t^2 \quad \sqrt{E} = \sqrt{kT} t \quad dE = 2kT t dt$$

e ricordando l'integrale

$$\int_0^\infty t^2 e^{-t^2} dt = \frac{1}{4} \sqrt{\pi}$$

si ottiene

$$z_{tr} = \frac{\pi}{4} \left( \frac{8mL^2}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} (kT)^{\frac{3}{2}} 2 \frac{1}{4} \sqrt{\pi} = \left( \frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} V$$

che e' l'espressione gia' ottenuta sommando sugli stati traslazionali

- Nota

Per semplicita' di calcolo si e' assunta una scatola cubica di lato  $L$ , si puo' dimostrare che il risultato dipende solo dal volume, ed e' indipendente dalla forma della scatola, per cui i risultati ottenuti valgono per un volume di forma arbitraria, purché sufficientemente regolare.

## 13 Validita' della statistica di Boltzmann

Possiamo definire piu' precisamente i limiti di validita' dell'approssimazione della statistica di Boltzmann. Come si e' visto l'approssimazione e' sostanzialmente esatta quando l'occupazione multipla e' trascurabile, ovvero quando il numero di stati molecolari entro l'energia termica media delle particelle e' molto maggiore del loro numero.

Consideriamo solo gli stati traslazionali (considerando anche gli stati interni il numero e' ancora maggiore, e di fatto sono gli stati traslazionali a dominare il numero).

- Parametro di Degenerazione

Poniamo  $E = \frac{3}{2}kT$ , energia cinetica media delle particelle, nell'espressione per il numero di stati. La condizione di validita' diventa

$$N\left(\frac{3}{2}kT\right) \gg N(\text{particelle})$$
$$\frac{\pi}{6} \left(\frac{8m}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} V \left(\frac{3}{2}kT\right)^{\frac{3}{2}} = \sqrt{\frac{6}{\pi}} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} V \gg N$$
$$\sqrt{\frac{6}{\pi}} \frac{V}{\Lambda^3} \gg N$$

Si puo' adoperare altrettanto bene il cosiddetto parametro di degenerazione  $A$

$$A = \frac{N\Lambda^3}{V}$$

e la condizione di validita' di M-B diventa

$$A \ll 1$$

Ad esempio, per  ${}^4\text{He}$  a  $P = 1 \text{ Bar}$  e  $T = 5 \text{ K}$  (il p.e. e' a  $4.2 \text{ K}$ ) si ottiene  $A = 0.09$ . In queste condizioni,  ${}^4\text{He}$  poco sopra il suo punto di ebollizione, la degenerazione sara' una piccola ma significativa causa di deviazione dalla legge dei gas perfetti. Non e' facilissimo identificarla sperimentalmente, poiche', come ci si aspetta, poco sopra il punto di ebollizione, le correzioni dovute alla non idealita' (interazioni tra gli

The quantity  $(6N/\pi V)(h^2/12mkT)^{3/2}$  for a number of simple systems\*

	$T$ (°K)	$\frac{6N}{\pi V} \left( \frac{h^2}{12mkT} \right)^{3/2}$
liquid helium	4	1.6
gaseous helium	4	0.11
gaseous helium	20	$2.0 \times 10^{-3}$
gaseous helium	100	$3.5 \times 10^{-5}$
liquid neon	27	$1.1 \times 10^{-2}$
gaseous neon	27	$8.2 \times 10^{-5}$
gaseous neon	100	$3.1 \times 10^{-6}$
liquid argon	86	$5.1 \times 10^{-4}$
gaseous argon	86	$1.6 \times 10^{-6}$
liquid krypton	127	$5.4 \times 10^{-5}$
gaseous krypton	127	$2.0 \times 10^{-7}$
electrons in metals (sodium)	300	1465

\* This quantity must be much less than unity for Eq. (4-10) to be valid. The temperatures associated with the liquid states are the normal boiling points [cf. Eq. (4-11)].

Figure 25: Valori tipici del parametro di degenerazione

atomi, incluse le dimensioni finite) causano anch'esse significative deviazioni. Tuttavia le correzioni di degenerazione sono particolarmente interessanti, poiche'  ${}^4He$  e' un bosone e  ${}^3He$  un fermione, e ci si attende che le deviazioni siano di segno opposto, e cosi' si e' trovato. Per tutti gli altri gas reali, e anche per  $He$  a  $T$  piu' ragionevoli, il valore di  $A$  e' molto piu' piccolo perche' sia  $T$  che  $m$  entrano a denominatore. Ad esempio l'aria a  $TPS$  ha  $A \sim 10^{-5}$ . La molecola piu' vicina a  $He$  e'  $H_2$ , che bolle attorno a  $20 K$ . Dall'altra parte, nel modello a gas di elettroni liberi di un metallo (che per quanto approssimativo descrive bene qualitativamente numerosi aspetti) alla densita' metallica, e'  $A \gg 1$ , a causa della massa molto piccola degli elettroni, e il gas e' completamente degenere. Occorre quindi adoperare la statistica di FD.

Osserviamo che in molecole piu' complesse, la densita' degli stati e' ancora maggiore (include quelli interni) e che comunque il contributo preponderante a  $N(E)$  o  $W(E)$  viene dai gradi di liberta' traslazionali, che da soli assicurano la validita' di MB. Ulteriori valori per  $\frac{N}{N(3/2kT)} = \sqrt{\frac{6}{\pi}}A$  sono riportati in tabella 25.

- Significato di  $\Lambda$

Come si verifica dimensionalmente,  $\Lambda$  ha le dimensioni di una lunghezza. Così deve essere, poiché  $Z = (L/\Lambda)^3$  è adimensionale. Consideriamo una generica particella. La sua energia cinetica media è  $3/2 kT$ , ed il suo momento

$$p = \sqrt{2mE} = \sqrt{3mkT}$$

A questo è associabile una lunghezza d'onda di de Broglie

$$\lambda = \frac{h}{p} = \sqrt{\frac{h^2}{3mkT}} \sim \Lambda$$

Quindi la  $\Lambda$  è una lunghezza dell'ordine della lunghezza d'onda di de Broglie media, associata alla particella a quella  $T$ , da cui il nome di lunghezza d'onda termica. La condizione

$$\frac{N\Lambda^3}{V} \ll 1 \quad \Lambda^3 \ll \frac{V}{N} = \frac{1}{\rho}$$

si interpreta facilmente.  $\frac{V}{N}$  è il volume medio a disposizione di una singola molecola e quindi  $l = \left(\frac{V}{N}\right)^{\frac{1}{3}}$  la distanza media tra le molecole. La condizione è allora  $\Lambda \ll l$ , cioè la  $\lambda$  di de Broglie associata al moto termico delle particelle deve essere molto minore della loro distanza media, che è la condizione per la validità del limite classico della MQ (ottica geometrica contro ottica ondulatoria, scompaiono le proprietà ondulatorie).

- Occupazione media degli stati

L'occupazione media dello stato  $i$  è data dal numero di particelle  $N$  per la probabilità  $p_i$  che una particella occupi quello stato

$$n_i = Np_i = N \frac{e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}{Z} \leq \frac{N}{Z} = \frac{N\Lambda^3}{V} = A$$

Osserviamo che per il livello traslazionale più basso è

$$\varepsilon_1 = \frac{h^2}{8mL^2} \sim 0$$

per le dimensioni macroscopiche della scatola, e che  $\varepsilon_n > \varepsilon_1 \quad \forall n$ . Quindi

$$n_n < n_1 = \frac{N\Lambda^3}{V} = A$$

e di nuovo la condizione  $A \ll 1$  e' equivalente alla condizione  $n_i \ll 1$ , il che assicura che l'occupazione multipla sia un evento trascurabile.

- Condizione sul potenziale chimico

Vedremo piu' avanti, dallo studio della  $\Xi$ , quindi per un sistema  $(T, V, \mu)$  in cui il potenziale chimico e' fissato, che la condizione di validita' di M-B corrisponde a

$$e^{-\frac{\varepsilon_i - \mu}{kT}} \ll 1$$

Sempre nel limite termodinamico,  $V \rightarrow \infty$ ,  $\varepsilon_0 \rightarrow 0$ , la condizione e' equivalente alle precedenti

$$e^{-\frac{\varepsilon_i - \mu}{kT}} < e^{\frac{\mu}{kT}} = \frac{N}{Z} = A \ll 1$$

## 14 La funzione di partizione vibrazionale

Calcoliamo la funzione di partizione per un oscillatore armonico di frequenza propria  $\nu$ . I livelli dell'oscillatore armonico sono dati dalla nota formula

$$\varepsilon_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)h\nu$$

Abbiamo quindi

$$z = \sum_n e^{-(n+\frac{1}{2})\frac{h\nu}{kT}}$$

Per non portarci dietro le costanti poniamo

$$x = \frac{h\nu}{kT} = \frac{\theta}{T} \quad \frac{\partial}{\partial \beta} = h\nu \frac{d}{dx}$$

che definisce la temperatura vibrazionale

$$\theta \equiv \theta_{vib} = \frac{h\nu}{k} \quad k\theta = h\nu$$

E' allora

$$z = e^{-\frac{x}{2}} \sum_n (e^{-x})^n = \frac{e^{-\frac{x}{2}}}{1 - e^{-x}} = \frac{1}{e^{\frac{x}{2}} - e^{-\frac{x}{2}}}$$

(ricordiamo la serie geometrica  $1 + a + a^2 + \dots = \frac{1}{1-a}$ )

Consideriamo per prima cosa i limiti a bassa ed alta temperatura

Per

$$T \rightarrow 0 \quad x \rightarrow \infty \quad z \rightarrow e^{-\frac{x}{2}} = e^{-\frac{\theta}{2T}}$$

Per

$$T \rightarrow \infty \quad x \rightarrow 0, \quad e^{-x} \simeq 1 - x + \dots \quad z \rightarrow \frac{1}{x} = \frac{T}{\theta}$$

Naturalmente  $T$  sara' bassa o alta a seconda che sia  $T \ll \theta$  o  $T \gg \theta$

Ancora, negli stessi limiti, da  $\varepsilon_{vib} = -\frac{\partial \log z}{\partial \beta}$

$$T \rightarrow 0 \quad \log z = -\frac{x}{2} \quad \varepsilon_{vib} \rightarrow \frac{1}{2}h\nu \quad C_V \rightarrow 0$$

e

$$T \rightarrow \infty \quad \log z = -\log x \quad \varepsilon_{vib} \rightarrow \frac{h\nu}{x} = kT \quad C_V \rightarrow k$$

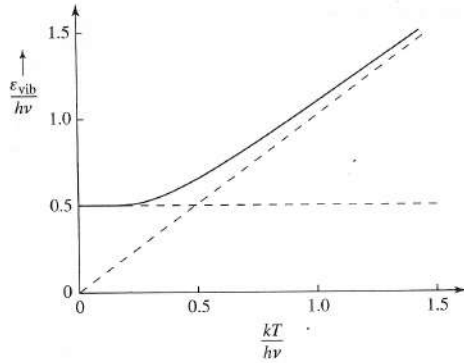


Figure 26: andamento dell'energia media di un oscillatore armonico con la temperatura

Riassumiamo

$$\epsilon_{vib} = \begin{cases} \frac{1}{2}h\nu & \text{per } T \ll \theta \\ kT & \text{per } T \gg \theta \end{cases}$$

$\frac{1}{2}h\nu$  e' l'energia di punto zero dell'oscillatore. A  $T$  molto basse praticamente tutti gli oscillatori sono nello stato fondamentale, cosicche' il contributo medio di ciascuno all'energia totale e' solo l'energia dello stato fondamentale  $\frac{1}{2}h\nu$ . Questo rende conto del risultato a basse  $T$ . A temperature molto alte, d'altra parte, si e' nel limite classico, dove  $\epsilon_{vib}$  non contiene piu' alcun riferimento ad  $h\nu$ , i livelli si comportano come un continuo. In tal caso l'energia media diventa  $kT$ , la stessa per ogni oscillatore armonico, qualunque sia la sua frequenza (anche se  $\theta$ , che determina il regime di alte  $T$ , dipende dalla frequenza). Confrontiamo questo  $kT$  con  $\frac{1}{2}kT$ , energia media per ogni grado di liberta' traslazionale. L'oscillatore, a differenza della particella libera, e' soggetto a un'energia potenziale, ed e'

$$\bar{\epsilon}_{cin} = \bar{\epsilon}_{pot} = \frac{1}{2}kT$$

da cui  $\epsilon_{vib} = kT$  nel limite classico.

Vediamo l'espressione completa per  $\epsilon_{vib}$ .

$$\epsilon_{vib} = -h\nu \frac{d}{dx} (-\log(e^{\frac{x}{2}} - e^{-\frac{x}{2}})) = h\nu \frac{1}{2} \frac{e^{\frac{x}{2}} + e^{-\frac{x}{2}}}{e^{\frac{x}{2}} - e^{-\frac{x}{2}}} = \frac{1}{2}h\nu \frac{1 + e^{-x}}{1 - e^{-x}}$$



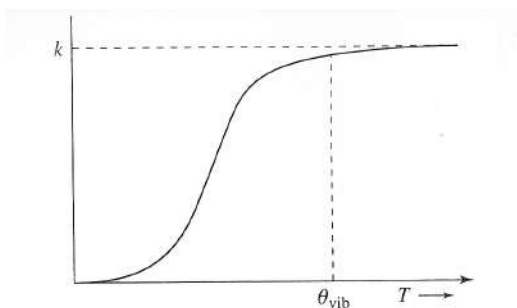


Figure 27: Andamento del  $C_V$  vibrazionale con la temperatura

e in definitiva

$$\varepsilon_{vib} = \frac{1}{2} h\nu \frac{1 + e^{-\theta/T}}{1 - e^{-\theta/T}}$$

che è riportata in figura 26. Si ritrovano facilmente gli andamenti già visti per  $T/\theta$  tendente a zero e all'infinito.  $\varepsilon_{vib}/h\nu$  tende esponenzialmente al limite asintotico  $1/2$  per  $T \rightarrow 0$ , e va asintoticamente sulla retta  $T/\theta$  per  $T \rightarrow \infty$ . Per  $T/\theta = 1$   $\varepsilon_{vib}/h\nu = 1.08$ , quindi già vicina al limite asintotico.

Possiamo adesso calcolare  $C_V$

$$C_V = \frac{\partial x}{\partial T} \frac{d}{dx} \varepsilon_{vib} = -\frac{\theta}{T^2} \frac{h\nu}{2} \frac{d}{dx} \frac{1 + e^{-x}}{1 - e^{-x}} = k \frac{x^2 e^{-x}}{(1 - e^{-x})^2}$$

Anche qui si ritrovano i limiti a bassa  $T$ ,  $C_V \rightarrow 0$  esponenzialmente, e ad alte  $T$ ,  $C_V \rightarrow k$  come  $1/T^2$ . L'andamento è riportato in figura 27. Il limite ad alta temperatura è  $k$  ovvero  $R$  per una mole. Anche qui per  $T = \theta$   $C_V = 0.92k$ , già vicino al limite asintotico, per  $T/\theta = 1/2$  è  $C_V = 0.72k$  e poi cala rapidamente, per  $T/\theta = 0.1$   $C_V = 0.0045k$ . Riprenderemo questo risultato più tardi, in connessione con la legge di Dulong e Petit per i calori specifici dei solidi.

Vediamo ancora l'energia libera e l'entropia. È

$$A = -kT \log \frac{e^{-\frac{x}{2}}}{1 - e^{-x}} = \frac{h\nu}{2} + kT \log(1 - e^{-x})$$

e

$$S = -k \log(1 - e^{-x}) - kT \left(-\frac{\theta}{T^2}\right) \frac{d}{dx} \log(1 - e^{-x}) = -k \log(1 - e^{-x}) + k \frac{x e^{-x}}{1 - e^{-x}}$$

Anche in questo caso, per

$$T \rightarrow 0 \quad S \rightarrow 0 \quad \text{esponenzialmente} \quad \log(1 - e^{-x}) \rightarrow -e^{-x}$$

$$S \rightarrow ke^{-x}(1+x) = ke^{-\frac{\theta}{T}}(1 + \frac{\theta}{T})$$

$$T \rightarrow \infty \quad S \rightarrow \infty \quad \text{logaritmicamente} \quad \log(1 - e^{-x}) \rightarrow \log(x)$$

$$S \rightarrow -k \log(x) + k = k(\log T - \log \theta + 1)$$

come segue dal valore costante per  $C_V$

Riassumiamo

- per  $T \ll \theta$  ovvero  $kT \ll h\nu$

Tutti gli oscillatori sono congelati nello stato fondamentale, e'

$$E = E(0) \quad C_V = 0 \quad S = 0 \quad \text{"limite quantistico estremo"}$$

La natura quantistica, discreta, dei livelli energetici domina completamente le proprietà termiche. L'agitazione termica non è in grado di eccitare gli oscillatori. Quindi il sistema non è in grado di assorbire energia aumentando la  $T$ , il contributo delle vibrazioni a  $C_V$  è 0, e ogni grado di libertà contribuisce un quanto  $h\nu/2$  ad  $E$ . La caduta di  $C_V$  al scendere della temperatura comincia ad essere significativa a  $T = \theta$  e diventa rapidamente estrema come  $T$  diminuisce ulteriormente.

- per  $T \gg \theta$  ovvero  $kT \gg h\nu$

Si è nel limite "classico". Adesso  $h$  è scomparso dalle formule per  $E$  e  $C_V$ . La scala quantistica dei livelli discreti è irrilevante, si comportano come un continuo. Ogni oscillatore, di qualunque frequenza  $\nu$ , dà un contributo  $\bar{\varepsilon} = kT$ : equipartizione dell'energia. Osserviamo come al contrario la caduta di  $\bar{\varepsilon}$  e  $C_V$  sia incomprensibile a livello classico. Ovviamente la scala su cui ciò accade dipende da  $\theta$ .

- In  $S$  compare comunque  $h$ .  $S$  è una quantità intrinsecamente quantistica, poiché

$$S(T) = \int_0^T \frac{C_V}{T} dt$$

bisogna comunque partire da  $T = 0$ . Classicamente

$$S(T) = S(T_0) + Nk \log \frac{T}{T_0}$$

ma non c'è modo di ottenere  $S(T_0)$ . Osserviamo come viceversa l'espressione che si è ottenuta per  $S$ , che è esatta perché ottenuta dalla somma sugli stati senza ulteriori approssimazioni, vada naturalmente a 0 per  $T \rightarrow 0$ , come richiesto dal Terzo Principio, e consistente con la scelta fatta per il fattore  $\phi$ , costante di integrazione arbitraria, posto uguale a zero.

- Valori tipici di  $\theta$

Ricordiamo che  $1 \text{ cm}^{-1} = 1.44 \text{ Kelvin}$ . Quindi, se esprimiamo  $h\nu$  in  $\text{cm}^{-1}$  per ottenere  $\theta$  basta moltiplicare per 1.44. Ad es per  $\bar{\nu} = 1000 \text{ cm}^{-1}$  e'  $\theta = 1400 \text{ K}$ , ma per  $\bar{\nu} = 100 \text{ cm}^{-1}$  e'  $\theta = 140 \text{ K}$ . Così'

$$O_2 \sim 2000 \text{ K} \quad N_2 \sim 3000 \text{ K} \quad H_2 \sim 6000 \text{ K}$$

Quindi per la maggior parte delle vibrazioni molecolari e'  $\theta_{vib} \gg T_{ambiente}$  e contribuiscono molto poco alle proprietà termiche, quasi tutti gli oscillatori sono nello stato fondamentale. Solo nel caso di vibrazioni di bassa frequenza, di qualche  $100 \text{ cm}^{-1}$  come nel caso di legami deboli e atomi molto pesanti, o vibrazioni di uno scheletro complesso, si possono avere contributi importanti e una significativa eccitazione vibrazionale termica.

## 14.1 Note

Andamenti asintotici

- 

$$\varepsilon_{vib} = \frac{1}{2} h\nu \frac{1 + e^{-x}}{1 - e^{-x}}$$

$\varepsilon_{vib}/h\nu$  tende esponenzialmente al limite asintotico  $1/2$  per  $T \rightarrow 0$ , e va asintoticamente sulla retta  $T/\theta$  (come  $(1 - (\theta/T)^2)$ ) per  $T \rightarrow \infty$ .

$$x \rightarrow \infty \Rightarrow \frac{1}{2} \frac{1 + e^{-x}}{1 - e^{-x}} \rightarrow \frac{1}{2} (1 + 2e^{-x} + \dots)$$

$$\begin{aligned} x \rightarrow 0 \Rightarrow \frac{1}{2} \frac{1 + e^{-x}}{1 - e^{-x}} &\rightarrow \frac{1}{2} \frac{2 - x + x^2/2 + \dots}{x - x^2/2 + x^3/6 + \dots} = \frac{1}{x} \frac{1 - x/2 + x^2/4}{1 - x/2 + x^2/6} \\ &= \frac{1}{x} (1 - x/2 + x^2/4)(1 + x/2 - x^2/6 + x^2/4) = \frac{1}{x} (1 + x^2/6) \end{aligned}$$

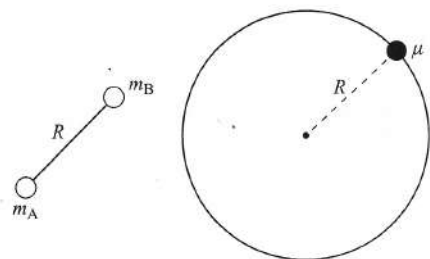


Figure 28: Equivalenza col moto di una particella di massa ridotta vincolata su una sfera

## 15 La funzione di partizione rotazionale

Consideriamo una molecola biatomica nell'approssimazione del rotatore rigido (che ci permette di separare le vibrazioni dalle rotazioni). Abbiamo quindi due atomi di masse  $m_A$  e  $m_B$  separati alla distanza  $R$  (figura 28). Come sappiamo si separa il moto del baricentro, e ci si riconduce al moto di una particella di massa ridotta

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$

che si muove liberamente a distanza fissa  $R$  dall'origine, cioè sulla superficie di una sfera di raggio  $R$ ,  $S = 4\pi R^2$ , con momento di inerzia  $I = \mu R^2$ .

Vediamo per prima cosa una trattazione semiclassica, nel limite di  $T$  sufficientemente alte da ignorare la struttura discreta dei livelli rotazionali. Se consideriamo il sistema come una particella libera, confinata sulla superficie  $S$ , per analogia con la  $z$  traslazionale, in 2 dimensioni avremo

$$z_{rot} = \frac{S}{\Lambda^2} = \left(\frac{2\pi\mu kT}{h^2}\right)^{2/2} S = \frac{2\pi\mu kT}{h^2} 4\pi R^2 = \frac{8\pi^2 I kT}{h^2}$$

che come vedremo è l'espressione corretta, nel caso di una molecola con nuclei diversi. Nel caso però di una molecola omonucleare, le due configurazioni ottenute scambiando i due nuclei non sono distinguibili, e non possono venir contate come due stati diversi. Quindi la particella fittizia  $\mu$  ha a disposizione solo metà della superficie  $S$ , e di conseguenza bisogna dividere per 2 l'espressione trovata. È tradizione definire un cosiddetto numero di

simmetria  $\sigma$

$$\sigma = \begin{cases} 1 & \text{molecola eteronucleare} \\ 2 & \text{molecola omonucleare} \end{cases}$$

e scrivere

$$z_{rot} = \frac{8\pi^2 I k T}{\sigma h^2}$$

Vediamo adesso la derivazione quantistica corretta.

L'energia cinetica classica del rotatore rigido si scrive

$$E = \frac{L^2}{2I}$$

dove  $L^2$  e' il modulo quadro del momento angolare. Notiamo l'analogia con l'energia cinetica traslazionale, al momento lineare  $p$  corrisponde  $L$ , alla massa  $m$  corrisponde il momento di inerzia  $I$ . L'hamiltoniano del sistema si ottiene sostituendo al momento angolare classico il corrispondente operatore quantistico, che chiameremo  $J$  per distinguerlo da altri momenti angolari. Conosciamo le autofunzioni dell'operatore  $J^2$ , sono le armoniche sferiche

$$J^2 Y_{JM} = \hbar^2 J(J+1) Y_{JM}$$

da cui otteniamo subito i livelli energetici del rotatore rigido

$$H = \frac{J^2}{2I} \quad H Y_{JM} = E_J Y_{JM}$$

con

$$E_J = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) \quad \text{con degenerazione } 2J+1$$

in corrispondenza ai possibili valori di  $M$ . La funzione di partizione rotazionale si scrive allora

$$z_{rot} = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) e^{-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 I k T} J(J+1)} = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) e^{-J(J+1) \frac{\theta}{T}}$$

dove si e' definita la temperatura rotazionale

$$\theta_{rot} = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 I k}$$

che al solito governa la scala di temperature su cui i contributi rotazionali cambiano significativamente.

Per temperature basse,  $T \ll \theta_{rot}$  la serie converge rapidamente (l'esponente aumenta col quadrato di  $J$ )

$$z_{rot} = 1 + 3e^{-2\frac{\theta}{T}} + 5e^{-6\frac{\theta}{T}} + 7e^{-12\frac{\theta}{T}} + \dots$$

In particolare per  $T \ll \theta$  tutte le molecole sono congelate nello stato fondamentale,

$$z \rightarrow 1 \quad \varepsilon \rightarrow 0 \quad C_V \rightarrow 0$$

All'estremo opposto  $T \gg \theta_{rot}$  la spaziatura discreta dei livelli diventa insignificante rispetto a  $kT$ , e si possono considerare come un continuo. Questo permette di sostituire alla somma l'integrale corrispondente

$$z_{rot} = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) e^{-J(J+1)\frac{\theta}{T}} \simeq \int_0^{\infty} (2J+1) e^{-J(J+1)\frac{\theta}{T}} dJ$$

Sostituendo

$$J(J+1)\frac{\theta}{T} = x \quad \frac{\theta}{T} (2J+1) dJ = dx$$

l'integrale diventa

$$z_{rot} = \int_0^{\infty} \frac{T}{\theta} e^{-x} dx = \frac{T}{\theta}$$

che coincide con l'espressione semiclassica ricavata inizialmente

$$z_{rot} = \frac{T}{\sigma\theta_{rot}} \quad \theta_{rot} = \frac{h^2}{8\pi^2Ik}$$

a parte l'assenza del numero di simmetria  $\sigma$ , ed e' quindi corretta per il caso eteronucleare. Questo mostra che

- L'espressione semiclassica  $z_{rot} = \frac{T}{\theta}$  e' corretta nel limite delle alte temperature,  $T \gg \theta_{rot}$ . Naturalmente l'espressione quantistica e' corretta ad ogni temperatura. Vedremo piu' avanti il comportamento a temperature piu' basse.
- Nell'espressione derivata quantisticamente manca il fattore  $\sigma = 2$ , presente nel caso omonucleare. Questo proviene al solito dalla simmetria permutazionale della funzione d'onda, che e' necessaria nel caso di particelle identiche, e che non abbiamo considerato. Come si vedra' questa elimina la meta' degli stati quantistici nel caso omonucleare, da cui il fattore  $1/2$  nella  $z_{rot}$ .

Prima di esaminare in dettaglio la trattazione quantistica e il comportamento a basse  $T$ , consideriamo la generalizzazione al caso poliatomico, e il calcolo delle funzioni termodinamiche nel limite  $T \gg \theta_{rot}$ . Il caso delle molecole lineari, considerate come un rotatore rigido, resta identico alle biatomiche, perché i gradi di libertà rotazionali sono gli stessi. Separando il moto del  $CM$  resta quello di un sistema con momento di inerzia assegnato, e posizione individuata dai due angoli che caratterizzano l'asse molecolare. Nel caso non lineare però i gradi di libertà rotazionali diventano 3, e il rotatore ha 3 momenti di inerzia lungo i tre assi principali che sono in generale diversi, convenzionalmente si pone

$$I_A \geq I_B \geq I_C$$

In questo caso non è possibile una soluzione analitica dell'equazione di Schrödinger (i livelli dipendono dai rapporti tra i momenti di inerzia), ma si può trattare il problema in modo classico (che come visto è accurato ad alte  $T$ ), ottenendo l'espressione

$$z_{rot} = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \frac{T^{3/2}}{\sqrt{\theta_A \theta_B \theta_C}}$$

dove

$$\theta_A = \frac{h^2}{8\pi^2 k I_A}$$

e analoghe per  $\theta_B$  e  $\theta_C$  definiscono le temperature rotazionali. Ci sono 3 temperature rotazionali corrispondenti a 3 momenti di inerzia,  $\theta_A \leq \theta_B \leq \theta_C$ , e quindi il limite di alte temperature si ha per  $T \gg \theta_C$ .

Osserviamo che questa espressione generalizza in modo intuitivo quella ottenuta per la molecola biatomica. Si ha un fattore  $\left(\frac{T}{\theta}\right)^{1/2}$  per ogni grado di libertà rotazionale, 2 nel caso lineare, 3 in quello non lineare, dove però i 3 momenti di inerzia possono essere diversi tra loro. Il fattore  $\sqrt{\pi}$  aggiuntivo viene dalla geometria delle rotazioni (la rotazione coinvolge adesso 3 angoli invece che 2) e il numero di simmetria  $\sigma$  è il numero di tutte le rotazioni distinte che mandano la molecola in se' stessa, ossia l'ordine del sottogruppo rotazionale puro del gruppo di simmetria della molecola. Così per  $H_2O$  il gruppo è  $C_2$  e  $\sigma = 2$ , per  $NH_3$  è  $C_3$  e  $\sigma = 3$ , per  $CH_4$  è  $T$  e  $\sigma = 12$ , per  $C_6H_6$  è  $D_6$  e  $\sigma = 12$ , etc.

Consideriamo adesso le funzioni termodinamiche (per singola molecola) nel limite delle alte  $T$ . Per le molecole lineari è

$$\varepsilon_{rot} = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \log \frac{T}{\sigma \theta} = kT$$

per quelle non lineari

$$\varepsilon_{rot} = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \log c T^{3/2} = \frac{3}{2} kT$$

ovvero il consueto risultato classico,  $\varepsilon = 1/2 kT$  per ogni grado di liberta'. Da qui anche il corrispondente risultato per  $C_V = k$  per le lineari,  $C_V = \frac{3}{2}k$  per le molecole non lineari. Ancora

$$A = -kT \log \frac{T}{\sigma\theta} \quad \text{lineari} \quad A = -kT \log \frac{\sqrt{\pi} T^{3/2}}{\sigma(\theta_A\theta_B\theta_C)^{1/2}} \quad \text{non lineari}$$

Da qui ancora il risultato per l'entropia. Per il caso lineare e'

$$S = -\frac{\partial A}{\partial T} = k \log \frac{T}{\sigma\theta} + kT \frac{1}{T} = k \log \frac{eT}{\sigma\theta}$$

Per quelle non lineari

$$S = k \log \frac{\sqrt{\pi} T^{3/2}}{\sigma(\theta_A\theta_B\theta_C)^{1/2}} + \frac{3}{2} kT \frac{1}{T} = k \log \frac{\sqrt{\pi} e^{3/2} T^{3/2}}{\sigma(\theta_A\theta_B\theta_C)^{1/2}}$$

Si vede quindi che ad alte temperature  $\varepsilon_{rot}$  e  $C_V$  sono indipendenti da  $\sigma$  e anche da  $I$ . Al solito le caratteristiche individuali dei livelli sono perse, e si ha il solito contributo classico. Le caratteristiche molecolari restano invece comunque presenti in  $A$  e  $S$ . Per la quasi totalita' delle molecole, le temperature rotazionali sono cosi' basse che il limite classico e' ben verificato (pochi kelvin, o meno, ad es. gia' per  $N_2$   $\theta = 2.9 K$ , ovviamente molecole piu' grandi hanno momenti d'inerzia molto maggiori e  $\theta$  ancora piu' piccole). Come indicazione pratica, tale limite e' accurato entro qualche per cento per  $T > \sim 5\theta$ .

Osserviamo che vi e' un apparente paradosso nel caso (ipotetico) di una molecola quasi lineare, (figura 29), ad es. una triatomica con deviazione dalla linearita' di un angolo piccolissimo. Da un punto di vista formale la molecola non e' lineare, quindi ad esempio dovrebbe avere un  $C_V = 3/2k$ , quindi nettamente differente da una lineare, mentre il senso fisico ci dice che non puo' essere cosi'. La soluzione e' che in tal caso uno dei momenti di inerzia e' estremamente piccolo ( $I_C \simeq 0$ ), e quindi la corrispondente  $\theta_{rot}$  e' cosi' alta, che quel grado di liberta' e' congelato a tutti gli effetti, e non da' contributo alla capacita' termica.



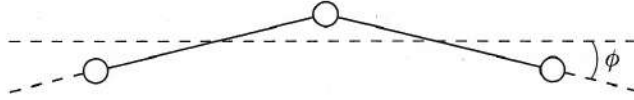


Fig. 2.6

Figure 29: Momenti di inerzia di una molecola quasi lineare

Riconsideriamo adesso la trattazione quantistica per le molecole biatomiche. Abbiamo scritto

$$z_{rot} = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) e^{J(J+1)\frac{\theta}{T}}$$

questa espressione ignora però il requisito di simmetria permutazionale della funzione d'onda totale  $\Psi$  nel caso di due nuclei identici. Sappiamo che deve essere

$$P_{12}\Psi = \Psi \quad \text{bosoni}$$

oppure

$$P_{12}\Psi = -\Psi \quad \text{fermioni}$$

e che la simmetria permutazionale è legata allo spin delle particelle identiche, particelle con spin intero sono bosoni, con spin semintero sono fermioni. Così ad esempio, nel caso dei nuclei, lo spin  $I$  è

$$I = 0 \quad {}^4\text{He}, {}^{12}\text{C}, {}^{16}\text{O}, \dots \quad I = 1 \quad {}^2\text{H}, {}^{14}\text{N}, \dots \quad \text{che sono bosoni}$$

$$I = \frac{1}{2} \quad {}^1\text{H}, {}^3\text{He}, {}^7\text{Li}, {}^{19}\text{F}, {}^{31}\text{P}, {}^{35}\text{Cl}, {}^{37}\text{Cl}, \dots \quad \text{che sono fermioni}$$

Dobbiamo considerare adesso in dettaglio l'effetto della permutazione  $P_{12}$  sulla funzione d'onda globale

$$\Psi_{int} = \Psi_{el} \cdot \Psi_{vib} \cdot \Psi_{rot} \cdot \Psi_{spin}$$

(la permutazione lascia inalterato il centro di massa, non ha alcun effetto sulla parte traslazionale)

Poiché nell'approssimazione considerata  $\Psi_{el}$  si riferisce all'approssimazione di B.O., in realtà contiene parametricamente le coordinate nucleari. Scambiare i due nuclei equivale a invertire il sistema di riferimento (relativo alla

configurazione nucleare) rispetto a cui sono definite le coordinate elettroniche e quindi equivale all'inversione delle coordinate elettroniche rispetto al centro di simmetria. Da' un fattore  $+1$  se la funzione elettronica e' pari ( $g$ ) o  $-1$  se e' dispari ( $u$ ). La maggior parte degli stati elettronici fondamentali delle molecole biatomiche stabili e' un guscio chiuso di simmetria  $^1\Sigma_g^+$ , quindi completamente simmetrico, pertanto non da' alcun contributo. Nel seguito ci limitiamo a questi (osserviamo che nel caso di un momento angolare elettronico orbitale, ad esempio uno stato  $\Pi$ , o di spin, la situazione puo' essere ulteriormente complicata dall'accoppiamento tra il momento angolare elettronico e quello rotazionale).

$P_{12}$ , che per le coordinate equivale all'inversione spaziale  $i$ , inverte il raggio vettore  $\bar{R}$  dal nucleo 1 al nucleo 2. La funzione vibrazionale dipende solo dal modulo  $R$ , e quindi resta invariata, la funzione rotazionale invece, che e' un'armonica sferica  $\Psi_{rot} = Y_{JM}$ , ha una parita' uguale a quella del numero quantico  $J$ . Quindi in totale e'

$$P_{12}\Psi_{int} = i(\Psi_{el} \cdot \Psi_{vib} \cdot \Psi_{rot}) \cdot P_{12}\Psi_{spin} = (-1)^J(\pm 1)$$

Le funzioni di spin nucleare sono date da tutti i possibili prodotti

$$\{\chi_{m_1}(1)\chi_{m_2}(2)\}$$

dove  $m = -I, -I + 1, \dots, I$  e' la proiezione dello spin,  $2I + 1$  valori, quindi in totale  $(2I + 1)^2$  prodotti. Ad esempio per  $I = \frac{1}{2}$ ,  $\chi_{\frac{1}{2}} \equiv \alpha$ ,  $\chi_{-\frac{1}{2}} \equiv \beta$ , si hanno i 4 prodotti

$$\{\alpha\alpha, \alpha\beta, \beta\alpha, \beta\beta\}$$

Di questi prodotti, quelli diagonali,  $\chi_{m_1}\chi_{m_1}$ , in numero di  $2I + 1$ , sono simmetrici rispetto a  $P_{12}$ . I rimanenti

$$(2I + 1)^2 - (2I + 1) = 2I(2I + 1)$$

si possono simmetrizzare e antisimmetrizzare a coppie

$$\{\chi_1 \chi_2\} \equiv \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_1 \chi_2 + \chi_2 \chi_1), \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_1 \chi_2 - \chi_2 \chi_1) \right\}$$

E' uso chiamare stati "orto" gli stati di spin simmetrici, e "para" quelli antisimmetrici. Ci sono quindi in totale

$$g_p = I(2I + 1)$$

stati "para" e

$$g_o = (I + 1)(2I + 1)$$

stati "orto",  $g = g_o + g_p$ . Così' per  $I = \frac{1}{2}$  ci sono 3 stati orto, corrispondenti al valore per lo spin totale  $I_{tot} = 1$  e 1 stato para, relativo a  $I_{tot} = 0$

$$\text{orto : } \left\{ \alpha\alpha, \frac{1}{\sqrt{2}}\alpha\beta + \beta\alpha, \beta\beta \right\}, \quad g_o = 3$$

$$\text{para : } \frac{1}{\sqrt{2}}\alpha\beta - \beta\alpha, \quad g_p = 1$$

La simmetria permutazionale globale della  $\Psi$  accoppia la parte spaziale della funzione d'onda a quella di spin, in particolare nel nostro caso la simmetria della  $\Psi_{rot}$ . Per i bosoni i soli possibili prodotti ( $\Psi_{rot}\Psi_{spin}$ ) sono quelli (*pari - pari*) oppure quelli (*dispari - dispari*), mentre per i fermioni solo quelli di parita' opposta.

E' quindi

- nuclei non equivalenti

$$z_{rot} \cdot z_{spin} = g \sum_{J=0}^{\infty} (2J + 1) e^{-J(J+1)\frac{\theta}{T}}$$

- nuclei equivalenti, bosoni

$$z_{rot} \cdot z_{spin} = g_o \sum_{J=0}^{pari} (2J + 1) e^{-J(J+1)\frac{\theta}{T}} + g_p \sum_{J=1}^{dispari} (2J + 1) e^{-J(J+1)\frac{\theta}{T}}$$

- nuclei equivalenti, fermioni

$$z_{rot} \cdot z_{spin} = g_p \sum_{J=0}^{pari} (2J + 1) e^{-J(J+1)\frac{\theta}{T}} + g_o \sum_{J=1}^{dispari} (2J + 1) e^{-J(J+1)\frac{\theta}{T}}$$

- Nel seguito indichiamo con  $z_o$  e  $z_p$  i due contributi rotazionali relativi agli stato orto e para rispettivamente, ad esempio

$$z_p = \sum_{J=0}^{pari} = 1 + 5e^{-6\frac{\theta}{T}} + 9e^{-20\frac{\theta}{T}} + \dots$$

$$z_o = \sum_{J=0}^{dispari} = 3e^{-2\frac{\theta}{T}} + 7e^{-12\frac{\theta}{T}} + \dots$$

nel caso dei fermioni (si scambiano i ruoli nel caso dei bosoni). Quindi in generale potremo scrivere per entrambi i casi

$$z_{rot} \cdot z_{spin} = g_p z_p + g_o z_o$$

A basse  $T$  le due serie con  $J$  pari e  $J$  dispari hanno valori molto diversi, ma ad alte  $T$  i termini individuali differiscono di poco, e poiche' in ciascuna somma ci sono solo meta' termini, entrambe danno un contributo pari alla meta' rispetto alla somma originaria.

$$\sum_{J=0}^{pari} (2J+1)e^{-J(J+1)\frac{\theta}{T}} = \sum_{J=1}^{dispari} (2J+1)e^{-J(J+1)\frac{\theta}{T}} = \frac{T}{2\theta} \quad T \gg \theta$$

e quindi

$$z_{rot} \cdot z_{spin} = g_p \cdot \frac{T}{2\theta} + g_o \cdot \frac{T}{2\theta} = g \cdot \frac{T}{2\theta}$$

che e' meta' del valore originario. Ad alte  $T$  inoltre gli stati orto e para (all'equilibrio) sono popolati nel rapporto statistico  $p_o : p_p$ , ad esempio per  $H_2$ , ( $I = \frac{1}{2}$ ) come 3 : 1. In generale il rapporto  $p_o : p_p$  ad ogni temperatura e' dato dal rapporto tra le probabilita' dei rispettivi stati

$$\frac{p_o}{p_p} = \frac{g_o z_o}{g_p z_p}$$

Rivediamo il caso a basse temperature. Osserviamo che  $z_{rot} = z_{rot}(\frac{T}{\theta})$  (come pure le due serie ottenute relative ai soli termini con  $J$  pari o  $J$  dispari) e' una funzione universale di  $(\frac{T}{\theta})$ , e quindi possono venir calcolate numericamente una volta per tutte. Come si e' detto, per  $T$  non molto superiori a  $\theta$ , la serie converge rapidamente. Così' i primi 4 termini

$$z_{rot} = 1 + 3e^{-2\frac{\theta}{T}} + 5e^{-6\frac{\theta}{T}} + 7e^{-12\frac{\theta}{T}}$$

forniscono gia' un'approssimazione corretta entro lo 0.1 % per  $T < 1.4\theta$ . Per  $T$  intermedie, si puo' sommare la serie con la cosiddetta formula di Eulero - Mc Laurin, che fornisce il risultato

$$z_{rot} = \frac{T}{\theta} \left( 1 + \frac{1}{3} \frac{\theta}{T} + \frac{1}{15} \left(\frac{\theta}{T}\right)^2 + \frac{4}{315} \left(\frac{\theta}{T}\right)^3 + \dots \right)$$

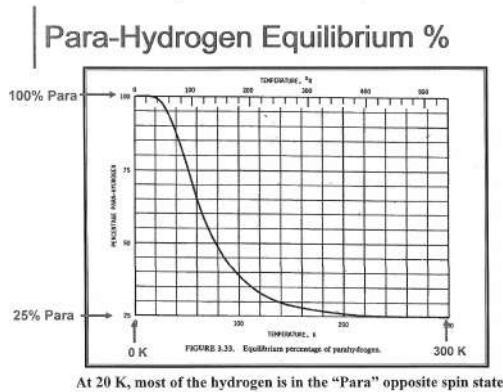


Figure 30: Andamento del rapporto orto/para per  $H_2$  all'equilibrio

che è accurata entro l'1 %, tenendo i primi 4 termini, per  $\frac{\theta}{T} < 1$ . Riconosciamo nel primo termine il risultato asintotico ad alta  $T$ , già visto. Da queste espressioni per  $z_{rot}$  si possono facilmente ricavare quelle per le altre grandezze termodinamiche, cioè i contributi rotazionale a  $E$ ,  $C_V$ ,  $A$ ,  $S$ , etc.

Consideriamo adesso il caso specifico della molecola di  $H_2$ , che essendo la più leggera, ha il più piccolo momento di inerzia, e quindi la più alta temperatura rotazionale,  $\theta_{rot} = 84 K$  (per  $HD$  è  $\theta_{rot} = 63 K$ , per  $D_2$  è  $\theta_{rot} = 42 K$ ). Ad alte  $T$  tutte e tre le molecole si comportano allo stesso modo, e il contributo rotazionale a  $C_V$  molare è  $R$ . Inoltre per  $H_2$  il rapporto orto/para è 3 (per  $D_2$  è 2).

A basse  $T$  però le proprietà termodinamiche differiscono fortemente, e così il rapporto orto/para, che è riportato in figura 30. In particolare per  $T \ll \theta$  è

$$\frac{p_o}{p_p} = \frac{9e^{-2\frac{\theta}{T}}}{1} \rightarrow 0 \quad \text{per } T \rightarrow 0$$

e quindi all'equilibrio a  $T$  molto basse  $H_2$  si trova al 100% nella forma para.

L'andamento dei  $C_V$  è riportato in figura 31. La curva  $A$  rappresenta il caso di  $HD$  (biatomica eteronucleare). La curva  $B$  è quella che si ottiene calcolando

$$C_V = p_o C_V(o) + p_p C_V(p)$$

come media dei  $C_V$  relativi alle forme orto e para, pesati con le rispettive popolazioni statistiche, che però non è quella che si osserva sperimentally.

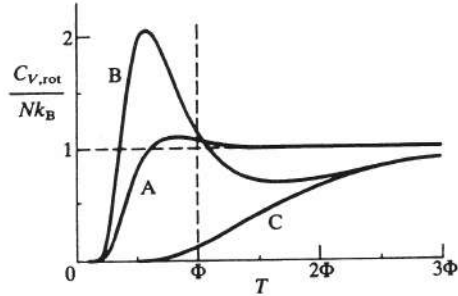


Figure 31: Andamento dei  $C_V$  per  $HD$  (A)  $H_2$  all'equilibrio (B) e orto:para=3:1 (C)

mente in condizioni normali. Quello che si osserva e' invece la curva  $C$ , che rappresenta invece la media dei  $C_V$  pesati con le popolazioni all'equilibrio,  $p_o = 3/4$ ,  $p_p = 1/4$ . Questo succede perche' l'interconversione orto-para, che richiede un cambiamento dello spin totale dei due nuclei, e' molto difficile, e la miscela orto-para all'equilibrio a temperatura ambiente resta in uno stato metastabile, con le popolazioni congelate a tale valore. Se invece si opera in presenza di un catalizzatore (carbone attivo, polvere di Pd, su cui  $H_2$  si dissocia e ricombina, o sostanze paramagnetiche), che rende l'interconversione veloce, si osserva la curva  $B$ , che corrisponde alla situazione di equilibrio a tutte le temperature. A basse  $T$  il  $C_V$  della forma para e' molto piu' alto di quello della forma orto. Per questo lo stoccaggio di idrogeno liquido e' problematico, perche' la miscela orto:para = 3:1 si converte lentamente nel 100% di para, liberando una forte quantita' di calore che mette in ebollizione il liquido.

Il confronto con i dati sperimentali e' eccellente, ed e' riportato in figura 32, assieme al diagramma di stato di  $H_2$ , figura 33 .

## 16 La funzione di partizione elettronica

Generalmente, per sistemi stabili (atomi e molecole a guscio chiuso, lo stato elettronico fondamentale e' non degenere, con energia  $E_0$ , e la separazione con il primo stato eccitato e' dell'ordine di alcuni eV. Ricordando che  $1 eV \simeq 11600K$ , a temperature normali il contributo degli stati eccitati alla funzione

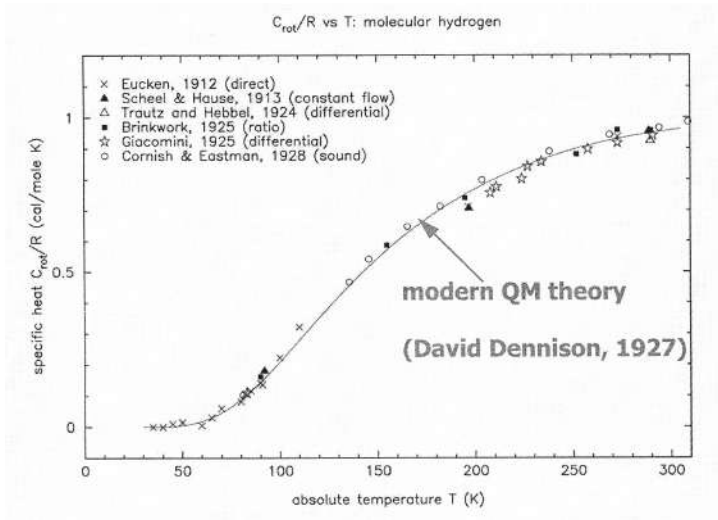


Figure 32:  $C_V$  di  $H_2$  normale, confronto tra teoria ed esperimento

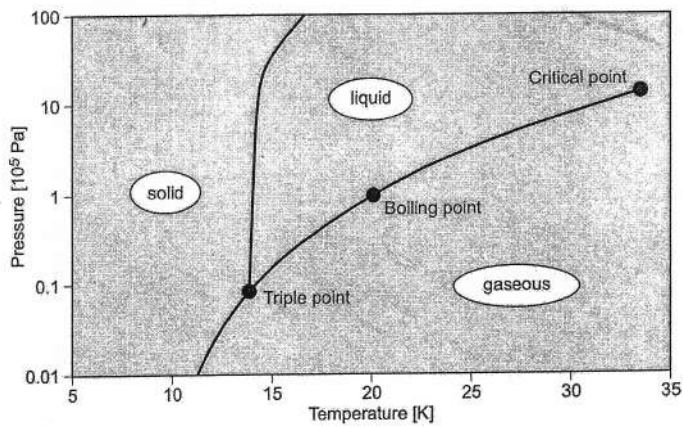


Fig. 1-1: Phase diagram of hydrogen

Figure 33: Diagramma di stato di  $H_2$

di partizione e' trascurabile. Se includiamo anche la possibilita' di degenerazione, di ordine  $g_0$ , per lo stato fondamentale, e'

$$z_{el} = g_0 e^{-\frac{E_0}{kT}}$$

Poiche' lo zero di energia e' arbitrario, si puo' scegliere  $E_0 = 0$ , e la funzione di partizione elettronica si riduce a  $g_0$  e

$$z_{int} = g_0 \cdot z_{vib} \cdot z_{rot}$$

Da

$$\varepsilon_{int} = -k \frac{\partial \log z_{int}}{\partial 1/T}$$

si vede che  $g_0$  non da' alcun contributo, e quindi nemmeno alla capacita' termica. Contribuisce invece un fattore additivo costante all'entropia e all'energia  $A$ . Se  $a_{int}$  e  $s_{int}$  sono i contributi corrispondenti per molecola, e'

$$a_{int} = -kT \log z_{int} \quad \text{e} \quad s_{int} = -\frac{\partial a_{int}}{\partial T}$$

cosicche' il fattore extra  $g_0$  in  $z_{int}$  contribuisce a un fattore additivo  $-kT \log g_0$  ad  $a_{int}$  e  $k \log g_0$  a  $s_{int}$

Se abbiamo un solo componente e consideriamo solo lo stato fondamentale, e' del tutto lecito porre  $E_0 = 0$  per l'energia elettronica dello stato fondamentale. Questo corrisponde a prendere come 0 il minimo della corrispondente curva di energia potenziale. Se per una ragione qualsiasi scegliessimo un altro valore  $E_0 \neq 0$ , tutti i termini contribuirebbero un fattore  $e^{-E_0/kT}$  che si fattorizza e va a moltiplicare  $z_{int}$

$$z_{int} = g_0 e^{-\frac{E_0}{kT}} \cdot z_{vib} \cdot z_{rot}$$

L'effetto e' di aggiungere  $E_0$  a  $\varepsilon_{int}$ , come atteso, e cosi pure ad  $a_{int}$ , mentre sia  $c_{int}$  e  $s_{int}$  restano inalterati.

Limitandosi a considerare lo stato fondamentale, si vede che considerare  $g_0$  e' banale, e cambiare il valore di  $E_0$  non produce alcuna conseguenza fisica. Questo pero' non e' piu' vero nel caso di una miscela di piu' componenti, perche' in tal caso le energie relative dei diversi stati fondamentali devono essere messe sulla stessa scala, e anche le degenerazioni sono importanti.

Se inoltre e' necessario fare entrare in gioco anche stati elettronici eccitati, e' necessario tener conto accuratamente delle loro degenerazioni e delle



loro energie relative. Inoltre le energie elettroniche e nucleari non sono strettamente separabili. Infatti i contributi rotazionale e vibrazionali riflettono la geometria della molecola e le costanti di forza, che sono determinate dalla specifica funzione di energia potenziale dello stato elettronico considerato, cosicché, per lo stato elettronico  $i$ -esimo avremo

$$E_i = E_{el}(i) + E_{vib}(i) + E_{rot}(i)$$

Quindi e'

$$z_{int} \neq z_{el} \cdot z_{vib} \cdot z_{rot}$$

ma e' invece

$$z_{int} = \sum_i g_{el}(i) e^{-E_i/kT} z_{vib}(i) z_{rot}(i)$$

Vediamo alcuni esempi

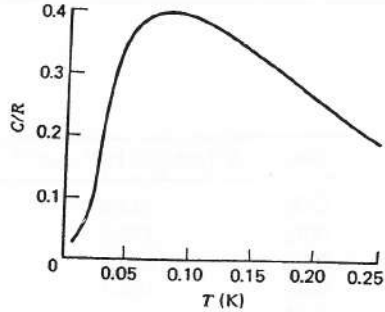
1. Per l'atomo di He il primo stato eccitato,  $1s2s\ ^3S$  sta a circa 20 eV sopra lo stato fondamentale. A 300 °K e'  $\Delta E/kT = 770$  e  $n_1/n_0 \simeq 10^{-334}$ , ancora a 3000 K e'  $n_1/n_0 \simeq 10^{-33}$ . Affinche' si abbiano popolazioni apprezzabili occorrono stati eccitati entro alcune centinaia di  $cm^{-1}$
2. Gli atomi a guscio aperto hanno invece normalmente stati elettronici eccitati molto bassi, sia per lo splitting spin-orbita, sia per quello di multipletto (specialmente gli elementi di transizione e i lantanidi). Ad es. nell'atomo di F  $1s^2 2s^2 2p^5$  la separazione spin-orbita dei due livelli  $^2P_{3/2} - ^2P_{1/2} = 404.1\ cm^{-1}$ . La frazione  $f = n_1/n_0$  di atomi nel primo stato eccitato e'

$T(^{\circ}K)$	200	400	600	800	1000	1200	2000
$f$	.027	.105	.160	.195	.219	.236	.272

Lo stato successivo e' a 12.7 eV, e la sua popolazione non e' mai significativa.

Così' l'atomo di O  $1s^2 2s^2 2p^4$  ha i livelli piu' bassi (in  $cm^{-1}$ )

$^3P_2$	0
$^3P_1$	158.265
$^3P_0$	226.977
$^1D_2$	15867.862
$^1S_0$	33792.583



Specific heat of potassium chrome alum in units of  $R$ . Adapted from B. Bleaney, *Proc. Roy. Soc. (Lond.) A204*, 216 (1950).

Figure 34: Anomalia di Schottky elettronica

e il Ni

$3d^8 4s^2$	${}^3F_4$	0
$3d^9 4s^1$	${}^3D_3$	204.787
$3d^9 4s^1$	${}^3D_2$	879.816
$3d^8 4s^2$	${}^3F_3$	1332.164

- La comparsa di eccitazione termica in stati elettronici eccitati e' identica al trattamento del sistema a 2 (n) livelli. Il risultato e' l'aggiunta di un contributo a  $C_v$  tipo "anomalia di Schottky" come gia' visto. Questo ad esempio si osserva in composti contenenti ioni di transizione, o di lantanidi, o attinidi, con elettroni  $d$  o  $f$  spaiati, la cui degenerazione e' rimossa dal campo cristallino o dei leganti (figura 34).
- Per le piccole molecole comuni, le sole eccezioni sono  $NO$  e  $O_2$ , con  $\Theta_{el} \simeq 75^\circ K$  per  $NO$  e  $5000^\circ K$  per  $O_2$ . Stati eccitati piu' bassi sono di nuovo frequenti in sistemi a guscio aperto, come complessi di metalli di transizione con elettroni spaiati.
- Esercizio. Le 2 linee del doppietto D del sodio sono a  $5895.3$  e  $5889.96 \text{ \AA}$  relative a transizioni allo stato fondamentale (emissione) dai due stati iniziali  ${}^2P_{3/2}$  e  ${}^2P_{1/2}$ , col primo a energia piu' alta. Questi sono i primi

livelli eccitati dell'atomo di  $Na$ . A quali  $T$  nel vapore di  $Na$  questi livelli hanno popolazioni identiche?

Se li chiamiamo 1 e 2, il rapporto tra le popolazioni e'

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{g_1 e^{-E_1/kT}}{g_2 e^{-E_2/kT}} = \frac{g_1}{g_2} e^{-\frac{E_1-E_2}{kT}} = 1$$

$$e^{-\frac{E_1-E_2}{kT}} = \frac{g_2}{g_1} = \frac{1}{2} \quad \frac{E_1 - E_2}{kT} = \log 2 \quad T = \frac{E_1 - E_2}{k \log 2} = 36^\circ K$$

A  $T$  piu' alte il rapporto  $p_1/p_2$  va rapidamente al valore statistico 2 perche'  $\Delta E \ll T$ .

## 17 La funzione di partizione completa

Possiamo riassumere i risultati fin qui visti per i contributi alla funzione di partizione molecolare

•

$$z_{tras} = \frac{V}{\Lambda^3} \quad \Lambda = \left( \frac{h^2}{2\pi m k T} \right)^{\frac{1}{2}}$$

•  $z_{rot}$  (consideriamo solo il limite ad alta temperatura)

$$z_{rot} = \frac{T}{\sigma \theta} \quad \text{molecole lineari}$$

$$z_{rot} = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \frac{T^{3/2}}{\sqrt{\theta_A \theta_B \theta_C}} \quad \text{molecole non lineari}$$

dove

$$\theta_A = \frac{h^2}{8\pi^2 k I_A}$$

•

$$z_{vib} = \frac{e^{-\frac{\theta}{2T}}}{1 - e^{-\frac{\theta}{T}}} \quad \theta = \frac{h\nu}{k}$$

si ha un contributo di questo tipo per ogni vibrazione molecolare (modo normale,  $3N - 5$  molecole lineari,  $3N - 6$  molecole non lineari).

•

$$z_{el} = g_0 e^{-\frac{E_0}{kT}}$$

dove  $g_0$  e' la degenerazione dello stato elettronico e  $E_0$  il valore dell'energia al minimo della buca di potenziale, se solo lo stato elettronico fondamentale e' eccitato a quella temperatura. Altrimenti si generalizza come gia' visto.

•

$$z_{nucspin} = g_{nucspin}$$

e come gia' detto di solito non da' alcun contributo alle proprieta' termodinamiche.

Da queste si ottengono le espressioni per le altre proprieta' termodinamiche riportate in tabella 35.

In tabella 36 sono riportati i parametri molecolari per alcune molecole biatomiche, e in tabella 37 per alcune poliatomiche. Commentiamo brevemente

- Temperature rotazionali  $\theta_{rot}$ : a parte  $H_2$  ( $HD, D_2$ ) e le molecole che hanno un atomo pesante unico contornato da idrogeni (es.  $H_2O, NH_3, HCl$ ), le  $\theta_{rot}$  sono di pochi Kelvin. Poiche' a tali  $T$ , tranne  $H_2$ , le altre molecole sono tutte solide, per i gas in condizioni normali si e' sempre nel limite di alte  $T$  (classico) per  $z_{rot}$ . Il contributo a  $C_V$  e' quindi  $k$  (lineari) o  $3/2k$  (non lineari) per molecola.
- Temperature vibrazionali  $\theta_{vib}$ : per vibrazioni di stiramento che coinvolgono atomi leggeri e legami forti, ricordando  $\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ , dove  $k$  qui e' la costante di forza del legame, e  $\mu$  la massa ridotta, e'  $\theta_{vib} \sim 10^3 K$ , quindi a  $T$  ordinarie ( $\sim 300 K$ ) quasi tutte le molecole si trovano nello stato fondamentale  $v = 0$  (per quella vibrazione) e il contributo a  $C_V$  e' molto piccolo. Per legami piu' deboli e atomi piu' pesanti (ad. es. alogeni, vedi  $I_2$ , e ancora di piu molecole come  $Na_2, K_2$  dove il legame e' molto debole) le  $\theta_{vib}$  possono essere comparabili a  $T$  ambiente, e una frazione significativa di molecole e' in stati vibrazionali eccitati. Lo stesso per vibrazioni di bending, che hanno  $k$  piu' piccoli (vedi  $CCl_4$ ).

### THERMODYNAMIC FUNCTIONS

We can now use the results of Sections 8-1 and 8-2 to construct  $\bar{z}(V, T)$ . We get for linear polyatomic molecules

$$\bar{z} = \left( \frac{2\pi M k T}{h^2} \right)^{3/2} V \cdot \frac{T}{\sigma \Theta_r} \cdot \left\{ \prod_{j=1}^{3n-5} \frac{e^{-\Theta_{vj}/2T}}{(1 - e^{-\Theta_{vj}/T})} \right\} \omega_{e1} e^{D_e/kT} \quad (8-23)$$

$$-\frac{A}{NkT} = \ln \left[ \left( \frac{2\pi M k T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{V e}{N} \right] + \ln \left( \frac{T}{\sigma \Theta_r} \right) - \sum_{j=1}^{3n-5} \left[ \frac{\Theta_{vj}}{2T} + \ln(1 - e^{-\Theta_{vj}/T}) \right] + \frac{D_e}{kT} + \ln \omega_{e1} \quad (8-24)$$

$$\frac{E}{NkT} = \frac{3}{2} + \frac{3}{2} + \sum_{j=1}^{3n-5} \left[ \left( \frac{\Theta_{vj}}{2T} \right) + \frac{\Theta_{vj}/T}{(e^{\Theta_{vj}/T} - 1)} \right] - \frac{D_e}{kT} \quad (8-25)$$

$$\frac{C_V}{Nk} = \frac{3}{2} + \frac{3}{2} + \sum_{j=1}^{3n-5} \left( \frac{\Theta_{vj}}{T} \right)^2 \frac{e^{\Theta_{vj}/T}}{(e^{\Theta_{vj}/T} - 1)^2} \quad (8-26)$$

$$\frac{S}{Nk} = \ln \left[ \left( \frac{2\pi M k T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{V e^{5/2}}{N} \right] + \ln \left( \frac{T e}{\sigma \Theta_r} \right) + \sum_{j=1}^{3n-5} \left[ \frac{\Theta_{vj}/T}{e^{\Theta_{vj}/T} - 1} - \ln(1 - e^{-\Theta_{vj}/T}) \right] + \ln \omega_{e1} \quad (8-27)$$

$$pV = NkT \quad (8-28)$$

$$\Theta_v = \frac{h\nu}{k}$$

$$\Theta_r = \frac{h^2}{2Ik}$$

and for nonlinear polyatomic molecules:

$$\bar{z} = \left( \frac{2\pi M k T}{h^2} \right)^{3/2} V \cdot \frac{\pi^{1/2}}{\sigma} \left( \frac{T^3}{\Theta_A \Theta_B \Theta_C} \right)^{1/2} \cdot \left\{ \prod_{j=1}^{3n-6} \frac{e^{-\Theta_{vj}/2T}}{(1 - e^{-\Theta_{vj}/T})} \right\} \omega_{e1} e^{D_e/kT} \quad (8-29)$$

$$-\frac{A}{NkT} = \ln \left[ \left( \frac{2\pi M k T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{V e}{N} \right] + \ln \frac{\pi^{1/2}}{\sigma} \left( \frac{T^3}{\Theta_A \Theta_B \Theta_C} \right)^{1/2} - \sum_{j=1}^{3n-6} \left[ \frac{\Theta_{vj}}{2T} + \ln(1 - e^{-\Theta_{vj}/T}) \right] + \frac{D_e}{kT} + \ln \omega_{e1} \quad (8-30)$$

$$\frac{E}{NkT} = \frac{3}{2} + \frac{3}{2} + \sum_{j=1}^{3n-6} \left( \frac{\Theta_{vj}}{2T} + \frac{\Theta_{vj}/T}{e^{\Theta_{vj}/T} - 1} \right) - \frac{D_e}{kT} \quad (8-31)$$

$$\frac{C_V}{Nk} = \frac{3}{2} + \frac{3}{2} + \sum_{j=1}^{3n-6} \left( \frac{\Theta_{vj}}{T} \right)^2 \frac{e^{\Theta_{vj}/T}}{(e^{\Theta_{vj}/T} - 1)^2} \quad (8-32)$$

$$\frac{S}{Nk} = \ln \left[ \left( \frac{2\pi M k T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{V e^{5/2}}{N} \right] + \ln \frac{\pi^{1/2} e^{3/2}}{\sigma} \left( \frac{T^3}{\Theta_A \Theta_B \Theta_C} \right)^{1/2} + \sum_{j=1}^{3n-6} \left[ \frac{\Theta_{vj}/T}{e^{\Theta_{vj}/T} - 1} - \ln(1 - e^{-\Theta_{vj}/T}) \right] + \ln \omega_{e1} \quad (8-33)$$

$$pV = NkT \quad (8-34)$$

Figure 35: Proprieta' termodinamiche per il gas perfetto

Molecular constants for several diatomic molecules\*

molecule	electronic state	$\bar{\omega}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Theta_p$ (°K)	$\bar{B}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Theta_r$ (°K)	$k \times 10^{-5}$ (dynes/cm)	$D_0$ (kcal/mole)
H <sub>2</sub>	<sup>1</sup> $\Sigma_g^+$	4320	6215	59.3	85.3	5.5	103.2
D <sub>2</sub>	<sup>1</sup> $\Sigma_g^+$	3054	4394	29.9	42.7	5.5	104.6
Cl <sub>2</sub>	<sup>1</sup> $\Sigma_g^+$	561	808	0.244	0.351	3.2	57.1
Br <sub>2</sub>	<sup>1</sup> $\Sigma_g^+$	322	463	0.0809	0.116	2.4	45.4
I <sub>2</sub>	<sup>1</sup> $\Sigma_g^+$	214	308	0.0373	0.0537	1.7	35.6
O <sub>2</sub>	<sup>3</sup> $\Sigma_g^-$	1568	2256	1.437	2.07	11.6	118.0
N <sub>2</sub>	<sup>1</sup> $\Sigma_g^+$	2345	3374	2.001	2.88	22.6	225.1
CO	<sup>1</sup> $\Sigma^+$	2157	3103	1.925	2.77	18.7	255.8
NO	<sup>2</sup> $\Pi_{1/2}$	1890	2719	1.695	2.45	15.7	150.0
HCl	<sup>1</sup> $\Sigma^+$	2938	4227	10.44	15.02	4.9	102.2
HBr	<sup>1</sup> $\Sigma^+$	2640	3787	8.36	12.02	3.9	82.4
HI	<sup>1</sup> $\Sigma^+$	2270	3266	6.46	9.06	3.0	70.5
Na <sub>2</sub>	<sup>1</sup> $\Sigma_g^+$	159	229	0.154	0.221	0.17	17.3
K <sub>2</sub>	<sup>1</sup> $\Sigma_g^+$	92.3	133	0.0561	0.081	0.10	15.8

\* These parameters were obtained from a variety of sources and do not necessarily represent the most accurate values since they are obtained under the rigid rotor-harmonic oscillator approximation.

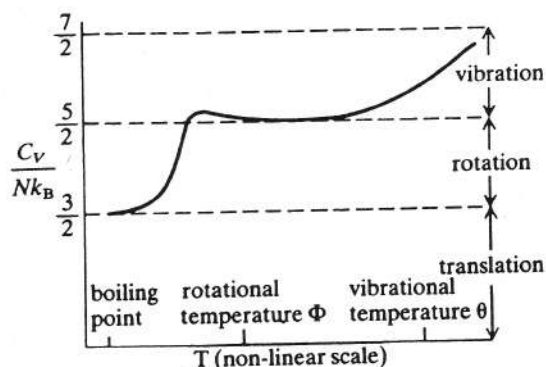
Figure 36: Costanti molecolari per alcune molecole biatomiche

Values of the characteristic rotational temperatures, the characteristic vibrational temperatures, and  $D_0$  for polyatomic molecules\*

molecule	$\Theta_{rot}$ (°K)			$\Theta_{vib}$ (°K)	$D_0$ (kcal/mole)
CO <sub>2</sub>		0.561		3360, 954(2), 1890	381.5
H <sub>2</sub> O	40.1	20.9	13.4	5360, 5160, 2290	219.3
NH <sub>3</sub>	13.6	13.6	8.92	4800, 1360, 4880(2), 2330(2)	276.8
ClO <sub>2</sub>	2.50	0.478	0.400	1360, 640, 1600	90.4
SO <sub>2</sub>	2.92	0.495	0.422	1660, 750, 1960	254.0
N <sub>2</sub> O		0.603		3200, 850(2), 1840	263.8
NO <sub>2</sub>	11.5	0.624	0.590	1900, 1980, 2330	221.8
CH <sub>4</sub>	7.54	7.54	7.54	4170, 2180(2), 4320(3), 1870(3)	392.1
CH <sub>3</sub> Cl	7.32	0.637	0.637	4270, 1950, 1050, 4380(2), 2140(2), 1460(2)	370.7
CCl <sub>4</sub>	0.0823	0.0823	0.0823	660, 310(2), 1120(3), 450(3)	308.8

\* These parameters were obtained from a variety of sources and do not necessarily represent the most accurate values since they are obtained under the rigid rotor-harmonic oscillator approximation.

Figure 37: Costanti molecolari per alcune molecole politomiche



The variation of heat capacity  $C_V$  with temperature for a diatomic gas, showing schematically the contributions of translation, rotation and vibration.

Figure 38: Andamento delle capacita' termiche molecolari

- Un andamento schematico dei  $C_V$  in funzione della temperatura e' illustrato in figura 38. A temperature molto basse (in pratica solo per  $H_2$  e isotopomeri) tutti i gradi di liberta' sono congelati, e l'unico contributo a  $C_V$  e' quello traslazionale, pari a  $3/2k$ . Questo e' quello che si osserva accuratamente per i gas monoatomici (es. gas nobili). Al crescere di  $T$  attorno alla temperatura rotazionale, le rotazioni cominciano a contribuire a  $C_V$ , fino al limite classico, pari a  $1/2k$  per ogni grado di liberta' rotazionale, e  $C_V$  sale a un valore totale di  $5/2k$  (lineari) o  $3k$  (non lineari). Fino a questo punto le vibrazioni contribuiscono poco, ma al crescere di  $T$ , a seconda delle  $\theta_{vib}$  della molecola specifica, cominciano a dare un contributo importante, e il  $C_V$  aumenta ancora, anche se raramente raggiunge il limite classico di  $k$  per ogni modo vibrazionale, perche' a un certo punto la molecola si dissocia. Come gia' detto, nel caso di molecole stabili a guscio chiuso, gli stati elettronici eccitati sono sempre congelati, e non danno contributo al  $C_V$ .

Vediamo qualche esempio in tabella 39. In  $CO_2$  i 2 modi di stiramento hanno  $\theta_{vib}$  alte, ma i due modi degeneri di piegamento hanno  $\theta_{vib} = 954 K$ , che e' circa 3 volte  $T$  ambiente, e danno un contributo a  $C_V$  (in unita' di  $k$ ) pari a 0.99, confrontato con  $3/2 = 1.5$  dalle

Vibrational contribution to heat capacities of some polyatomic molecules at 300°K

molecule					$C^{vib}/Nk$	total $C_V/Nk$ (calc.)
CO <sub>2</sub> , linear	$\Theta_v(^{\circ}K)$	1890	3360	954		
	degeneracy	1	1	2		
	contribution to $C_V/Nk$	0.073	0.000	0.458	0.99	3.49
N <sub>2</sub> O, linear	$\Theta_v(^{\circ}K)$	1840	3200	850		
	degeneracy	1	1	2		
	contribution to $C_V/Nk$	0.082	0.003	0.533	1.15	3.65
NH <sub>3</sub> , pyramidal	$\Theta_v(^{\circ}K)$	4800	1360	4880	2330	
	degeneracy	1	1	2	2	
	contribution to $C_V/Nk$	0.000	0.226	0.000	0.026	0.28
CH <sub>4</sub> , tetrahedron	$\Theta_v(^{\circ}K)$	4170	2180	4320	1870	
	degeneracy	1	2	3	3	
	contribution to $C_V/Nk$	0.000	0.037	0.000	0.077	0.30
H <sub>2</sub> O, isosceles triangle	$\Theta_v(^{\circ}K)$	2290	5160	5360		
	degeneracy	1	1	1		
	contribution to $C_V/Nk$	0.028	0.000	0.000	0.03	3.03

Figure 39: Esempi di capacita' termiche molecolari

traslazioni e  $2/2 = 1.0$  dalle rotazioni, che e' un contributo importante. Analogo il caso di  $N_2O$ . In  $NH_3$  e  $CH_4$  le  $\theta_{vib}$  sono tutte piu' alte, ma aumenta il numero delle vibrazioni (6 in  $NH_3$  e 9 in  $CH_4$ ) e il contributo vibrazionale a  $C_V$  e' circa il 10% del totale. In  $H_2O$  ci sono solo 3 vibrazioni a  $\theta_{vib}$  molto alte, e il contributo a  $C_V$  scende all'1%, molto piccolo, ma significativo se si considerano valori molto accurati.

Il contributo di ciascuna vibrazione al  $C_V$  di  $CO_2$  e' riportato in figura 40. Esercizio: calcolare questi contributi a 400 K, i risultati sono  $2 \times 0.635 R$ ,  $0.202 R$ ,  $0.016 R$ . Ulteriori esempi per  $O_2$  e  $H_2O$  sono mostrati nelle figure 41 e 42.

- Quindi, da misure accurate dei dati termodinamici sui gas (in condizioni ideali) si possono ottenere informazioni sulle caratteristiche molecolari. Dall'altra parte, possiamo calcolare i parametri termodinamici dalla conoscenza dei livelli energetici e dei parametri delle singole molecole. Questi possono essere ottenuti sia da misure spettroscopiche, sia da calcoli teorici (chimica quantistica), che determinano la geometria di equilibrio (e quindi  $I$ ), le costanti di forza (e quindi le  $\nu_j$ ), etc.



**Figura 18.6**  
 Il contributo di ciascun modo normale alla capacità termica molare vibrazionale di  $\text{CO}_2$ . La curva indicata con i triangoli corrisponde a  $\Theta_{\text{vib},j} = 954 \text{ K}$ ; la curva indicata con i quadrati a  $\Theta_{\text{vib},j} = 1890 \text{ K}$ ; infine la curva indicata con i cerchi a  $\Theta_{\text{vib},j} = 3360 \text{ K}$ . Si noti che i modi aventi i valori minori di  $\Theta_{\text{vib},j}$ , o  $\nu_j$ , contribuiscono di più ad una data temperatura.

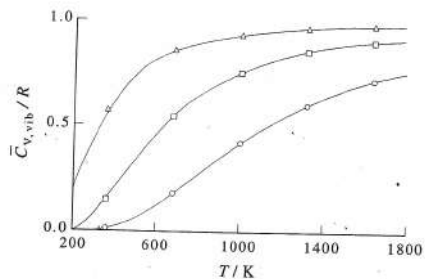
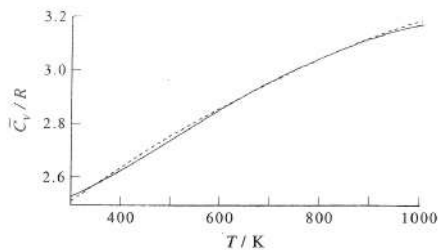
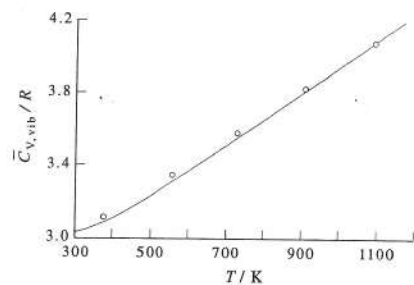


Figure 40: Andamento delle capacità termiche molecolari



**Figura 17.3**  
 La capacità termica molare di  $\text{O}_2(\text{g})$  teorica (equazione 17.27) e sperimentale da 300 K a 1000 K. La curva teorica (linea continua) è stata calcolata usando  $h\nu/k = 2240 \text{ K}$ .

Figure 41: Andamento delle capacità termiche molecolari



**Figura 18.7**  
 Confronto tra la capacità termica molare del vapore d'acqua calcolata con l'equazione 18.62 ed il valore sperimentale. I dati sperimentali sono indicati per mezzo di cerchi.

Figure 42: Andamento delle capacità termiche molecolari

In lavori molto accurati si potrà tenere conto (e studiare sperimentalmente) le piccole correzioni alle approssimazioni che sono state adoperate:

- Rotatore rigido, trascura l'accoppiamento con le vibrazioni, ad esempio la distorsione centrifuga, alti momenti angolari di rotazione aumentano la distanza di equilibrio per la forza centrifuga.
- vibrazioni armoniche: in realtà al crescere di  $n$  la spaziatura dei livelli vibrazionali si stringe (figura nn) perché la curva di energia potenziale si allarga, deviando da una parabola. Inoltre si hanno accoppiamenti tra modi vibrazionali diversi, dovuti a costanti di forza non diagonali, derivate miste di ordine superiore dell'energia potenziale, ad esempio

$$k_{ijk} = \frac{1}{3!} \frac{\partial^3 E}{\partial q_i \partial q_j \partial q_k}$$

- Un esempio di popolazione vibrazionale a  $T = 300 K$  è riportato in figura 43 per  $Br_2$ . In questo caso  $\theta_{vib} = 463 K$  (Tab 6.1), e i primi livelli vibrazionali eccitati sono significativamente popolati. In generale le popolazioni sono date da

$$p_j = \frac{g_j e^{-\frac{E_j}{kT}}}{z}$$

( $g_j$  è la degenerazione del livello  $E_j$ ).

Nel caso vibrazionale avremo

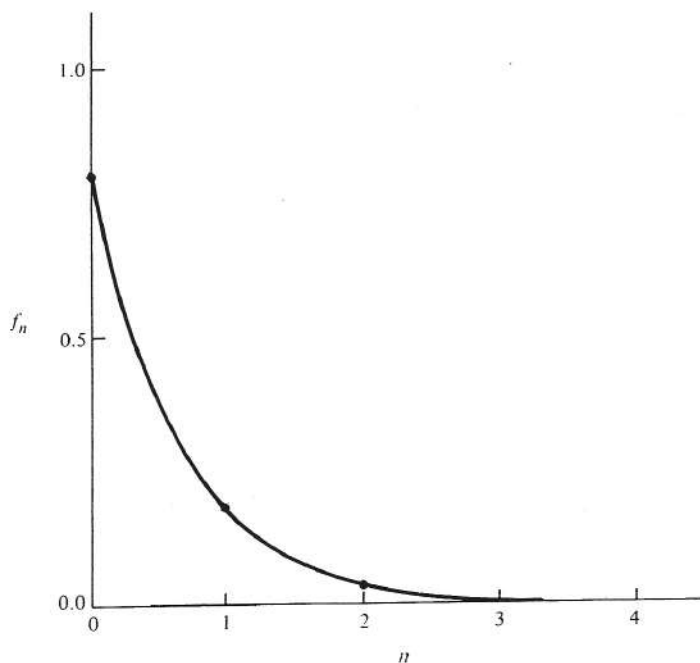
$$p_n = \frac{e^{-(n+\frac{1}{2})\frac{\theta}{T}}}{z_{vib}} = e^{-n\frac{\theta}{T}} (1 - e^{-\frac{\theta}{T}})$$

e in particolare, se  $p_e = 1 - p_0$  è la popolazione complessiva di tutti gli stati eccitati

$$p_0 = 1 - e^{-\frac{\theta}{T}} \quad p_e = e^{-\frac{\theta}{T}}$$

In  $Br_2$

$$\frac{\theta}{T} = 1.453 \quad p_0 = 0.786 \quad p_1 = 0.168 \quad p_2 = 0.036$$



The population of the vibrational levels of  $Br_2$  at 300°K.

Figure 43: Popolazioni degli stati vibrazionali di  $Br_2$

**The fraction of molecules in excited vibrational states at 300°K and 1000°K**

gas	$\Theta_v, ^\circ K$	$e^{-\Theta_v/T}$	
		300°K	1000°K
$H_2$	6215	$1.04 \times 10^{-9}$	$2.03 \times 10^{-3}$
HCl	4227	$1.02 \times 10^{-6}$	$1.59 \times 10^{-2}$
$N_2$	3374	$1.51 \times 10^{-5}$	$3.55 \times 10^{-2}$
CO	3100	$3.71 \times 10^{-5}$	$4.65 \times 10^{-2}$
$Cl_2$	810	$6.72 \times 10^{-2}$	$4.45 \times 10^{-1}$
$I_2$	310	$3.56 \times 10^{-1}$	$7.33 \times 10^{-1}$

Figure 44: Popolazioni totali degli stati eccitati vibrazionali

Esempio: calcolarli per  $Cl_2$  e  $I_2$

$$Cl_2 : \quad p_0 = 0.932 \quad p_1 = 0.063 \quad p_2 = 0.0064$$

$$I_2 : \quad p_0 = 0.642 \quad p_1 = 0.230 \quad p_2 = 0.082 \quad p_3 = 0.029$$

Le popolazioni totali degli stati eccitati per diverse biatomiche sono riportate in tabella 44. Per tipici stiramenti di legami forti, ad esempio in  $N_2$  o  $CO$ , la popolazione degli stati eccitati e' trascurabile, praticamente tutte le molecole si trovano nello stato vibrazionale fondamentale. Per  $Cl_2$ , con  $\theta_{vib} = 808 K$ , a  $300 K$   $p_e$  e' appena il 6.7%, per  $I_2$  diventa il 35.6%. Le popolazioni degli stati vibrazionali eccitati si possono rivelare spettroscopicamente, dalla comparsa di transizioni diverse dalla  $0 \rightarrow 1$ , ad esempio  $1 \rightarrow 2$  (che per le piccole anarmonicita' cadono a frequenze leggermente diverse).

- Poiche' le  $\theta_{rot}$  sono molto piu' basse di  $T$  ambiente, gli stati rotazionali eccitati sono generalmente molto popolati a  $T = 300 K$ . La degenerazione e'  $g_J = 2J + 1$ , per cui e'

$$p_J = \frac{(2J + 1)e^{-J(J+1)\frac{\theta}{T}}}{z}$$

A causa del fattore  $(2J + 1)$ , che aumenta con  $J$ , la popolazione massima tipicamente non si ha per lo stato fondamentale  $J = 0$  (come avviene per le vibrazioni) ma per uno stato eccitato, prima che il fattore esponenziale prenda il sopravvento. La distribuzione delle popolazioni rotazionali per  $HCl$  a  $T = 300 K$  e' riportata in figura 45. Cosi' la determinazione delle popolazioni rotazionali, che si puo' al solito ottenere agevolmente da misure spettroscopiche, puo' essere adoperata anche per determinare la temperatura del campione.

Si puo' stimare la posizione del massimo della distribuzione di  $p_J$  considerandola come funzione continua di  $J$ , e derivando rispetto a  $J$ :

$$\frac{dp_J}{dJ} = \frac{2e^{-J(J+1)\frac{\theta}{T}} + (2J + 1)(-(2J + 1)\frac{\theta}{T}) e^{-J(J+1)\frac{\theta}{T}}}{z} = 0$$

da cui

$$2 - \frac{\theta}{T}(2J + 1)^2 = 0 \quad 2J + 1 = \sqrt{\frac{2T}{\theta}} \quad J_{max} \simeq \sqrt{\frac{T}{2\theta}} - \frac{1}{2}$$

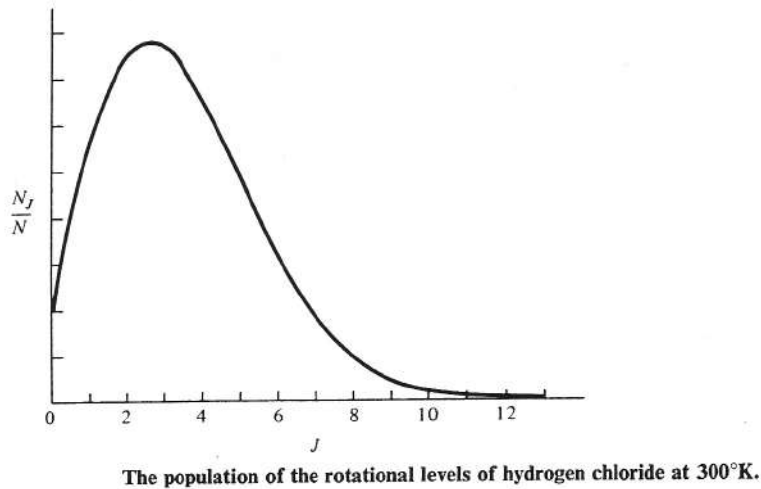


Figure 45: Popolazioni degli stati eccitati rotazionali in HCl

Vediamo che  $J_{max}$  aumenta con  $T$ , e anche all'aumentare del momento di inerzia. Ad esempio, nel caso considerato,  $\theta_{rot}(HCl) = 15.02 K$  da cui  $J_{max} \simeq 3$ . Per  $Cl_2$  si ottiene  $J_{max} \simeq 20$ , per  $I_2$   $J_{max} \simeq 52$ . A valori così alti di  $J$  la distorsione centrifuga diventa molto forte, e la molecola è vicina al limite di dissociazione.

## 18 Teorema di equipartizione

Si è visto che nel limite classico, cioè quando  $kT$  è molto maggiore della spaziatura dei livelli energetici del sistema, cosicché questi appaiono come un continuo, ad ogni contributo cinetico o potenziale all'energia corrisponde un contributo  $1/2 kT$  a  $\varepsilon$  e  $1/2 k$  a  $C_V$  per molecola. In particolare

1. traslazioni

$$E = \frac{1}{2}mv^2 \quad \Rightarrow \quad \varepsilon = \frac{1}{2}kT$$

per ogni grado di libertà  $x, y, z$ .

2. rotazioni

$$E = \frac{1}{2}I\omega^2 \quad \Rightarrow \quad \varepsilon = \frac{1}{2}kT$$

per ogni grado di liberta' rotazionale (2 per molecole lineari, 3 non lineari).

### 3. vibrazioni

$$E = \frac{1}{2}mv^2 + \frac{1}{2}kx^2 \quad \Rightarrow \quad \varepsilon = \frac{1}{2}kT + \frac{1}{2}kT = kT$$

per ogni grado di liberta' vibrazionale. In questo caso ci sono due contributi  $\frac{1}{2}kT$ , uno per l'energia cinetica e uno per l'energia potenziale

Osserviamo che in ciascuno di questi casi il contributo ha origine da un'una dipendenza quadratica dell'energia classica, del tipo  $E = ay^2$ , dal grado di liberta' relativo  $y$ , che fornisce un contributo  $1/2 kT$  a  $\varepsilon$  e  $1/2 k$  a  $C_V$ . Ogni termine di energia additivo di questo tipo fornisce un contributo separato.

Possiamo ricavare questo contributo applicando la statistica di Boltzmann alla forma classica dell'energia. Ad un valore  $y$  della variabile corrisponde una densita' di probabilita'

$$p(y) = \frac{e^{-E(y)/kT}}{z} = \frac{e^{-ay^2/kT}}{z}$$

Abbiamo allora per il valor medio dell'energia

$$\varepsilon = \int_{-\infty}^{\infty} E p(y) dy = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} ay^2 e^{-ay^2/kT} dy}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ay^2/kT} dy}$$

e al solito, con la sostituzione

$$ay^2/kT = x^2 \quad ay^2 = kTx^2 \quad dy = \sqrt{kT/a} dx$$

$$\varepsilon = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} kT x^2 e^{-x^2} \sqrt{kT/a} dx}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} \sqrt{kT/a} dx} = \frac{1}{2}kT$$

Osserviamo quindi che si otterra' un contributo  $1/2 kT$  a  $\varepsilon$  e  $1/2 k$  a  $C_V$  sotto le condizioni

- Validita' del limite classico. Come si e' visto questo richiede che la spaziatura dei livelli quantistici corrispondenti sia molto minore di  $kT$ . Ad esempio e' generalmente ben verificato per le rotazioni molecolari, ma non per le vibrazioni.

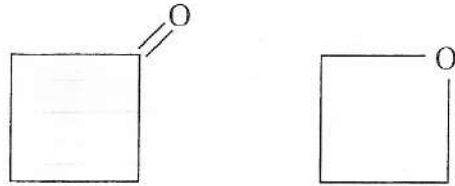


Figure 46: Molecole che presentano un modo vibrazionale di puckering

- Contributo additivo all'energia esattamente quadratico da parte del grado di liberta' considerato

Possiamo adoperare la stessa logica per valutare il contributo associato a potenziali non quadratici. Ad esempio in composti ad anelli tetra e pentaatomici, come il ciclobutanone o l'ossido di trimetilene (figura 46), vi e' una vibrazione di piegamento dell'anello (detta puckering) che corrisponde a un modo normale a bassa frequenza ben disaccoppiato dalle altre. Il potenziale associato a questo moto e' pero' quasi esattamente quartico  $V = ax^4$  (la buca di potenziale e' molto piu' piatta, poi sale velocemente, figura xx). Il contributo all'energia di questo termine di potenziale e' allora

$$\varepsilon = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} ax^4 e^{-ax^4/kT} dx}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^4/kT} dx}$$

integrando per parti il primo integrale

$$\frac{d}{dx} e^{-ax^4/kT} = -4ax^3/kT e^{-ax^4/kT} \Rightarrow ax^4 e^{-ax^4/kT} = -\frac{1}{4} kT x de^{-ax^4/kT}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} -\frac{1}{4} kT x de^{-ax^4/kT} = \left[ -\frac{1}{4} kT x e^{-ax^4/kT} \right]_{-\infty}^{\infty} + \frac{1}{4} kT \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^4/kT}$$

il primo termine e' zero, nel secondo l'integrale e' lo stesso che al denominatore, da cui

$$\varepsilon = \frac{1}{4} kT$$

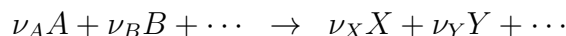
che si somma al contributo  $1/2 kT$  dell'energia cinetica, in totale

$$E = \frac{3}{4} NkT \quad C_V = \frac{3}{4} R$$

## 19 Equilibrio chimico

### 19.1 Costante di equilibrio

Consideriamo la reazione



dove  $A, B, \dots$  sono i reagenti  $R$  e  $X, Y, \dots$  sono i prodotti  $P$ , e  $\nu_A, \nu_B, \dots$  sono i coefficienti stechiometrici. Quindi se nella reazione si consumano  $\nu_A$  moli di  $A$ , si consumano anche  $\nu_B$  moli di  $B$ , se ne producono  $\nu_X$  di  $X$ , ecc. Si puo' allora definire il grado di avanzamento della reazione

$$d\xi = \frac{dn_X}{\nu_X} = \frac{dn_Y}{\nu_Y} = -\frac{dn_A}{\nu_A} = \dots$$
$$dn_X = \nu_X d\xi, \dots, dn_A = -\nu_A d\xi, \dots$$

dove  $dn_A$  e' la variazione delle moli di  $A$ , etc.

Dalla condizione di equilibrio

$$dA = 0 \Rightarrow \sum_i dn_i \mu_i = 0$$

si ottiene subito la condizione generale di equilibrio

$$\sum_i^R \nu_i \mu_i = \sum_i^P \nu_i \mu_i$$

che e' valida in tutta generalita' qualunque sia la condizione di reazione: gas diluiti, gas altamente compressi, soluzione liquida diluita o concentrata, ecc., e sia in una sola fase (omogenea) che in piu' fasi (eterogenea).

Ora specializziamo al caso di miscele ideali, quali quelle tra gas perfetti, soluzioni molto diluite, ecc. In tal caso si puo' esprimere la dipendenza di  $\mu_i$  dalle concentrazioni  $C_i$  delle specie presenti come

$$\mu_i = \mu_i^0 + kT \log C_i$$

relazione che di fatto definisce la soluzione ideale.

Osserviamo che in Meccanica Statistica adoperiamo le concentrazioni molecolari, e i potenziali chimici molecolari, legati a quelli molari, usati in termodinamica, dal numero di Avogadro  $N_A$

$$C_i = \frac{N_i}{V} = N_A c_i \quad \mu_i = \frac{dA}{dN_i} = \frac{1}{N_A} \mu_i(\text{molare})$$



per questo abbiamo anche  $kT$  al posto di  $RT$ .

Dalla condizione di equilibrio si ricava allora

$$\frac{C_X^{\nu_X} C_Y^{\nu_Y} \dots}{C_A^{\nu_A} C_B^{\nu_B} \dots} = K_C \quad \text{costante di equilibrio}$$

con

$$-kT \log K_C = \Delta G^0 = \nu_X \mu_X^0 + \nu_Y \mu_Y^0 + \dots - \nu_A \mu_A^0 - \nu_B \mu_B^0 - \dots$$

Se abbiamo una miscela di gas ideali, e'

$$P_i V = N_i kT \quad P_i = C_i kT$$

e possiamo esprimere la costante di equilibrio anche attraverso le pressioni parziali,  $K_P$

$$K_P = \frac{P_X^{\nu_X} P_Y^{\nu_Y} \dots}{P_A^{\nu_A} P_B^{\nu_B} \dots} = (kT)^{\nu_X + \nu_Y + \dots - \nu_A - \nu_B - \dots} K_C$$

Se

$$\nu_X + \nu_Y + \dots - \nu_A - \nu_B - \dots = 0 \quad \Rightarrow \quad K_P = K_C$$

e sono adimensionali.

Per ottenere la  $K_C$ , occorre calcolare i  $\mu_i^0$ , che non possono essere ottenuti dalla termodinamica, con i metodi della Meccanica Statistica.

## 19.2 Costanti di equilibrio dalla funzione di partizione

Si e' visto che per il gas ideale, nella statistica di MB praticamente sempre applicabile, e'

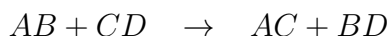
$$\mu_i = kT \log \frac{N_i}{z_i} = kT \log \frac{N_i V}{V z_i} \Rightarrow \mu_i^0 = -kT \log \frac{z_i}{V}$$

Si ottiene allora subito

$$-kT \log K_C = -kT \{ \log \left( \frac{z_X}{V} \right)^{\nu_X} + \log \left( \frac{z_Y}{V} \right)^{\nu_Y} + \dots - \log \left( \frac{z_A}{V} \right)^{\nu_A} - \log \left( \frac{z_B}{V} \right)^{\nu_B} - \dots \}$$

$$K_C = \frac{\left( \frac{z_X}{V} \right)^{\nu_X} \left( \frac{z_Y}{V} \right)^{\nu_Y} \dots}{\left( \frac{z_A}{V} \right)^{\nu_A} \left( \frac{z_B}{V} \right)^{\nu_B} \dots}$$

Ricordiamo che  $V$  compare solo nella  $z_{tras}$  come fattore, mentre la parte  $z_{int}$  e' indipendente da  $V$ . Quindi basta sopprimere il fattore  $V$  in  $z_{i(tras)}$  e adoperarle nel calcolo di  $K_C$ , che risulta quindi dipendente solo da  $T$ . Ricordiamo che quando, per una singola specie molecolare, si e' considerata la possibilita' di un'eccitazione elettronica, si e' visto che e' fondamentale riferire le energie di tutti gli stati a una scala comune di energia, con un singolo zero arbitrario. Adesso che abbiamo a che fare con piu' specie chimiche (una reazione) e' altrettanto fondamentale che nel calcolare le funzioni di partizione  $z_A, z_B, \dots$ , i livelli energetici dei reagenti e dei prodotti siano riferiti a una scala di energie comune. Supponiamo ad esempio che la reazione interconverta 4 specie biatomiche



e che, riferite a una scala di energie comune, i minimi delle curve di energia potenziale delle 4 specie siano  $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \varepsilon_4$ . Allora, se  $z_{AB}, z_{CD}, z_{AC}, z_{BD}$  sono le funzioni di partizione di  $AB, CD, \dots$  ciascuna calcolata assumendo come zero il minimo della propria curva di energia potenziale, come si fa normalmente per valutare  $z_{vib}$  e  $z_{rot}$ , le funzioni di partizione corrette per valutare la  $K_C$  sono  $z_{AB}e^{-\varepsilon_1/kT}, z_{CD}e^{-\varepsilon_2/kT}$  etc. Il risultato per  $K_C$  in questo caso e' allora

$$K_C = \frac{\frac{z_{AC}}{V} \frac{z_{CD}}{V}}{\frac{z_{AB}}{V} \frac{z_{CD}}{V}} e^{-(\varepsilon_3 + \varepsilon_4 - \varepsilon_1 - \varepsilon_2)/kT}$$

La differenza di energia

$$\Delta E = \varepsilon_3 + \varepsilon_4 - \varepsilon_1 - \varepsilon_2$$

all'esponente e' molto vicina all'energia della reazione,  $\Delta U$  (a parte le correzioni per l'energia di punto zero) o all'entalpia di reazione  $\Delta H$ . Il fattore  $e^{-\Delta U/kT}$  o  $e^{-\Delta H/kT}$  e' normalmente il fattore piu' importante nel determinare la grandezza complessiva della  $K$ . Cosi' sarebbe un grave errore dimenticare, nel calcolo delle  $z_i$ , di adoperare una scala comune di energia per reagenti e prodotti, oppure di aggiungere l'appropriato fattore  $e^{-\Delta E/kT}$ .

Vediamo piu' in dettaglio. La situazione per una molecola e' in figura 47.  $D_e$  rappresenta il minimo dell'energia potenziale (PES elettronica), ma quello che si misura e'  $D_0$ , energia di dissociazione, che comprende il mezzo quanto vibrazionale (energia di punto zero)

$$E_0(AB) = E_A + E_B - D_e \quad D_0 = D_e - \frac{1}{2}h\nu$$

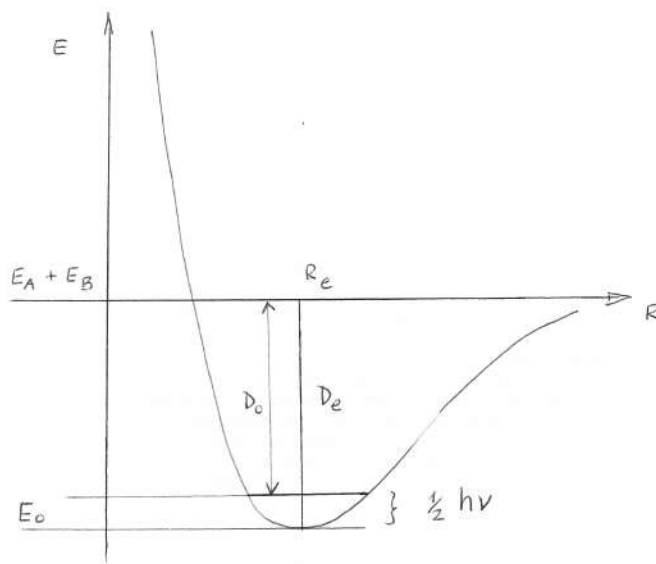


Figure 47: Energia potenziale e energie di dissociazione molecolari

Se riferiamo tutto alla somma delle energie degli atomi separati,  $E_A + E_B + \dots$ , questa si conserva nella reazione, e si puo' porre uguale a zero. Quindi avremo solo i fattori

$$e^{-(-D_e)/kT} = e^{D_e/kT} = e^{D_0/kT} e^{h\nu/2kT}$$

L'ultimo termine cancella esattamente l'analogo contributo in

$$z_{vib} = \frac{e^{-h\nu/2kT}}{1 - e^{h\nu/kT}}$$

e questo per ogni grado di liberta' vibrazionale in una poliatomica. Quindi il contributo finale e'

$$e^{D_0/kT} \sum_i \frac{1}{1 - e^{h\nu_i/kT}}$$

per ogni composto,, ovvero si cancella il contributo del mezzo quanto vibrazionale e il fattore elettronico diventa

$$e^{-\Delta E/kT} \rightarrow e^{\Delta D_0/kT} \quad \Delta D_0 = \nu_x D_{0x} + \nu_y D_{0y} + \dots - \nu_a D_{0a} - \dots$$

### 19.3 Esempi

1. Mostrare che la  $K_C$  per la dissociazione  $A_2 \rightarrow 2A$  in fase gassosa, in condizioni per cui

$$\theta_{rot} \ll T \ll \theta_{vib}, \theta_{el}$$

e'

$$K_C = \frac{g_A^2}{g_{A_2}} \frac{\sqrt{\frac{mkT}{\pi}}}{2hR^2} e^{-D/kT}$$

dove  $D$  e' l'energia di dissociazione della molecola dal suo stato vibrazionale fondamentale ( $D = 2E_A - E_{A_2} - 1/2h\nu$ , vedi figura 47),  $m$  e' la massa dell'atomo  $A$ ,  $R$  e' la distanza di equilibrio,  $g_A$  e  $g_{A_2}$  sono le degenerazioni degli stati elettronici fondamentali di  $A$  e  $A_2$

Per l'atomo  $A$  e'

$$z_A = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} V \cdot g_A e^{-E_A/kT}$$

e per la molecola  $A_2$ , utilizzando il limite classico per la parte rotazionale, e approssimando la parte vibrazionale con il solo fattore  $e^{-h\nu/2kT}$

$$z_{A_2} = \left(\frac{2\pi(2m)kT}{h^2}\right)^{3/2} V \cdot \frac{8\pi^2 I kT}{\sigma h^2} \cdot e^{-h\nu/2kT} \cdot g_{A_2} e^{-E_{A_2}/kT}$$

e  $I = \mu R^2 = 1/2m R^2$ ,  $\sigma = 2$ .

Allora

$$K_C = \frac{(z_A/V)^2}{z_{A_2}/V}$$

e semplificando si ottiene la formula vista.

2. Calcolare  $K_p$  per la reazione  $I_2 \rightarrow 2I$  a  $800 K$ . Lo stato fondamentale dell'atomo  $I$  e'  $^2P_{3/2}$  e la separazione con l'altra componente spin-orbita  $^2P_{1/2}$  e'  $7603 cm^{-1}$ , lo stato fondamentale della molecola  $I_2$  e' un guscio chiuso ( $^1\Sigma_g^+$ ) e la separazione dal primo stato eccitato e' di  $\sim 10100 cm^{-1}$ , quindi le degenerazioni  $g$  sono 4 e 1 rispettivamente. Per la molecola e'  $\theta_{rot} = 0.054 K$ ,  $\theta_{vib} = 308 K$  e  $D = 1.5417 eV$ , la massa di  $I$  e'  $m = 127 amu$ . In questo caso  $\theta_{vib} < T$  e bisogna usare la forma completa della funzione di partizione vibrazionale. E' allora

$$z_I = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} V \cdot 4e^{-E_I/kT}$$

$$z_{I_2} = \left(\frac{2\pi(2m)kT}{h^2}\right)^{3/2} V \cdot \frac{T}{2\theta_{rot}} \cdot \frac{e^{-\theta_{vib}/2T}}{1 - e^{-\theta_{vib}/T}} \cdot e^{-E_{I_2}/kT}$$

e semplificando si ottiene

$$K_C = \left(\frac{\pi m k T}{h^2}\right)^{3/2} 32 \frac{\theta_{rot}}{T} (1 - e^{-\theta_{vib}/T}) e^{-D/kT}$$

In questo caso  $\nu_I = 2$  e  $\nu_{I_2} = 1$ , quindi  $K_p = kT K_C$ , cioè

$$K_p = 32 \left(\frac{\pi m k T}{h^2}\right)^{3/2} k \theta_{rot} (1 - e^{-\theta_{vib}/T}) e^{-D/kT}$$

Usando i fattori di conversione in Appendice, si ottiene

$$K_p = 3.19 Pa = 3.15 \cdot 10^{-5} Atm$$

Un altro esempio per la reazione  $CO_2 \rightarrow CO + 1/2O_2$  e' riportato in figura 48

--- equilibrium constant for ---  
reaction CO2 -> CO + 1/2 O2

Temperature = 3000.00  
number of reagents = 1  
number of products = 2  
iprint = 1  
molecule nu mass(amu) ipoly sigma nv g\_el D0(kJ/mole)

1 1.00 44.000 0 2. 4 1. 1587.040 1596.169

mass in kg = 0.7306371E-25 D0 in J/molecola = 0.2635342E-17

Rotational temperature = 0.561  
Vibrational temperature = 1890.000 3360.000 954.000 954.000

partition functions  
translational = 0.9012846633E+34  
rotational = 0.2673796791E+04  
vibrational = 0.4279753800E+02  
electronic = 0.4287945454E+28

PARTITION FUNCTION Z/V = 0.44224040E+67

2 1.00 28.000 0 1. 1 1. 1064.130

mass in kg = 0.4649509E-25 D0 in J/molecola = 0.1767029E-17

Rotational temperature = 2.770  
Vibrational temperature = 3103.000

partition functions  
translational = 0.4575304609E+34  
rotational = 0.1083032491E+04  
vibrational = 0.1551501978E+01  
electronic = 0.3371054515E+19

PARTITION FUNCTION Z/V = 0.25916694E+56

3 0.50 32.000 0 2. 1 3. 490.880

mass in kg = 0.5313725E-25 D0 in J/molecola = 0.8151253E-18

Rotational temperature = 2.070  
Vibrational temperature = 2256.000

partition functions  
translational = 0.5589950134E+34  
rotational = 0.7246376812E+03  
vibrational = 0.1891871105E+01  
electronic = 0.1056633635E+10

PARTITION FUNCTION Z/V = 0.80973856E+46

134

Kc = 0.52734E+12  
Kp = 0.10732E+03 pascal = 0.33939E+00 Bar = 0.33720E+00 Atm, exponent is 0.50

Figure 48: Calcolo delle funzioni di partizione e della costante di equilibrio

## 20 Vibrazioni nei solidi

Consideriamo un solido "atomico", tale cioè che le posizioni del reticolo cristallino siano occupate da singoli atomi o ioni. Questi comprendono tutti i metalli, molti solidi ionici, es  $NaCl$ , i solidi dei gas nobili, alcuni solidi covalenti, come il diamante. Gli atomi sono in equilibrio nelle posizioni reticolari, soggetti a un campo essenzialmente armonico, e si comportano quindi come un insieme di oscillatori armonici accoppiati. Esattamente come nelle molecole, attraverso una trasformazione di coordinate (coordinate normali), ci si riconduce a un insieme di oscillatori armonici indipendenti. Le piccole anarmonicita' residue hanno poca influenza sui livelli energetici, ma assicurano, come le rare collisioni nel gas ideale, il raggiungimento dell'equilibrio. All'anarmonicita' e' dovuta anche la piccola dilatazione termica dei solidi, questa sarebbe nulla in un solido perfettamente armonico. Poiche' la curva di potenziale si allarga a valori grandi di  $R$ , all'aumentare del grado di eccitazione medio degli oscillatori aumenta la distanza media tra gli atomi.

Se il solido ha  $N$  atomi, il numero di gradi di liberta' vibrazionali e'  $3N - 6 \cong 3N$ , poiche' 6 e' trascurabile rispetto al valore molto grande di  $N$ . Essendo gli oscillatori indipendenti, esattamente come per le molecole, e'

$$Z = \prod_{j=1}^{3N} z(\nu_j) \quad \bar{E}_{vib} = \sum_{j=1}^{3N} \varepsilon(\nu_j) \quad C_V = \sum_{j=1}^{3N} c_V(\nu_j)$$

dove ogni contributo e' quello di un oscillatore armonico individuale di frequenza  $\nu_j$ .

Ricordiamo le espressioni per l'oscillatore armonico

$$z(\nu_j) = \frac{e^{-\frac{x}{2}}}{1 - e^{-x}} \quad x = \frac{h\nu_j}{kT}$$

$$\varepsilon_{\nu_j} = \frac{1}{2} h\nu \frac{1 + e^{-x}}{1 - e^{-x}}$$

$$c_V(\nu_j) = k \frac{x^2 e^{-x}}{(1 - e^{-x})^2}$$

ricordiamo in particolare i limiti  $c_V(\nu_j) \rightarrow 0$  per  $T \rightarrow 0$  esponenzialmente, e  $c_V(\nu_j) \rightarrow k$  per  $T \rightarrow \infty$ .

## 20.1 Legge di Dulong e Petit e modello di Einstein

Nel limite delle alte temperature  $c_V(\nu_j) \rightarrow k$  indipendentemente da  $\nu_j$ , e quindi  $C_V \rightarrow 3Nk = 3R$  per mole di atomi, che e' la nota legge di Dulong e Petit, abbastanza ben verificata a temperatura ambiente per molti solidi. In questo caso le caratteristiche strutturali del cristallo (le  $\nu_j$ ) sono irrilevanti, gli aspetti quantistici (livelli discreti degli oscillatori) diventano trascurabili ( $h\nu_j \ll kT$ ).

La legge e' stata storicamente importante come mezzo per la determinazione del peso atomico di un elemento solido attraverso la misura del suo calore specifico. Era d'altronde ben compresa sulla base del teorema di equipartizione dell'energia classico: ogni oscillatore contribuisce  $kT$  a  $E$  e  $k$  a  $C_V$ .

D'altra parte  $C_V$  deve diminuire e annullarsi alle basse temperature. Se consideriamo l'espressione per l'entropia del solido, avremo

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{C_V}{T} dT \quad \text{e} \quad S(T) = \int_0^T \frac{C_V}{T} dT$$

Affinche' l'integrale converga al limite inferiore,  $\frac{C_V}{T}$  deve rimanere finito (o divergere meno che  $\frac{1}{T}$ ). Questo e' del resto confermato sperimentalmente, e risulta inspiegabile sulla base della Meccanica Statistica classica.

Il primo modello qualitativamente corretto dell'andamento di  $C_V$  con  $T$  e' dovuto ad Einstein (A. Einstein, Ann. Physik, 22 (1907) 180), che ha assunto il cristallo come un insieme di oscillatori tutti con la stessa frequenza caratteristica  $\nu_E$ . L'idea e' che in un reticolo semplice monoatomico (ad es. il diamante) ogni atomo si trova sottoposto alla stessa forza di richiamo, e quindi vibra con la stessa frequenza. Si ignora cosi' l'accoppiamento tra i vari atomi.

Si ricava allora immediatamente

$$C_V = 3Nc_V(\nu_E) = 3Nk \frac{x^2 e^{-x}}{(1 - e^{-x})^2} \quad x = \frac{h\nu_E}{kT}$$

che fornisce sia il corretto limite  $C_V = 3Nk$  alle alte  $T$  che quello  $C_V = 0$  a basse  $T$ , dove si annulla esponenzialmente. La curva ottenuta, che e' quella di un singolo oscillatore armonico, e' qualitativamente corretta, e anche quantitativamente abbastanza accurata a  $T$  sufficientemente alte (una volta che si sia determinata  $\nu_E$  fittando i dati sperimentali), ma e' fondamentale sbagliata e quantitativamente molto inaccurata alle  $T$  basse, dove  $C_V$  decresce troppo rapidamente.



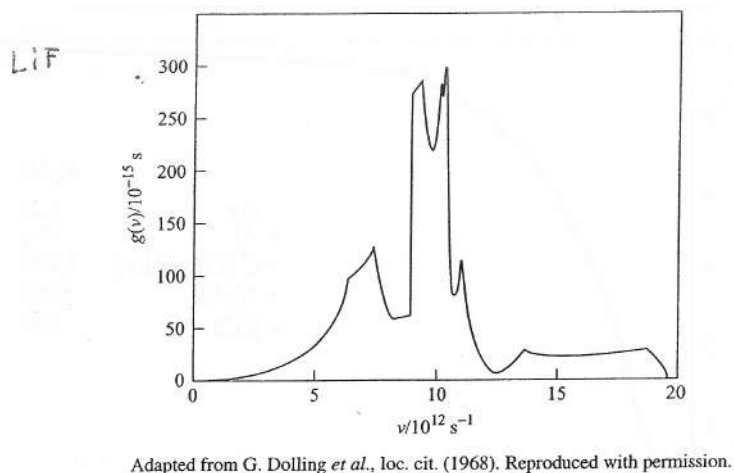


Figure 49: Densita' degli stati vibrazionali per il cristallo di LiF

## 20.2 Densita' degli stati vibrazionali

Poiche' il numero di oscillatori e' molto grande, si puo' considerare un continuo. Al solito e' conveniente descriverli attraverso la densita' degli stati  $W(\nu)$  tale che  $W(\nu) d\nu$  sia il numero di oscillatori con frequenza compresa nell'intervallo  $[\nu, \nu + d\nu]$ . E' piu' comodo adoperare una densita' degli stati normalizzata a 1, la  $g(\nu) = W(\nu)/3N$ , che fornisce la frazione di oscillatori ad ogni frequenza.  $g(\nu)$  puo' essere misurata con tecniche spettroscopiche, tipicamente spettri infrarossi e Raman su cristalli, e scattering neutronico, oppure calcolata note la struttura del reticolo cristallino, le masse e le costanti di forza.

Se  $g(\nu)$  e' nota, e' facile ricavare le proprieta' termodinamiche del cristallo relative ai moto vibrazionali. Attraverso la  $g(\nu)$  si ottengono l'energia media e la capacita' termica del cristallo come

$$\bar{E}_{vib} = \int g(\nu) \varepsilon(\nu) d\nu$$

$$C_V = \int g(\nu) C_V(\nu) d\nu$$

che sono esatte nel limite dell'approssimazione degli oscillatori armonici.

Il problema si riduce quindi alla determinazione di  $g(\nu)$ , detto problema della dinamica reticolare, cioe' del movimento degli atomi nel reticolo

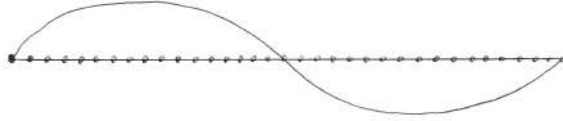


Figure 50: Vibrazioni di un reticolo discreto

cristallino. Un esempio tipico di  $g(\nu)$  per il cristallo di  $LiF$  e' riportato in figura 49 (osserviamo che  $g(\nu)d\nu$  e' adimensionale, allora se  $\nu$  e' espresso in frequenza,  $g(\nu)$  e' espresso in secondi, nella figura in femtosecondi, e  $\nu$  in THz). Come si vede l'andamento di  $g(\nu)$  e' piuttosto complicato, con una sequenza di massimi, minimi e cuspidi, specifici per ogni sistema, che possono differire molto da un sistema all'altro. Vi sono pero' alcuni aspetti generali comuni a tutti i sistemi

1. La  $g(\nu)$  e' normalizzata a 1, per definizione

$$\int g(\nu)d\nu = 1$$

2. Esiste un frequenza massima  $\nu_{max}$  (frequenza di taglio) oltre la quale la  $g(\nu)$  e' strettamente nulla

$$g(\nu) = 0 \text{ per } \nu > \nu_{max}$$

3. A basse frequenze, la parte iniziale di  $g(\nu)$  ha un andamento parabolico, come si vede bene in figura 4.1

$$g(\nu) = a\nu^2 \text{ per } \nu \text{ piccole}$$

Possiamo capire facilmente le ultime due proprieta' se consideriamo le possibili vibrazioni di una fila di atomi (figura 50). La massima frequenza possibile corrisponde al movimento in antifase delle coppie di atomi vicini, e quindi non puo' avere una lunghezze d'onda inferiore alla distanza tra essi. Se questa distanza e'  $d$ , e'

$$\lambda_{min} = 2d \quad \nu_{max} = \frac{c}{2d}$$

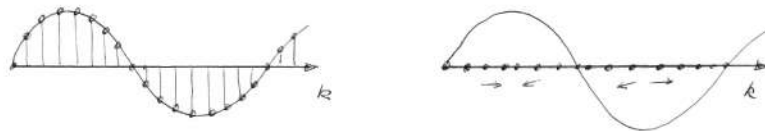


Figure 51: Onde trasversali e longitudinali

All'estremo opposto, se la lunghezza d'onda  $\lambda$  è molto maggiore della spaziatura del reticolo, il moto non vede gli atomi individuali, cioè la struttura discreta del cristallo, che si comporta come un solido elastico. La discretizzazione che si fa per descrivere il solido macroscopico in elementi di lunghezza (o di volume) è accurata già quando ogni elemento comprende un gran numero di atomi individuali. Possiamo quindi descrivere accuratamente la parte a bassa frequenza delle vibrazioni del cristallo come quelle di un solido elastico continuo. Nei corpi elastici possono propagarsi 3 tipi di onde indipendenti: onde longitudinali (che includono le onde sonore) in cui gli spostamenti dall'equilibrio sono lungo la direzione di propagazione, e due tipi di onde trasversali, in cui gli spostamenti sono lungo due direzioni mutuamente perpendicolari e perpendicolari alla direzione di propagazione, che costituiscono due differenti polarizzazioni dell'oscillazione trasversale. Per semplicità assumiamo il caso isotropo, cosicché le onde longitudinali hanno una velocità di propagazione  $c_l$ , e le due polarizzazioni trasversali hanno una stessa velocità  $c_t$ , con  $c_l$  e  $c_t$  indipendenti dalla direzione di propagazione.

Descriviamo l'oscillazione attraverso lo spostamento  $\bar{u}(x, y, z, t)$ , al tempo  $t$ , del punto  $(x, y, z)$  del corpo dalla sua posizione di equilibrio.  $\bar{u} = (u_l, u_{t1}, u_{t2})$  ha una componente longitudinale per la vibrazione longitudinale, e due componenti trasversali per le due vibrazioni trasversali. In ogni caso avrà un andamento del tipo in figura 51, dove per onde trasversali questo non solo il profilo di  $u$ , ma coincide anche con la forma dell'onda, mentre questo non è più vero per le onde longitudinali, che sono onde di compressione e dilatazione. Sia per le onde  $l$  che  $t$ , ogni componente di  $u$  soddisfa separatamente l'equazione delle onde

$$\Delta u = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2}$$

con  $c = c_l$  o  $c_t$ , rispettivamente. La velocità di propagazione è caratter-

istica del mezzo e varia da un mezzo all'altro. I modi normali che cerchiamo, sono quelli in cui  $u(x, y, z, t)$  e' periodico in  $t$  in tutti i punti  $xyz$ , cioe' tutti i punti si muovono in fase con la stessa frequenza. Poiche' l'equazione e' separabile,  $u(x, y, z) \sin \omega t$  potra' scriversi come prodotto di funzioni in  $x, y, z$ :

$$u = u_0 u_x(x) u_y(y) u_z(z) u_t(t)$$

con

$$\frac{d^2 u_x}{dx^2} = -k_x^2 u_x$$

e le condizioni al contorno  $u_x(0) = 0$ ,  $u_x(L) = 0$  di annullamento ai bordi (onde stazionarie), e  $u_t(0) = 0$  (scelta della fase iniziale a  $t = 0$ ).

Per ogni componente il numero di stati (cioe' di modi vibrazionali) compresi nell'intervallo  $[\nu, \nu + \Delta\nu]$  e' gia' stato calcolato, ed e'

$$W(\nu) d\nu = \frac{4\pi V}{c^3} \nu^2 d\nu$$

Per ottenere  $g(\nu)$  dobbiamo sommare 3 contributi di questo tipo, 1 per  $c_l$  e 2 per  $c_t$ , e dividere per il numero totale di modi, che e'  $3N$ :

$$g(\nu) = \frac{4\pi V}{3N} \left( \frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3} \right) \nu^2 = a\nu^2$$

(legge di Rayleigh-Jeans).

Otteniamo cosi' la proporzionalita' a  $\nu^2$  a basse frequenze che abbiamo anticipato.

### 20.3 Teoria di Debye della capacita' termiche

Riscriviamo l'espressione per  $C_V$  in funzione della variabile  $x = \frac{h\nu}{kT}$  ovvero  $\nu = x \frac{kT}{h}$ :

$$C_V = 3Nk \int_0^\infty g \left( \frac{xkT}{h} \right) \frac{x^2 e^{-x}}{(1 - e^{-x})^2} \frac{kT}{h} dx$$

Osserviamo che il comportamento dell'integrale per  $T \rightarrow 0$  dipende dal comportamento di  $g$  per piccoli valori dell'argomento (la parte esponenziale rende trascurabile l'integrando per  $x$  sufficientemente grandi; a questi  $x$  fissi per  $T \rightarrow 0$ ,  $\frac{xkT}{h} \rightarrow 0$ ). Ma questo e' proprio il valore fornito dalla legge di Rayleigh-Jeans; sostituendo si ottiene

$$C_V = 3Nk a \left( \frac{kT}{h} \right)^3 \int_0^\infty \frac{x^4 e^{-x}}{(1 - e^{-x})^2} dx$$

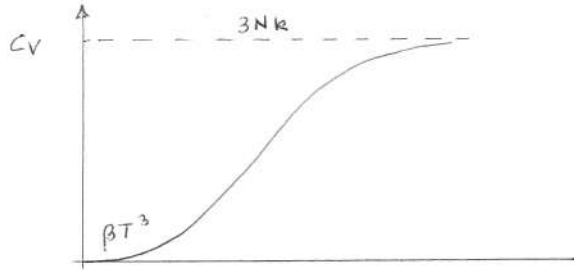


Figure 52: Andamento qualitativo di  $C_V$  nel cristallo

L'integrale vale  $\frac{4\pi^4}{15}$ , da cui

$$C_V = 3Nk \frac{4\pi^4}{5} a \left( \frac{kT}{h} \right)^3$$

E' la proporzionalita' di  $C_V$  a  $T^3$  a basse  $T$  il risultato essenziale richiesto per ottenere l'accordo con l'esperimento. La curva completa di  $C_V(T)$  e' qualitativamente determinata dai due estremi che conosciamo:

$$C_V = \beta T^3 \quad \text{per } T \rightarrow 0 \quad C_V = 3Nk \quad \text{per } T \rightarrow \infty$$

e deve essere quindi come schematizzato in figura 52. Qualunque funzione  $g(\nu)$  che sia proporzionale a  $\nu^2$  per  $\nu \rightarrow 0$ , fornira'  $C_V \sim \beta T^3$  a basse  $T$ , e qualunque  $g(\nu)$  che sia correttamente normalizzata a 1, fornira'  $C_V \rightarrow 3Nk$  ad alte  $T$ . Così, qualunque  $g(\nu)$  che goda di queste due proprieta' fornira' una curva qualitativamente simile a quella in figura 52.

Anche un'approssimazione molto primitiva a  $g(\nu)$  che soddisfi queste 2 condizioni puo' essere la base per una formula approssimata che interpoli tra i due estremi di basse e alte  $T$  e dia una curva  $C_V(T)$  ragionevole a ogni  $T$ .

Debye (P. Debye, Ann. Physik, 39 (1912) 789) ha proposto l'approssimazione (figura 53)

$$g(\nu) = \begin{cases} \frac{3}{\nu_D^3} & \nu \leq \nu_D \\ 0 & \nu > \nu_D \end{cases}$$

cioe'  $g(\nu) = a\nu^2$  fino ad una frequenza massima  $\nu_D$ , oltre la quale e' 0.

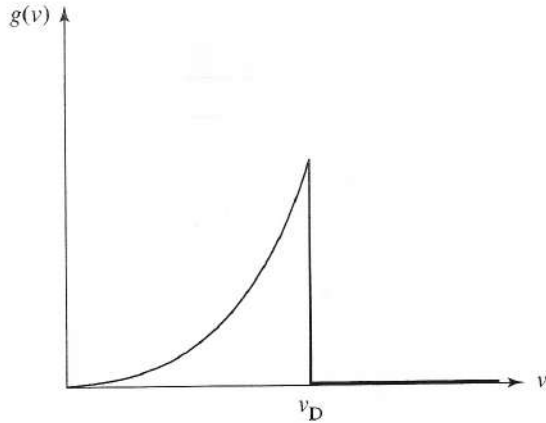


Figure 53: Approssimazione di Debye a  $g(\nu)$

La costante  $a = \frac{3}{\nu_D^3}$  si ricava dalla condizione di normalizzazione

$$\int_0^{\infty} = 1 = a \int_0^{\nu_D} \nu^2 d\nu$$

Questa  $g(\nu)$  ha una sola costante aggiustabile,  $\nu_D$ , la frequenza di taglio specifica per ogni materiale. Soddisfa le due condizioni viste. E' naturalmente solo una delle piu' brutali approssimazioni alle  $g(\nu)$  realistiche (figura 49). E tuttavia fornisce curve  $C_V(T)$  che sono spesso in eccellente accordo a quelle ottenute sperimentalmente ad ogni  $T$ .

Inserendo  $g(\nu)$  nell'espressione generale per  $C_V$ , otteniamo

$$C_V(T) = 3Nk \frac{3}{\nu_D^3} \int_0^{\nu_D} \nu^2 \frac{x^2 e^{-x}}{(1 - e^{-x})^2} d\nu \quad \nu = \frac{kT}{h} x$$

$$C_V(T) = 3Nk 3 \left( \frac{kT}{h\nu_D^3} \right)^3 \int_0^{\frac{h\nu_D}{kT}} \frac{x^4 e^{-x}}{(1 - e^{-x})^2} dx$$

$$C_V(T) = 3Nk D \left( \frac{T}{\theta_D} \right)$$

dove si e' definita, al solito, la temperatura caratteristica  $\theta_D = \frac{h\nu_D}{k}$  (temperatura di Debye), e la funzione di Debye

$$D(y) = 3y^3 \int_0^{\frac{1}{y}} \frac{x^4 e^{-x}}{(1 - e^{-x})^2} dx$$

Debye heat capacity function,  $C_V/3R$  as a function of  $\Theta_D/T$

$\Theta_D/T$	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
0.0	1.0000	0.9995	0.9980	0.9955	0.9920	0.9876	0.9822	0.9759	0.9687	0.9606	0.9517
1.0	0.9517	0.9420	0.9315	0.9203	0.9085	0.8960	0.8828	0.8692	0.8550	0.8404	0.8254
2.0	0.8254	0.8100	0.7943	0.7784	0.7622	0.7459	0.7294	0.7128	0.6961	0.6794	0.6628
3.0	0.6628	0.6461	0.6296	0.6132	0.5968	0.5807	0.5647	0.5490	0.5334	0.5181	0.5031
4.0	0.5031	0.4883	0.4738	0.4595	0.4456	0.4320	0.4187	0.4057	0.3930	0.3807	0.3686
5.0	0.3686	0.3569	0.3455	0.3345	0.3237	0.3133	0.3031	0.2933	0.2838	0.2745	0.2656
6.0	0.2656	0.2569	0.2486	0.2405	0.2326	0.2251	0.2177	0.2107	0.2038	0.1972	0.1909
7.0	0.1909	0.1847	0.1788	0.1730	0.1675	0.1622	0.1570	0.1521	0.1473	0.1426	0.1382
8.0	0.1382	0.1339	0.1297	0.1257	0.1219	0.1182	0.1146	0.1111	0.1078	0.1046	0.1015
9.0	0.1015	0.09847	0.09558	0.09280	0.09011	0.08751	0.08500	0.08259	0.08025	0.07800	0.07582
10.0	0.07582	0.07372	0.07169	0.06973	0.06783	0.06600	0.06424	0.06253	0.06087	0.05928	0.05773
11.0	0.05773	0.05624	0.05479	0.05339	0.05204	0.05073	0.04946	0.04823	0.04705	0.04590	0.04478
12.0	0.04478	0.04370	0.04265	0.04164	0.04066	0.03970	0.03878	0.03788	0.03701	0.03617	0.03535
13.0	0.03535	0.03455	0.03378	0.03303	0.03230	0.03160	0.03091	0.03024	0.02959	0.02896	0.02835
14.0	0.02835	0.02776	0.02718	0.02661	0.02607	0.02553	0.02501	0.02451	0.02402	0.02354	0.02307
15.0	0.02307	0.02262	0.02218	0.02174	0.02132	0.02092	0.02052	0.02013	0.01975	0.01938	0.01902

Source: K. S. Pitzer, *Quantum Chemistry* (Englewood Cliffs, N.J.: Prentice-Hall, 1953).

Figure 54: Funzione di Debye  $D(1/y)$

$D(y)$  e' una funzione del solo argomento  $y$ , che non e' esprimibile analiticamente, ma puo' essere facilmente calcolata numericamente per ogni  $y$  e tabulata (vedi tabella 54, dove e' riportata  $D(y)$  in funzione di  $\frac{1}{y}$ ,  $y = \frac{T}{\theta_D}$ ).

Da quanto abbiamo visto e'

$$D(y) = \begin{cases} 1 & y \rightarrow \infty \\ \frac{4}{5}\pi^4 y^3 & y \rightarrow 0 \end{cases}$$

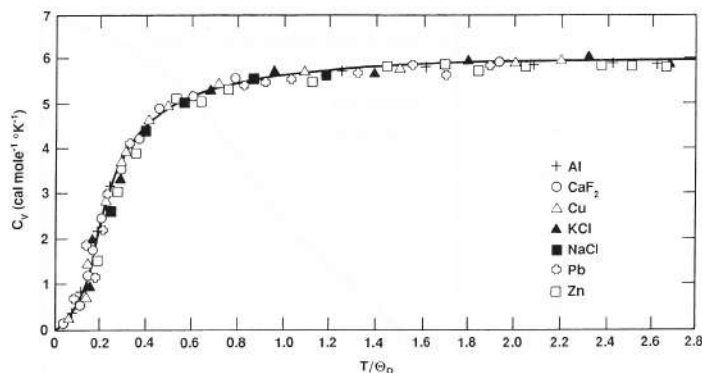
(per  $y \rightarrow \infty$  basta sviluppare in serie l'integrando per valori piccoli di  $x$ :  $\frac{x^4 e^{-x}}{(1-e^{-x})^2} \simeq \frac{x^4}{x^2} = x^2$ ; per  $y \rightarrow 0$  si e' gia' visto che il valore dell'integrale  $\int_0^\infty \dots = \frac{4}{15}\pi^4$ . Si vede in tabella che per  $y \rightarrow \infty$ , cioe'  $\frac{1}{y} \rightarrow 0$ ,  $D(y) = 1$  e si puo' verificare che ad esempio per  $\frac{1}{y} = 15$ ,  $D(y) \simeq \frac{4}{5}\pi^4 \left(\frac{1}{15}\right)^3 = 0.02309$ , molto vicino al valore riportato in tabella, e quindi gia' al limite asintotico per  $y \rightarrow 0$ .)

E' quindi anche, per  $T \rightarrow 0$

$$C_V \rightarrow 3Nk \frac{4}{5}\pi^4 \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3$$

Discussione

- La teoria di Debye una fornisce una curva universale per  $C_V(T)$  valida per ogni solido se si misurano le temperature sulla scala  $\frac{T}{\theta_D}$ , cioe' in



Heat capacity vs. reduced temperature for a number of materials. (After G. Burns, *Solid State Physics*, Academic Press, New York, p. 369, 1985.)

Figure 55: Universalita' della curva di Debye

unita' della temperatura di Debye, caratteristica del materiale in esame (ottenuta fittando la curva sui valori sperimentali). L'universalita' della curva di Debye si vede bene in figura 55, dove per diversi cristalli i  $C_V(\frac{T}{\theta_D})$  si dispongono molto accuratamente sulla curva teorica.

Temperature di Debye per i vari elementi sono riportate nelle tabelle 56 e 57. Come si puo' vedere si accordano piuttosto bene, ma non esattamente, questo da' l'idea sull'incertezza dei dati sperimentali. osserviamo ancora che per molti elementi sono vicine della temperatura ambiente, o piu' basse, il che rende conto della buona validita' del limite classico (Dulong e Petit). in qualche caso pero', in particolare il diamante (che avendo forti legami covalenti e atomi piuttosto leggeri ha frequenze vibrazionali particolarmente alte),  $\theta_D$  e' particolarmente alta, e  $C_V$  a  $T$  ambiente sensibilmente piu' piccolo di  $3R$  per mole (6.16 J/K il diamante, 8.52 J/K la grafite). Osserviamo anche che alle basse  $T$   $C_V$  e  $C_P$  coincidono (come vedremo piu' avanti), e che le misure sperimentali sono piu' semplici per  $C_P$ , che viene spesso riportato.

- Anche il modello di Einstein fornisce una curva universale in funzione del parametro  $\theta_E = \frac{h\nu_E}{k}$ . Le due curve di Einstein e Debye sono illustrate in figura 58. Come si vede le due curve sono qualitativamente simili: entrambe soddisfano i limiti  $C_V \rightarrow 0$  per  $T \rightarrow 0$ ,  $C_V \rightarrow 3Nk$



Debye temperature and thermal conductivity\*

Li		Be														B	C	N	O	F	Ne
344	1440														2230						75
0.85	2.00													0.27	1.29						
Na		Mg														Al	Si	P	S	Cl	Ar
158	400													428	645						
1.41	1.56													2.37	1.48						
Low temperature limit of $\theta$ , in Kelvin																					
Thermal conductivity at 300 K, in $\text{W cm}^{-1}\text{K}^{-1}$																					
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr				
91	230	360	420	390	630	410	470	445	450	343	327	320	374	282	90		72				
1.02		0.16	0.22	0.31	0.94	0.08	0.80	1.00	0.91	4.01	1.16	0.41	0.60	0.50	0.02						
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe				
56	147	280	291	275	450	600	480	274	225	209	108	200	211	153			64				
0.58		0.17	0.23	0.54	1.38	0.51	1.17	1.50	0.72	4.29	0.97	0.82	0.67	0.24	0.02						
Cs	Ba	La $\beta$	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn				
38	110	142	252	240	400	430	500	420	240	165	71.9	78.5	105	119							
0.36		0.14	0.23	0.58	1.74	0.48	0.88	1.47	0.72	3.17		0.46	0.35	0.08							
Fr	Ra	Ac																			
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu								
						200		210						120	210						
0.11	0.12	0.16		0.13		0.11	0.11	0.11	0.16	0.14	0.17	0.35	0.16								
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr								
163		207																			
0.54		0.28	0.06	0.07																	

\*Most of the  $\theta$  values were supplied by N. Pearlman; references are given the *A.I.P. Handbook*, 3rd ed; the thermal conductivity values are from R. W. Powell and Y. S. Touloukian, *Science* 181, 999 (1973).

Figure 56: Temperature di Debye per i vari elementi

Debye temperatures of elements

El.	$\Theta_D$	El.	$\Theta_D$	El.	$\Theta_D$	El.	$\Theta_D$
Am	121	Eu	118	Na	157	Sm	169
Ar	92	Fe	477	Nb	276	Sn	199
Ag	227	Ga	325	Nd	163	Sr	147
Al	433	Ge	373	Ne	74.6	Ta	245
As	282	Gd	182	Ni	477	Tb	176
Au	162	H	122	Np	259	Te	152
Ba	111	He	34-108	Os	467	Th	160
Be	1481	Hf	252	Pa	185	Ti	420
Bi	120	Hg	72	Pb	105	Tl	78.5
B	1480	Ho	190	Pd	271	Tm	200
C(gr)	412	I	109	Pr	152	U	248
C(dia)	2250	In	112	Pt	237	V	399
Ca	229	Ir	420	Pu	206	W	383
Cd	210	K	91.1	Rb	56.5	Xe	64.0
Ce	179	Kr	71.9	Re	416	Y	248
Co	460	La	150	Rh	512	Yb	118
Cr	606	Li	344	Ru	555	Zn	329
Cs	40.5	Lu	183	Sb	220	Zr	290
Cu	347	Mg	403	Sc	346		
Dy	183	Mn	409	Se	153		
Er	188	Mo	423	Si	645		

Not available for all elements. Source: Stewart (1983).

Figure 57: Temperature di Debye, 2

The lattice specific heat computed in the Debye and Einstein approximations. The  $\Theta$  represents the Debye temperature in the former case and is related to the Einstein frequency by  $\Theta = \hbar\omega_E/k$  in the latter case.

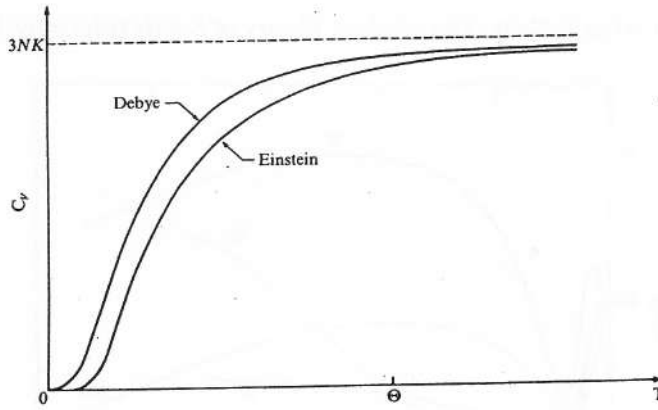


Figure 58: Funzioni di Einstein e di Debye

per  $T \rightarrow \infty$ , ma la curva di Einstein decresce esponenzialmente alle basse temperature, molto piu' in fretta dell'andamento  $T^3$ .

Questo si vede quantitativamente in tabella 59 dove sono riportati i valori di  $C_V$  per  $Ag$ , assieme a quelli calcolati con le curve di Einstein e di Debye. Come si vede, l'accordo con entrambe le curve e' molto buono a  $T$  sufficientemente alte, diciamo da circa  $75 K$  in su, ma ha  $T$  piu' basse i valori calcolati con la curva di Einstein diventano piccolissimi, ad esempio a  $10 K$   $C_V(\text{exp}) = 0.0475$ ,  $C_V(\text{Debye}) = 0.0502$ ,  $C_V(\text{Einstein}) = 1.27 \cdot 10^{-4}$ . Un altro esempio e' in figura 60, dove si vede la caduta del  $C_V$  predetto dal modello di Einstein per il diamante, subito sotto  $T$  ambiente. Si notino i punti sperimentali noti al tempo del lavoro di Einstein (quadrati grigi) che sembravano supportare bene il modello.

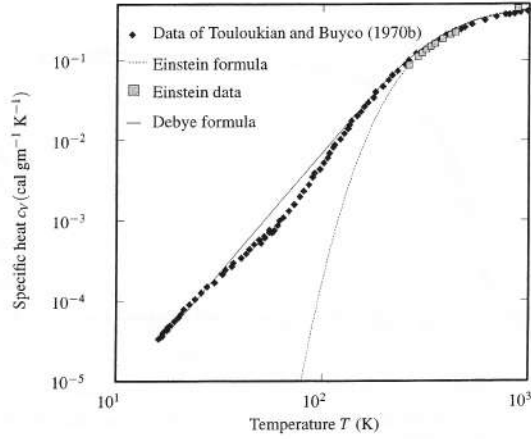
E' facile capire perche' la teoria di Einstein fallisca alle basse  $T$ . Ipotizzando che tutti gli oscillatori abbiano la stessa frequenza  $\nu_E$ ,  $C_V(T) = 3Nc_V(\nu_E)$ , corrisponde ad adoperare  $g(\nu) = \delta(\nu - \nu_E)$ , una  $\delta$  di Dirac a  $\nu_E$  (fig 61). In tal caso quando  $T$  scende sotto  $\theta_E = \frac{\hbar\nu_E}{k}$ , tutti gli oscillatori diventano rapidamente congelati nello stato fondamentale, e la capacita' termica del solido crolla a 0 esponenzialmente come per il singolo oscillatore. La distribuzione  $g(\nu) = a\nu^2$  invece fa si' che come

Heat capacity of silver at different temperatures

temperatures (°K)	$C_V(\text{obs.})$ (cal/mole-deg)	$C_V$ calculated	
		Einstein	Debye
1.35	0.000254	$8.76 \times 10^{-49}$	—
2	0.000626	$1.39 \times 10^{-32}$	—
3	0.00157	$6.16 \times 10^{-20}$	—
4	0.00303	$5.92 \times 10^{-15}$	—
5	0.00509	$1.62 \times 10^{-11}$	—
6	0.00891	$3.24 \times 10^{-9}$	—
7	0.0151	$1.30 \times 10^{-7}$	0.0172
8	0.0236	$2.00 \times 10^{-6}$	0.0257
10	0.0475	$1.27 \times 10^{-4}$	0.0502
12	0.0830	0.0010	0.0870
14	0.1336	0.0052	0.137
16	0.2020	0.0180	0.207
20	0.3995	0.0945	0.394
28.56	1.027	0.579	1.014
36.16	1.694	1.252	1.69
47.09	2.582	2.272	2.60
55.88	3.186	2.946	3.22
65.19	3.673	3.521	3.73
74.56	4.039	3.976	4.13
83.91	4.326	4.309	4.45
103.14	4.797	4.795	4.86
124.20	5.084	5.124	5.17
144.38	5.373	5.323	5.37
166.78	5.463	5.476	5.51
190.17	5.578	5.581	5.61
205.30	5.605	5.633	5.66

Source: C. Kittel, *Solid State Physics*, 2nd ed. New York: Wiley, 1956.

Figure 59:  $C_V$  di Ag secondo Einstein e Debye



Specific heat formula Eq. (13.50) with  $\omega_0 = 1.71 \cdot 10^{14} \text{s}^{-1}$  compared with data for diamond available to Einstein (1907) and more recent data of Touloukian and Buyco (1970b). At temperatures below 100 K, the Einstein formula falls below the data. Debye's formula, Eq. (13.70), is a clear improvement.

Figure 60: Confronto delle curve di Einstein e Debye con i dati sperimentali per il  $C_V$  del diamante

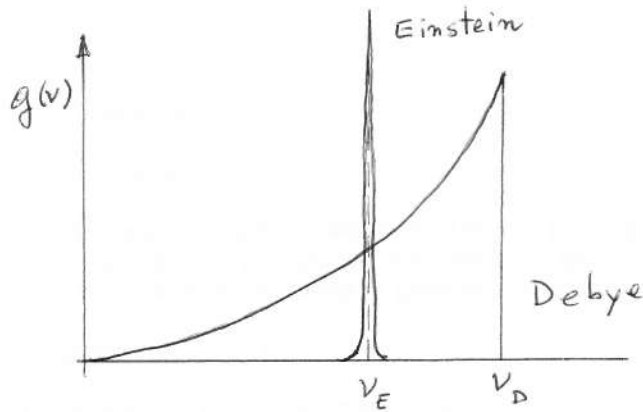
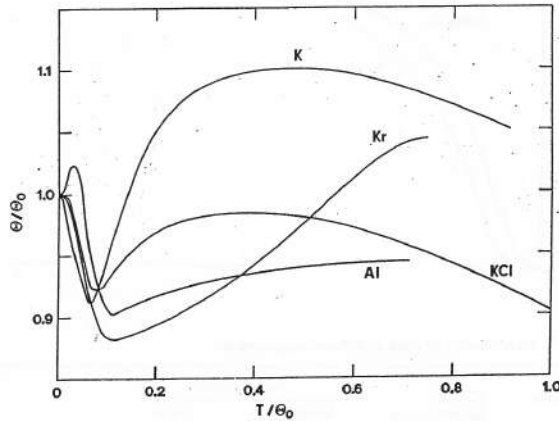


Figure 61: Densita' degli stati di Einstein e Debye



Effective experimental Debye temperatures  $\Theta$ , for  $C_V$  corrected to the fixed volume  $V_0$ , and with the electronic heat capacity subtracted out for K and Al. The value  $\Theta_0$  of  $\Theta$  at  $T = 0$  is 71.9°K for Kr, 90.6°K for K, 235°K for KCl, and 428°K for Al. The temperature variations of these effective Debye temperatures are caused by lattice-wave dispersion and interactions.

Figure 62: variazione della temperatura di Debye con  $T$

la  $T$  si abbassa, il numero di oscillatori congelati cresce gradatamente, nel senso che resta sempre una frazione di oscillatori, proporzionale a  $T^3$ , attivi.

- E' possibile mettere in relazione  $\theta_D$  con le costanti elastiche del solido (compressibilita' e modulo di Young) ovvero note le velocita' di propagazione delle onde elastiche (del suono) nel solido, ricordando

$$g(\nu) = \frac{4\pi}{3} \frac{1}{\rho} \left( \frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3} \right) \nu^2 = a\nu^2 = \frac{3\nu^2}{\nu_D^3} \quad \nu_D = \left( \frac{3}{a} \right)^{1/3}$$

Si ottiene un buon accordo (anche se non perfetto,  $g(\nu)$  di Debye estrapola il comportamento alle basse frequenze, fino a una  $\nu_D$  determinata dalla normalizzazione,  $\theta_D$  fitta invece globalmente la curva di Debye ai valori sperimentali, mediando sulla distribuzione  $g(\nu)$  reale)

- E' naturale che misure precise di  $C_V(T)$  mettano in luce piccole discrepanze tra i valori teorici calcolati con la curva di Debye e quelli sperimentali. Questo si puo' mettere bene in evidenza ricavando ad

ogni  $T$  la  $\theta_D(T)$  del materiale da

$$C_V(T) = 3Nk D\left(\frac{T}{\theta_D}\right)$$

noto  $C_V(T)$  sperimentale ad ogni temperatura. Se la teoria fosse esatta si otterrebbe un valore costante per  $\theta_D(T) = \theta_D$ , invece questa oscilla attorno a un valore medio ottimale, come illustrato in figura 62. Osserviamo però che le deviazioni si mantengono entro il 10% di  $\theta_D$ , e quindi la curva di Debye, come già osservato, risulta piuttosto accurata. Un altro esempio è in figura 60 dove si vede la leggera deviazione dei valori sperimentali dalla curva di Debye per le temperature intermedie.

- Risultati più accurati si possono ottenere calcolando (o misurando) la distribuzione  $g(\nu)$  più accurata. Nel limite del cristallo perfetto armonico questo fornisce il risultato esatto. È interessante osservare in figura 63 la densità degli stati  $g(\nu)$  esatta calcolata risolvendo il problema vibrazionale per un cristallo modello cubico a facce centrate (fcc) con costanti di forza (molle) tutte uguali e solo tra atomi primi vicini, con l'approssimazione di Debye. Come si vede la  $g(\nu)$  di Debye interpola abbastanza brutalmente la densità esatta, ma è stata costruita per accordarsi bene alle basse frequenze, e inoltre ha la stessa area. Si vede anche (figura 63) l'andamento di  $C_V(T)$  calcolato dalla  $g(\nu)$  esatta e da quella di Debye, che mostra un piccolo scostamento alle temperature intermedie. In questo caso la curva e la  $\theta_D$  e' sono state determinate fittando il comportamento alle basse frequenze. Probabilmente si potrebbe avere un accordo ancora migliore ottimizzando  $\theta_D$  in modo da minimizzare lo scarto tra la curva esatta e quella di Debye, come si fa nel fitting con i dati sperimentali (minimi quadrati).
- Nei solidi non metallici la legge di Debye descrive molto accuratamente il comportamento termico a basse  $T$ . Questo si vede bene ad esempio in figura 64, relativa al  $Ar$  solido. Nel caso di metalli, misure accurate a bassa temperatura mettono in evidenza un piccolo contributo lineare in  $T$ , che si accompagna alla dipendenza da  $T^3$  propria della teoria di Debye.

Ad esempio in figura 65 sono riportati i dati di  $C_V(T)/T$  in funzione di  $T^2$ . Per la curva di Debye si dovrebbe ottenere una retta passante

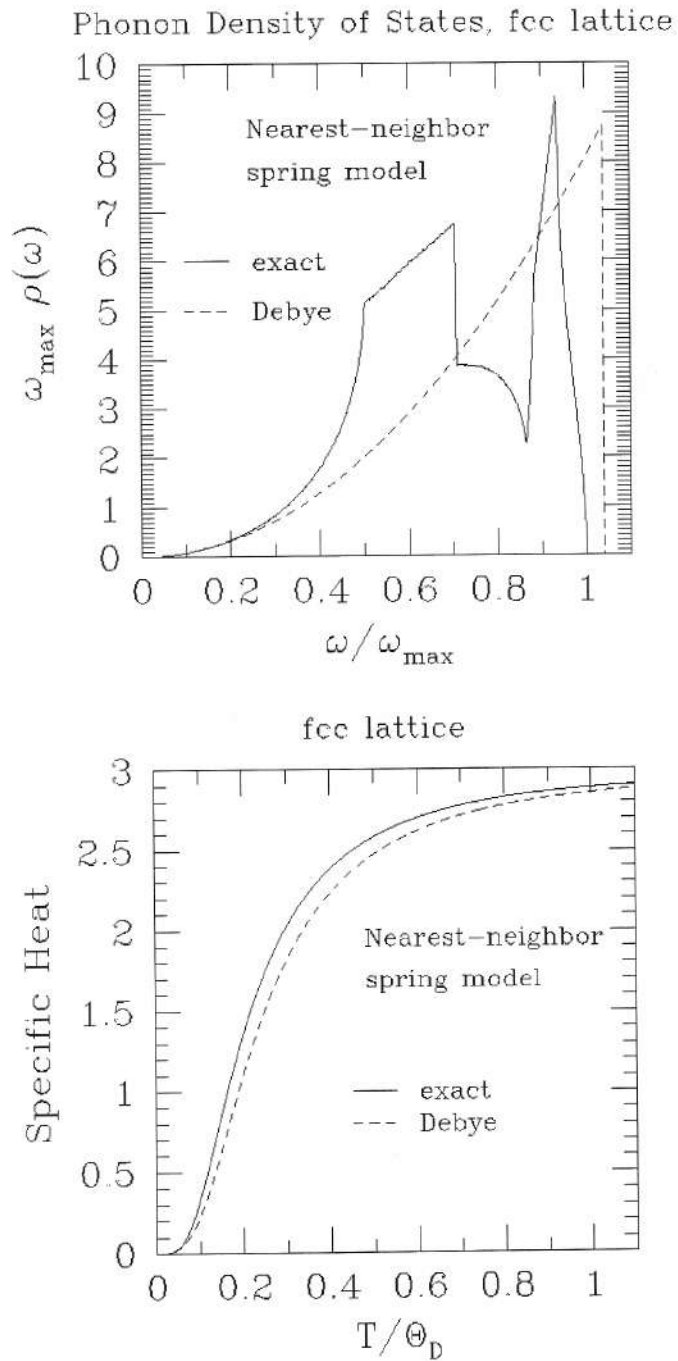
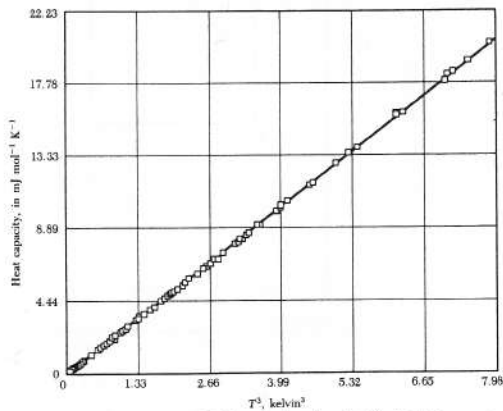


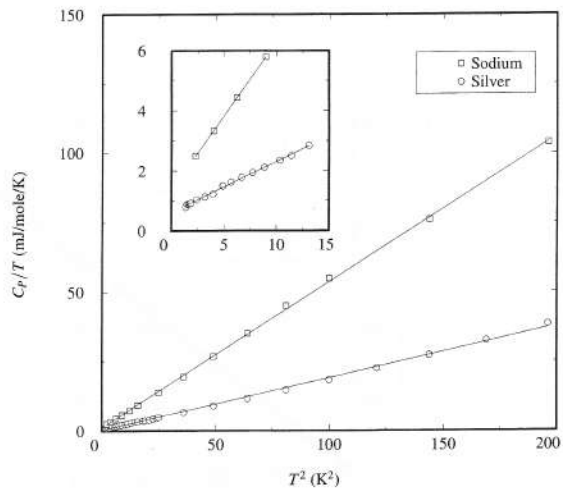
Figure 63: densita' degli stati vibrazionali calcolata per un reticolo cubico ideale, e approssimazione di Debye





Low temperature heat capacity of solid argon, plotted against  $T^3$ . In this temperature region the experimental results are in excellent agreement with the Debye  $T^3$  law with  $\theta = 92.0$  K. (Courtesy of L. Finegold and N. E. Phillips.)

Figure 64: Confronto tra il modello di debye e i valori sperimentali per il  $C_V$  di  $Ar$  solido



The specific heats of sodium and silver are displayed, illustrating the validity of the form (13.71). The intercepts of regression lines accurately reproduce the experimental values given in Table 6.2. [Source: Touloukian et al. (1975).]

Figure 65: Andamento di  $C_V$  alle bassissime temperature per  $Ag$  e  $Na$

per l'origine, mentre si vede bene che l'intercetta  $e'$  non nulla. Quindi i dati sperimentali sono accuratamente descritti da un'espressione

$$C_V(T) = \gamma T + \beta T^3$$

dove il termine lineare, molto piccolo, viene messo in evidenza alle temperature molto basse perche' decresce asintoticamente in modo piu' lento di  $T^3$ . Questo contributo, come si vedra', e' dovuto agli elettroni liberi (di conduzione) del metallo.

- In solidi molecolari, le vibrazioni intramolecolari ad alta frequenza sono essenzialmente congelate a  $T$  ambiente, col risultato che la capacita' termica e' solitamente inferiore a  $3R$  per mole di atomi, anche se e' generalmente  $> 3R$  per mole di molecole (che hanno anche gradi di liberta' rotazionali parzialmente impediti). Ad esempio per  $H_2O(s)$  al punto di fusione e'  $C_V \simeq 4.6R$  per mole di  $H_2O$ , cioe' solo  $1.5R$  per mole di atomi. Questi effetti si vedono piu' frequentemente nei solidi che nei liquidi, ad esempio in  $H_2O(l)$  il  $C_V$  e' di nuovo vicino a  $3R$  per mole di atomi (I legami idrogeno danno un importante contributo).

## 21 Lo Spettro del corpo nero

Dalla densita' degli stati per le onde stazionarie in una cavita' si ricava rapidamente la legge di Planck per lo spettro del corpo nero, cioe' la densita' di energia radiante (elettromagnetica) in equilibrio termico all'interno di una cavita', in funzione della frequenza e a una data temperatura. Ricordiamo che storicamente la formula di Planck segna l'inizio della meccanica Quantistica, in quanto introduce per la prima volta una discontinuita' nelle energie accessibili agli oscillatori. Risulta infatti impossibile ottenere la distribuzione corretta sulla base della statistica classica, cioe' del teorema dell'equipartizione dell'energia. Il problema dello spettro del corpo nero era intensamente studiato alla fine del 1800, poiche' ragionamenti termodinamici molto generali mostrano che il rapporto tra potere emissivo (densita' di energia radiante emessa) e potere assorbente (frazione di energia incidente assorbita) per un corpo in equilibrio termico ad una data temperatura e' una funzione universale, indipendente dalle caratteristiche materiali del corpo, e quindi dovrebbe essere derivabile rigorosamente dalle leggi fondamentali della fisica. Di qui l'interesse per il corpo nero, un corpo capace cioe' di assorbire completamente ogni radiazione incidente (potere assorbente uguale a uno), poiche'

in tal caso il rapporto coincide con il suo potere emissivo, misurabile accuratamente. Come ben noto il corpo nero si puo' realizzare accuratamente in pratica con un corpo cavo, annerito internamente, in cui sia praticato un piccolo foro, da cui si osserva la radiazione emessa. Il foro appare nero poiche' ogni radiazione incidente che vi penetri, viene parzialmente riflessa molte volte dalle pareti, perdendo energia ad ogni riflessione, e la frazione in uscita e' praticamente trascurabile.

Il campo elettromagnetico libero all'interno della cavit  si puo' descrivere esattamente come un insieme di oscillatori armonici, uno per ogni frequenza delle onde stazionarie dentro la cavit . Questo perche' il campo elettrico (o magnetico) della radiazione soddisfa esattamente l'equazione delle onde, ad ogni frequenza. Inoltre i campi sono sempre perpendicolari alla direzione di propagazione dell'onda (condizione di trasversalita'), quindi ci sono solo due componenti trasversali (polarizzazioni) indipendenti, ma non una componente longitudinale, e le onde si propagano alla velocita' della luce.

E' quindi

$$g(\nu) = \frac{8\pi V}{c^3} \nu^2$$

che e' esatta a tutte le frequenze perche'  $\bar{E}$  e  $\bar{B}$  soddisfano esattamente l'equazione delle onde a ogni  $\nu$ .

Se si applica il teorema dell'equipartizione dell'energia a questa distribuzione, cioe' un contributo  $\varepsilon(\nu) = kT$  per l'energia media di ogni oscillatore, si ottiene la legge di Rayleigh-Jeans per lo spettro del corpo nero

$$E(\nu)d\nu = kTg(\nu)d\nu = \frac{8\pi V kT}{c^3} \nu^2 d\nu$$

Questa legge descrive correttamente l'andamento di  $E(\nu)$  alle basse frequenze, ma diverge alle alte frequenze, un risultato manifestamente assurdo, perche' implica che l'energia totale emessa sia infinita

$$\int_0^\infty E(\nu)d\nu = \infty$$

risultato noto come "catastrofe ultravioletta".

Quantisticamente, gli oscillatori armonici sono quantizzati, ma, a differenza dell'oscillatore armonico materiale, gli oscillatori che descrivono il campo elettromagnetico non hanno il quanto di energia  $\frac{1}{2}h\nu$  di punto zero. L'energia del modo normale  $\nu$ , in assenza di fotoni, e' 0, e quindi l'energia per  $n$  fotoni e'

$$E_n = nh\nu$$

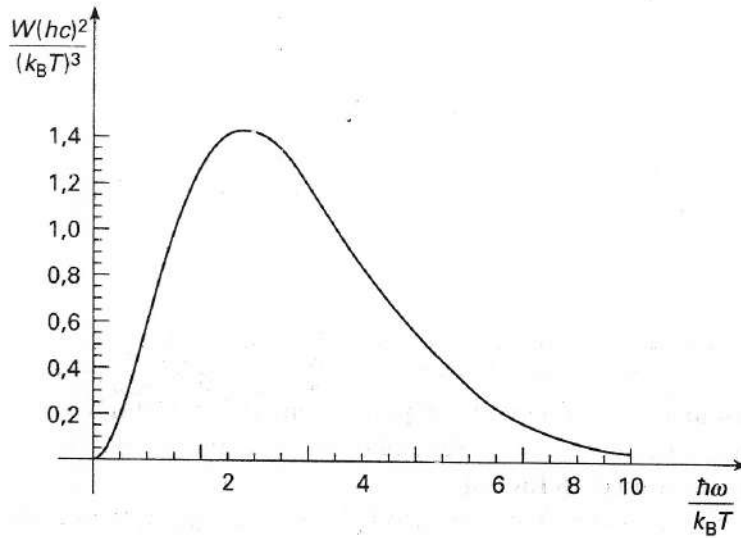


Figure 66: spettro del corpo nero

e

$$z = \sum_0^{\infty} e^{-\frac{n h \nu}{k T}} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{h \nu}{k T}}}$$

da cui l'energia vibrazionale media di ogni oscillatore e'

$$\varepsilon(\nu) = -\frac{\partial}{\partial 1/kT} \log z = \frac{h \nu}{e^{\frac{h \nu}{k T}} - 1}$$

Si ottiene cosi'

$$E(\nu) d\nu = \varepsilon(\nu) g(\nu) d\nu = \frac{h \nu}{e^{\frac{h \nu}{k T}} - 1} \frac{8 \pi V}{c^3} \nu^2 d\nu$$

$$E(\nu) d\nu = \frac{8 \pi h V}{c^3} \frac{\nu^3}{e^{\frac{h \nu}{k T}} - 1}$$

che e' la famosa legge di Planck per lo spettro del corpo nero, illustrata in figura 66. Si vede che si annulla alle alte frequenze, mentre alle basse frequenze si ritrova come limite la legge di Rayleigh-Jeans. Per  $\nu \rightarrow 0$

$$e^{\frac{h \nu}{k T}} - 1 \rightarrow \frac{h \nu}{k T} \quad E(\nu) \rightarrow \frac{8 \pi V k T}{c^3} \nu^2$$

Questo si capisce facilmente, perché, a  $T$  fissa, il limite a basse frequenze è quello in cui la quantizzazione dei livelli energetici diventa trascurabile, ovvero il limite  $kT \gg h\nu$ . D'altra parte, poiché le frequenze vanno fino all'infinito, non si può mai raggiungere il limite classico a nessuna temperatura (a differenza delle vibrazioni nel solido, dove c'è una frequenza massima). Si può anche calcolare l'energia totale emessa

$$\int_0^\infty E(\nu)d\nu = \frac{8\pi hV}{c^3} \int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} \left(\frac{kT}{h}\right)^4 dx = V\sigma T^4$$

cioè la proporzionalità alla quarta potenza di  $T$ , che è la legge di Stefan-Boltzmann, precedentemente derivata per via termodinamica.

Si può riesprimere in lunghezza d'onda  $\lambda = \frac{c}{\nu}$  ricordando di trasformare anche il differenziale

$$E(\nu)d\nu = E(\lambda)d\lambda$$

da cui anche

$$E(\lambda)d\lambda = \frac{8\pi Vhc}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1}$$

## 22 Entropia assoluta

### 22.1 Terza legge dell'entropia

La Terza Legge della termodinamica asserisce un comportamento universale dell'Entropia alle basse temperature. La sua base sperimentale è contenuta nell'enunciato di Nernst (Teorema del calore). Questo afferma che per ogni processo isoterma tra stati di equilibrio la corrispondente variazione di entropia  $\Delta S_T$  si annulla allo zero assoluto, più precisamente

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S_T = 0$$

che si può verificare sperimentalmente. In particolare da

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

per un processo isoterma, segue che nel limite  $T \rightarrow 0$  e'

$$\Delta G = \Delta H$$

Questo permette di assegnare un valore comune all'entropia allo zero assoluto a tutti gli stati che si possano ottenere l'uno dall'altro attraverso un qualunque processo fisico o reazione chimica reversibili. Cioè fissato convenzionalmente un valore per uno qualsiasi di questi stati, tutti gli altri hanno lo stesso valore. Se invece si hanno due stati che non possano essere interconvertiti, i loro valori possono essere fissati indipendentemente, e di nuovo nulla vieta di scegliere lo stesso valore. Il valore convenzionalmente scelto per questo valore di  $S$  a  $T = 0$  è  $S = 0$ , che è la forma correntemente adoperata per la Terza Legge

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T) = 0$$

ovvero

$$S(0) = 0$$

per ogni sistema all'equilibrio termodinamico. Quindi in particolare si conviene di assegnare il valore  $S = 0$  a tutti gli elementi nel loro stato di equilibrio più stabile (cristallino) a  $T = 0$ ,

Ricordiamo ancora che il valore  $S = 0$  è una scelta convenzionale, ma il postulato di Nernst assicura la coerenza interna di questa scelta, che permette di assegnare un valore assoluto all'entropia di un qualunque sistema in uno stato arbitrario.

Ricordiamo anche che questa scelta è quella che si è fatta in Meccanica Statistica, fissando la costante di integrazione  $\phi = 0$  nell'espressione per l'energia libera di Helmholtz

$$A = -kT \log Z + T\phi(V, N)$$

che assicura la coerenza dell'entropia statistica con quella termodinamica assoluta derivata dalla Terza Legge.

L'enunciato della Terza Legge richiede alcune precisazioni. L'entropia è ben definita solo sugli stati di equilibrio di un sistema. Questo è vero però anche in presenza di vincoli interni, come ad esempio in un recipiente separato in due parti da un setto, cosicché ciascuna delle due parti è separatamente in equilibrio. Oppure lo stato dei reagenti separati prima che avvenga una reazione chimica. Questo permette di estendere la definizione di entropia anche a sistemi in uno stato di equilibrio locale, o metastabile. In ogni caso la variazione di entropia si può misurare (o calcolare) solo lungo un processo che si svolga interamente per stati di equilibrio, anche se la variazione di entropia dipende solo dagli stati iniziale e finale, e non dal particolare processo, che può anche essere irreversibile.

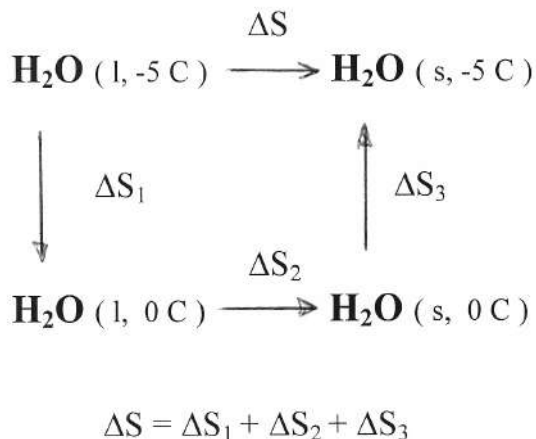
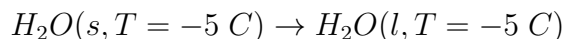


Figure 67: Ciclo termodinamico per la determinazione di  $\Delta S$

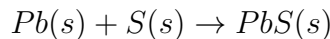
Consideriamo ad esempio la  $\Delta S_T$  del processo di trasformazione del ghiaccio a acqua liquida a  $-5 C$  e 1 Bar



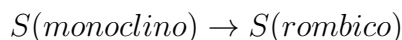
Il processo diretto è irreversibile (l'acqua liquida solidifica irreversibilmente). È tuttavia possibile portare l'acqua liquida in uno stato sottoraffreddato ( $-5 C$  nel nostro caso), raffreddando molto lentamente, in assenza di nuclei di cristallizzazione. Si trova così in uno stato di equilibrio metastabile per il quale l'entropia è ben definita. Possiamo allora valutare la  $\Delta S_T$  relativa valutandola lungo un cammino reversibile che porti dallo stato iniziale a quello finale (figura 67). Si riscalda reversibilmente il ghiaccio da  $-5$  a  $0 C$ , si fa avvenire la solidificazione a  $0 C$ , che è reversibile ( $\Delta G = 0$ ) e infine si raffredda reversibilmente l'acqua a  $-5 C$ . Così ad esempio in una reazione chimica, purché reagenti e prodotti siano separatamente in stati termodinamici ben definiti o in un cambiamento di fase. Poiché si considerano processi nel limite delle basse temperature, si avrà quasi sempre a che fare con sostanze allo stato solido (solo l'elio rimane liquido fino a  $T = 0$  a pressioni inferiori a 25 Bar). Quindi come nell'esempio dell'acqua, avremo processi per i quali  $\Delta G \neq 0$ , quindi irreversibili, ma gli stati iniziale e finale sono di equilibrio molto ben definito (anche se metastabile), e si può sempre

portarsi, variando le condizioni di  $T$  e  $P$ , a una situazione in cui la trasformazione sia reversibile (almeno idealmente), il che permette di valutare la variazione di entropia. Così' ad esempio possiamo considerare i processi

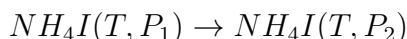
- Reazione allo stato solido tra  $Pb$  elementare e  $S$  elementare per dare  $PbS$



- Cambiamento di fase (struttura cristallina) dello zolfo solido



- Compressione isoterma dello ioduro di ammonio  $NH_4I$  solido



Un secondo aspetto importante e' la presenza di degenerazione (o disordine) non risolvibile alle piu' basse  $T$  praticamente raggiungibili. Se consideriamo ad esempio gli spin nucleari, in assenza di campo magnetico esterno, i relativi livelli, che sarebbero esattamente degeneri in assenza di interazioni, sono splittati dall'accoppiamento magnetico (costanti di accoppiamento). Lo splitting relativo e' pero' di pochi Hz ( $1\text{Hz} = 2 \cdot 10^{-10} K$ ) quindi assolutamente irraggiungibile in pratica. Questo implica, come si e' gia' visto, un contributo  $S = R \log(2I + 1)$  per mole e per uno spin  $I$ , per ogni  $T \gg \theta_{spin}$ , cioe' per ogni temperatura pratica. Per tutte le temperature questo contributo e' pero' costante, e quindi puo' essere riinglobato nella definizione del valore convenzionale  $S(0) = 0$  per quel sistema, rimane invisibile a tutti gli effetti pratici. Allo stesso modo verra' trascurato nelle espressioni per  $S$  della meccanica statistica, ove si confronti col dato sperimentale. Naturalmente andrebbe reinserito per esperimenti in un forte campo magnetico, dove adesso  $\theta_{spin}$  e' molto piu' grande, se si considerano fenomeni a temperature paragonabili a  $\theta_{spin}$ . Naturalmente questo discorso si puo' estendere ad altri gradi di liberta', tutte le volte che siano o saturati, come nel caso precedente, o congelati (ad esempio i gradi di liberta' interni al nucleo), o ancora metastabili, a tutte le temperature considerate.

## 22.2 Conseguenze termodinamiche della Terza Legge

Ricordiamo le espressioni per le derivate di  $S(T, V)$  o  $S(T, P)$



$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \gamma(T, V)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{C_P}{T} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -V\alpha(T, P)$$

dove  $C_V$ ,  $C_P$ ,  $\alpha$  e  $\gamma$  sono quantità facilmente accessibili sperimentalmente, e permettono di ricavare  $S(T_2, V_2)$  a partire da  $S(T_1, V_1)$  integrando il differenziale lungo un cammino  $\Gamma$  arbitrario che porti dai valori iniziali  $(T_1, V_1)$  a quelli finali  $(T_2, V_2)$

$$S(T_2, V_2) - S(T_1, V_1) = \int_{\Gamma} dS = \int_{\Gamma} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV = \int_{\Gamma} \frac{C_V}{T} dT + \gamma dV$$

Tipicamente il cammino  $\Gamma$  più semplice è quello costituito da una spezzata formata da due tratti paralleli agli assi coordinati, in cui alternativamente una delle variabili è mantenuta costante, ad esempio

$$(T_1, V_1) \rightarrow (T_2, V_1) \rightarrow (T_2, V_2)$$

e

$$S(T_2, V_2) = S(T_1, V_1) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V(T, V_1)}{T} dT + \int_{V_1}^{V_2} \gamma(T_2, V) dV$$

E analoghe nel caso di  $S(T, P)$ .

In particolare da

$$S(T, V) = \int_0^T \frac{C_V}{T} dT$$

e analoga con  $C_P$ , per la convergenza dell'integrale al limite inferiore  $\frac{C_V}{T}$  deve restare finito per  $T \rightarrow 0$  e quindi anche

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_V(T) = \lim_{T \rightarrow 0} C_P(T) = 0$$

Allo stesso modo le variazioni di entropia rispetto a  $V$  o  $P$ , a  $T$  costante, e quindi le relative derivate, devono annullarsi per  $T \rightarrow 0$ , da cui anche

$$\lim_{T \rightarrow 0} \alpha(T, P) = 0 \quad \lim_{T \rightarrow 0} \gamma(T, V) = 0$$

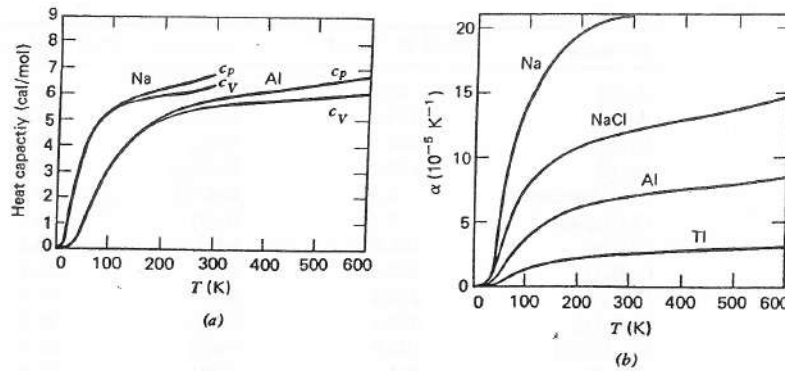


Figure 68: Andamento di  $C_V$ ,  $C_P$  e coefficiente di dilatazione  $\alpha$  alle basse temperature

e così pure la differenza tra  $C_V$  e  $C_P$

$$C_P - C_V = TV\alpha\gamma$$

che deve anzi annullarsi molto rapidamente per la presenza di 3 fattori che tendono a zero. Tutte queste conclusioni sono ben verificate sperimentalmente. Abbiamo già visto l'annullarsi alle basse temperature di  $C_V$ , altri esempi in figura 68.

Osserviamo come la legge dei gas perfetti non sia compatibile con i requisiti visti, ad esempio

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{V} \frac{nR}{P} = \frac{1}{T}$$

diverge per  $T \rightarrow 0$ , e quindi un gas perfetto non può mantenersi tale ad ogni  $T$ . Questo perché la legge deriva da un'approssimazione classica, in cui si è ignorato il carattere discreto dei livelli energetici, approssimazione che è molto buona per  $kT \gg \Delta E$ , ma non può tenersi fino allo zero assoluto. Le proprietà quantistiche della materia diventano predominanti a temperature molto basse, i comportamenti sbagliati visti vengono dall'inapplicabilità della MC a un sistema con  $\bar{E}$  vicina a  $E_0$ . L'equazione di stato per il gas perfetto quantistico ( $U = 0$ , cioè un sistema di particelle indipendenti) è diversa (anzi diversa per fermioni o bosoni) e soddisfa invece la III legge,

anche vicino a  $T = 0$ , come si vedra' piu' avanti. Analogamente le entropie derivate dall'approssimazione classica, come la formula di Sackur-Tetrode o quella classica per i livelli rotazionali, come si vede immediatamente non vanno a zero al limite inferiore, anche se sono perfettamente adeguate ad alte  $T$ . Questo a differenza delle espressioni per  $S$  ottenute senza approssimazioni per via quantistica, come nel caso del sistema a due livelli, o per l'oscillatore armonico, che sono valide anche al limite  $T \rightarrow 0$ .

### 22.3 Entropia assoluta da misure calorimetriche

Si puo' misurare l'entropia assoluta di una sostanza qualunque a  $(T, P)$  assegnate integrando lungo il processo che porta dal cristallo perfetto a  $T = 0$  fino alla temperatura voluta. Come si e' visto si puo' ottenere sperimentalmente, noto che sia il calore molare. In realta', partendo da temperature molto basse, il sistema attraversera' un certo numero di transizioni di fase (solido-solido, dovute a cambiamento di struttura cristallina, solido-liquido, liquido-gas). Per ciascuna si avra' un'ulteriore variazione di entropia, legata al calore assorbito nella transizione di fase. Cosi', a  $P = cost$  e'

$$S(T, P) = \int_0^T \frac{C_P(T)}{T} dT + \sum_i \frac{\Delta H_i}{T_i}$$

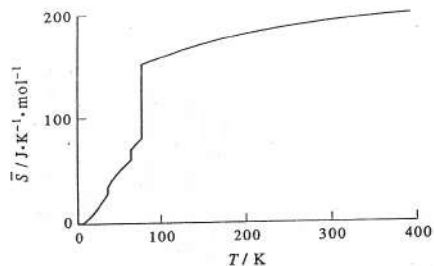
dove  $\Delta H_i$  sono le variazioni di entalpia associate ai cambiamenti di fase, alle temperature  $T_i$ . Analogamente per  $S(T, V)$  con  $C_v$  e  $\Delta E_i$ .

Due esempi relativi a  $N_2$  e benzene sono riportati nella figura 69. I dati relativi al calcolo di  $S$  per  $N_2$  sono riportati in tabella (figura 69), e l'esercizio riportato propone di verificare questi dati ed estenderli, noti i dati calorimetrici sperimentali.

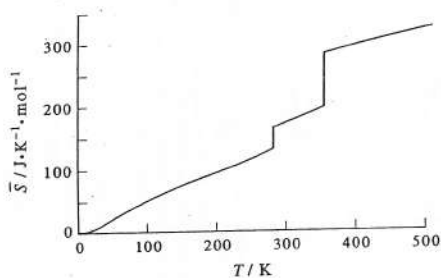
Osserviamo ancora che e' difficile estendere le misure di  $C_P$  a bassissime temperature, ma a  $T < 1/10 - 1/20 T_D$  la legge di Debye e' verificata accuratamente, e  $C_P \simeq C_V$ . Allora, se nell'intervallo  $[0 - T_0]$  e' accuratamente  $C_P = \beta T^3$ , e'

$$S(T) = \int_0^{T_0} \frac{\beta T^3}{T} dT = \frac{\beta T_0^3}{3} = \frac{1}{3} C_P(T_0)$$

Quindi basta conoscere  $C_P(T, P)$  a partire dalla temperatura  $T_0$ , e in ogni caso il contributo cosi' calcolato e' piuttosto piccolo per  $T_0$  abbastanza bassa, tipicamente  $10 - 20 K$  (ad es. per  $Ag$  e'  $T_D = 215 K$ ). Cosi' per  $Cl_2$  si puo' prendere  $T_0 = 14 K$ , a questa temperatura e'  $C_P = 3.39 J/mole$ , e  $S(T = 14 K) = 1.13 J/mole$ .



Entropia molare dell'azoto disegnata in funzione della temperatura da 0 K a 400 K.



Entropia molare del benzene disegnata in funzione della temperatura da 0 K a 500 K.

L'entropia molare standard dell'azoto a 298.15 K.

Processo	$\bar{S}/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
da 0 a 10.00 K	2.05
da 10.00 a 35.61 K	25.79
Transizione	6.43
da 35.61 a 63.15 K	23.41
Fusione	11.2
da 63.15 a 77.36 K	11.46
Vaporizzazione	72.0
da 77.36 K a 298.15 K	39.25
Correzione dovuta alla non idealità	0.02
Totale	191.6

Si usino i dati seguenti per calcolare l'entropia molare standard di  $\text{N}_2(\text{g})$  a 298.15 K.

$$C_P^\circ[\text{N}_2(\text{s}_1)]/R = -0.03165 + (0.05460 \text{ K}^{-1})T + (3.520 \times 10^{-3} \text{ K}^{-2})T^2 - (2.064 \times 10^{-5} \text{ K}^{-3})T^3$$

$$10 \text{ K} \leq T \leq 35.61 \text{ K}$$

$$C_P^\circ[\text{N}_2(\text{s}_2)]/R = -0.1696 + (0.2379 \text{ K}^{-1})T - (4.214 \times 10^{-3} \text{ K}^{-2})T^2 + (3.036 \times 10^{-5} \text{ K}^{-3})T^3$$

$$35.61 \text{ K} \leq T \leq 63.15 \text{ K}$$

$$C_P^\circ[\text{N}_2(\text{l})]/R = -18.44 + (1.053 \text{ K}^{-1})T - (0.0148 \text{ K}^{-2})T^2 + (7.064 \times 10^{-5} \text{ K}^{-3})T^3$$

$$63.15 \text{ K} \leq T \leq 77.36 \text{ K}$$

$C_P^\circ[\text{N}_2(\text{g})]/R = 3.500$  nell'intervallo  $77.36 \text{ K} \leq T \leq 1000 \text{ K}$ ,  $\bar{C}_P(T = 10.0 \text{ K}) = 6.15 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $T_{\text{trs}} = 35.61 \text{ K}$ ,  $\Delta_{\text{trs}}\bar{H} = 0.2289 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $T_{\text{fus}} = 63.15 \text{ K}$ ,  $\Delta_{\text{fus}}\bar{H} = 0.71 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $T_{\text{vap}} = 77.36 \text{ K}$ , infine  $\Delta_{\text{vap}}\bar{H} = 5.57 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . La correzione dovuta alla non idealità (esercizio 22-20) è uguale a  $0.02 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Si usino i dati dell'esercizio 21-14 e  $\bar{C}_P[\text{N}_2(\text{g})]/R = 3.307 + (6.29 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1})T$  per  $T \geq 77.36 \text{ K}$  per fare un grafico dell'entropia molare standard dell'azoto in funzione della temperatura da 0 K a 1000 K.

**Tabella 21.2**

Entropie molari standard ( $S^\circ$ ) di varie sostanze a 298.15 K.

Sostanza	$S^\circ / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	Sostanza	$S^\circ / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
Ag(s)	42.55	HCl(g)	186.9
Ar(g)	154.8	HCN(g)	201.8
Br <sub>2</sub> (g)	245.5	HI(g)	206.6
Br <sub>2</sub> (l)	152.2	H <sub>2</sub> O(g)	188.8
C(s)(diamante)	2.38	H <sub>2</sub> O(l)	70.0
C(s)(grafite)	5.74	Hg(l)	75.9
CH <sub>4</sub> (g)	186.3	I <sub>2</sub> (s)	116.1
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (g)	200.9	I <sub>2</sub> (g)	260.7
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (g)	219.6	K(s)	64.7
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (g)	229.6	N <sub>2</sub> (g)	191.6
CH <sub>3</sub> OH(l)	126.8	Na(s)	51.3
CH <sub>3</sub> Cl(g)	234.6	NH <sub>3</sub> (g)	192.8
CO(g)	197.7	NO(g)	210.8
CO <sub>2</sub> (g)	213.8	NO <sub>2</sub> (g)	240.1
Cl <sub>2</sub> (g)	223.1	O <sub>2</sub> (g)	205.2
H <sub>2</sub> (g)	130.7	O <sub>3</sub> (g)	238.9
HBr(g)	198.7	SO <sub>2</sub> (g)	248.2

**Tabella 21.4**

Le entropie molari standard di alcuni gas poliatomici a 298.15 K ed un bar.

Gas	$S^\circ(\text{calc}) / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	$S^\circ(\text{spcr}) / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
CO <sub>2</sub>	213.8	213.7
NH <sub>3</sub>	192.8	192.6
NO <sub>2</sub>	240.1	240.2
CH <sub>4</sub>	186.3	186.3
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	200.9	200.8
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	219.6	219.6
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	229.6	229.5

**TABLE 18.2**

COMPARISON OF CALORIMETRIC AND SPECTROSCOPIC ENTROPIES OF SOME DIATOMIC GASES

Substance	Calorimetric Entropy (J/K mol)	Spectroscopic Entropy (J/K mol)	Residual Entropy (J/K mol)
N <sub>2</sub>	192.0	191.6	0
O <sub>2</sub>	205.4	205.1	0
HCl	186.2	186.8	0
HBr	199.2	198.7	0
HI	207.1	206.7	0
CO	193.3	198.0	5.76 = $R \ln 2$

Figure 70: Valori delle entropie assolute per diverse sostanze

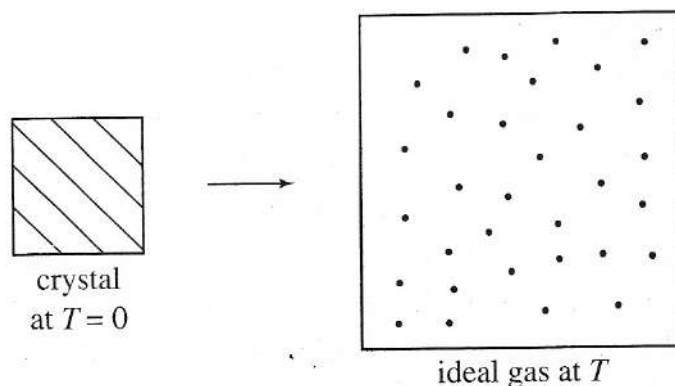


Figure 71: Valori delle entropie assolute per diverse sostanze

I valori di entropia assoluta sono stati così ottenuti per molte sostanze, e sono generalmente riportati a TPS, come nelle tabelle 70.

## 22.4 Entropia assoluta dalla Meccanica Statistica

Consideriamo il processo che porta dal cristallo ideale a  $0\text{ K}$  al gas perfetto a una data temperatura  $T$  (figura 71). Anche se le espressioni ottenute dalla MS per l'entropia del gas perfetto non possono valere ad ogni  $(T, P)$  come già osservato, nondimeno sono accurate nelle condizioni in cui il sistema si comporta in modo vicino al gas perfetto. Inoltre, come vedremo, si possono calcolare in queste condizioni anche le piccole correzioni all'entropia dovute alla non idealità. Poiché il valore ottenuto dalla MS è un valore assoluto, e l'entropia è una funzione di stato, tale valore è unicamente determinato dallo stato specifico, comunque indipendente dal processo che ha portato a tale stato. Per questo, nelle condizioni del gas ideale, il valore misurato sperimentalmente e quello calcolato dalle formule della MS devono coincidere. Questo peraltro fornisce una conferma molto stringente della correttezza della teoria.

Ricapitoliamo i vari contributi per il gas perfetto (nel limite delle alte temperature)

- Contributo traslazionale

$$S_{tras} = Nk \log \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{kT}{P} e^{\frac{5}{2}}$$

- Contributo rotazionale

Per il caso lineare

$$S_{rot} = Nk \log \frac{eT}{\sigma\theta}$$

per la molecola non lineare

$$S_{rot} = Nk \log \frac{\sqrt{\pi} e^{3/2} T^{3/2}}{\sigma(\theta_A \theta_B \theta_C)^{1/2}}$$

dove  $\theta = \frac{h^2}{8\pi^2 kI}$ ,  $I$  e' il momento di inerzia e  $\sigma$  il numero di simmetria

- Contributo vibrazionale

$$S_{vib} = -Nk \log(1 - e^{-x}) + Nk \frac{x e^{-x}}{1 - e^{-x}}$$

(per ogni vibrazione,  $x = \frac{\theta_v}{T}$ ,  $\theta_v = \frac{h\nu}{k}$ )

- Contributo elettronico

$$S_{el} = Nk \log g_0$$

se contribuisce solo lo stato fondamentale ( $g_0$  e' la sua degenerazione). Altrimenti e' necessario includere il contributo dei livelli eccitati a bassa energia, come per il sistema a un numero finito di livelli.

- 

$$S = S_{tras} + S_{rot} + S_{vib} + S_{el}$$

Abbiamo trascurato un eventuale contributo degli spin nucleari, perche' come si e' detto non e' risolvibile termicamente, e quindi non compare neppure nel valore sperimentale.

Con questi contributi, e correggendo i valori sperimentali per la non idealita' del gas, generalmente l'accordo tra la  $S$  sperimentale e quella calcolata dalla MS e' eccellente, anzi tipicamente il valore MS e' perfino piu' accurato di quello sperimentale, la cui precisione raramente eccede  $0.1 J/mole$ . Un confronto e' riportato in tabella 70.

Come esempio calcoliamo la  $S$  molare a  $25 C$  e  $1 Bar$  per il metano dalla MS, che si confronta col valore sperimentale (tabella 21.4, in fig 70)  $S = 186.3 J/mole$ .  $CH_4$  e' un rotatore sferico,  $I_A = I_B = I_C = I$ , con  $\theta_{rot} = 7.54 K$  e  $\sigma = 12$ . Il suo modo normale a frequenza piu' bassa (che e' triplamente degenere) ha  $\theta_{vib} = 1870 K$ . Ancora la massa molare e'  $16.0425 uma$ ,  $R = 8.134 J/K$ ,  $k = 1.3806 \cdot 10^{-23} J/K$ ,  $h = 6.6262 \cdot 10^{-34} Js$ ,  $1 uma = 1.6605 \cdot 10^{-27} Kg$ . Il contributo traslazionale e'

$$S_{tras} = 8.134 \log \left[ \left( \frac{2\pi \cdot 16.0425 \cdot 1.6605 \cdot 10^{-27} \cdot 1.3806 \cdot 10^{-23} \cdot 298.15}{(6.6262 \cdot 10^{-34})^2} \right)^{3/2} \times \frac{1.3806 \cdot 10^{-23} \cdot 298.15}{10^5} e^{5/2} \right] = 143.46 J/mole$$

$$S_{rot} = 8.134 \log \frac{\sqrt{\pi}}{12} \left( \frac{e \cdot 298.15}{7.54} \right)^{3/2} = 42.43 J/mole$$

$$S_{vib} = 3 \cdot 8.134 (-\log(1 - 0.001888) + \frac{6.272 \cdot 0.001888}{1 - 0.001888}) = 0.343 J/mole$$

dal modo vibrazionale a minore frequenza, e un contributo ancora minore dagli altri. Sommando questi si ottiene  $S = 186.23 J/mole$ , in accordo quantitativo col valore sperimentale.

E' interessante confrontare i dati sulle tabelle del NIST. Il valore raccomandato e'  $S = 186.25 J/mole$ , ma il valore termodinamico riportato e'  $S = 188.660.42 J/mole$ , e quello statistico e' dato come  $S = 186.26 J/mole$ . Ancora, un valore teorico completamente ab-initio, adoperando parametri molecolari da un calcolo accurato di chimica quantistica sulla molecola, fornisce  $S = 185.94 J/mole$ , risultati che danno un'idea dell'accuratezza ottenibile (vedi riferimenti sul sito NIST).

Un secondo esempio e' il caso di  $N_2$ , di cui si e' gia' discussa in dettaglio la determinazione sperimentale di  $S$ . Vediamo la trattazione statistica corrispondente. I dati per  $N_2$  sono  $m = 28.0134 amu$ ,  $\theta_{rot} = 2.88 K$ ,



$$\theta_{vib} = 3374 \text{ K}.$$

$$S_{tras} = 8.134 \log \left[ \left( \frac{2\pi \cdot 28.0134 \cdot 1.6605 \cdot 10^{-27} \cdot 1.3806 \cdot 10^{-23} \cdot 298.15}{(6.6262 \cdot 10^{-34})^2} \right)^{3/2} \times \frac{1.3806 \cdot 10^{-23} \cdot 298.15}{10^5} e^{5/2} \right] = 150.41 \text{ J/mole}$$

$$S_{rot} = 8.134 \log \frac{e \cdot 298.15}{2 \cdot 2.88} = 41.13 \text{ J/mole}$$

$$S_{vib} = 8.134(-\log(1 - 0.000012) + \frac{11.316 \cdot 0.000012}{1 - 0.000012}) = 0.00125 \text{ J/mole}$$

che fornisce un totale di  $S = 191.54 \text{ J/mole}$  in eccellente accordo col valore sperimentale  $S = 191.60 \text{ J/mole}$ .

Si veda anche la trattazione in figura 72

Esercizio: si calcoli l'entropia molare della  $CO_2$  dai dati molecolari  $m = 43.9898292 \text{ amu}$ ,  $\theta_{rot} = 0.561 \text{ K}$ ,  $\theta_{vib} = 2 \times 954, 1890, 3360 \text{ K}$ . Il valore sperimentale e'  $S = 213.79 \text{ J/mole}$  (figura 72).

## 22.5 Entropia residua

Normalmente il confronto tra entropia sperimentale (calorimetrica) e entropia calcolata dalla Meccanica Statistica e' molto buono, come si e' visto. Vi sono tuttavia un certo numero di casi in cui la discrepanza e' importante, e in generale si trova

$$S_{exp} < S_{th} \quad \text{ovvero} \quad \Delta S = S_{th} - S_{exp} > 0$$

Il motivo e' dovuto al fatto che vi sono gradi di liberta' congelati in uno stato metastabile, cosicche' non e' possibile raggiungere l'equilibrio alle basse temperature. Questo di solito perche' quando si sta per raggiungere la fase solida, i moti molecolari diventano molto rallentati, e il solido che si forma resta parzialmente disordinato. Abbassando ulteriormente la temperatura, se le barriere ai moti richiesti per raggiungere la struttura di minima energia sono sufficientemente alte, il cristallo resta nella configurazione disordinata, e la sua entropia non va a zero al tendere di  $T$  a zero. Ad esempio nel caso delle molecole di  $CO$  o  $N_2O$  e'  $\Delta S = 4.7$  e  $5.8 \text{ J/Mol}$  rispettivamente. Questo e' dovuto al fatto che idealmente, nel cristallo perfetto, tutte le molecole di

$$\frac{S^0}{R} = \ln \left[ \left( \frac{2\pi M k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{V}{N_A} e^{5/2} \right] + \ln \frac{T e^{-\Theta_{\text{rot}}/T}}{2\Theta_{\text{rot}}} - \ln(1 - e^{-\Theta_{\text{rot}}/T}) + \frac{\Theta_{\text{vib}}/T}{e^{\Theta_{\text{vib}}/T} - 1} + \ln g_{el} \quad (21.28)$$

Il primo termine rappresenta il contributo traslazionale a  $S^0$ , il secondo rappresenta il contributo rotazionale, il terzo ed il quarto rappresentano il contributo vibrazionale, infine l'ultimo termine rappresenta il contributo elettronico. I parametri necessari sono  $\Theta_{\text{rot}} = 2.88 \text{ K}$ ,  $\Theta_{\text{vib}} = 3374 \text{ K}$ , e  $g_{el} = 1$ . A  $298.15 \text{ K}$  ed un bar, i vari fattori sono

$$\begin{aligned} \left( \frac{2\pi M k_B T}{h^2} \right)^{3/2} &= \left[ \frac{2\pi(4.653 \times 10^{-26} \text{ kg})(1.3807 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1})(298.15 \text{ K})}{(6.626 \times 10^{-34} \text{ J s})^2} \right]^{3/2} \\ &= 1.438 \times 10^{22} \text{ m}^{-3} \\ \frac{V}{N_A} &= \frac{RT}{N_A P} = \frac{(0.08314 \text{ L bar mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298.15 \text{ K})}{(6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})(1 \text{ bar})} \\ &= 4.117 \times 10^{-24} \text{ L} = 4.117 \times 10^{-26} \text{ m}^{-3} \\ \frac{T e^{-\Theta_{\text{rot}}/T}}{2\Theta_{\text{rot}}} &= \frac{(298.15 \text{ K})(2.71828)}{2(2.88 \text{ K})} = 140.7 \\ 1 - e^{-\Theta_{\text{rot}}/T} &= 1 - e^{-1.31} \approx 1.000 \\ \frac{\Theta_{\text{vib}}/T}{e^{\Theta_{\text{vib}}/T} - 1} &= \frac{11.31}{e^{11.31} - 1} = 1.380 \times 10^{-4} \end{aligned}$$

Pertanto, l'entropia molare standard  $S^0$  a  $298.15 \text{ K}$  è

$$\begin{aligned} S^0 &= S_{\text{tras}}^0 + S_{\text{rot}}^0 + S_{\text{vib}}^0 + S_{\text{ele}}^0 \\ &= (150.4 + 41.13 + 1.15 \times 10^{-3} + 0) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ &= 191.5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Da confrontare col valore  $191.6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  dato nella tabella 21.1. I due valori coincidono in modo sorprendente. Questo tipo di concordanza è abbastanza comune ed in molti casi il valore termodinamico statistico è più accurato di quelli calorimetrici. La tabella 21.2 elenca le entropie molari standard di alcune sostanze. I valori accetati in letteratura sono spesso una combinazione di valori termodinamici statistici e valori calorimetrici.

**ESEMPIO** Si usino le equazioni di questo paragrafo per calcolare l'entropia molare standard del biossido di carbonio a  $298.15 \text{ K}$  e si confronti il risultato con il valore della tabella 21.2.

**Soluzione**

Il biossido di carbonio è una molecola lineare simmetrica avente quattro gradi di libertà vibrazionali. Sottostriamo l'equazione 21.25 nella 21.27 per ottenere

$$\begin{aligned} \frac{S^0}{R} &= 1 + \ln \left[ \left( \frac{2\pi M k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{V}{N_A} \right] + \ln \left( \frac{T}{\sigma \Theta_{\text{rot}}} \right) \\ &\quad - \sum_{j=1}^4 \frac{\Theta_{\text{vib},j}}{2T} - \sum_{j=1}^4 \ln(1 - e^{-\Theta_{\text{vib},j}/T}) + \ln g_{el} + \frac{D_e}{k_B T} \\ &\quad + T \left[ \frac{3}{2T} + \frac{1}{T} + \sum_{j=1}^4 \frac{\Theta_{\text{vib},j}}{2T^2} + \sum_{j=1}^4 \left( \frac{\Theta_{\text{vib},j}/T^2}{1 - e^{-\Theta_{\text{vib},j}/T}} - \frac{D_e}{k_B T^2} \right) \right] \end{aligned}$$

cioè

$$\begin{aligned} \frac{S^0}{R} &= \frac{7}{2} + \ln \left[ \left( \frac{2\pi M k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{V}{N_A} \right] + \ln \left( \frac{T}{\sigma \Theta_{\text{rot}}} \right) \\ &\quad + \sum_{j=1}^4 \left[ \left( \frac{\Theta_{\text{vib},j}/T^2}{1 - e^{-\Theta_{\text{vib},j}/T}} - \ln(1 - e^{-\Theta_{\text{vib},j}/T}) \right) + \ln g_{el} \right] \end{aligned}$$

Esempio calcoli analitici a quelli svolti in precedenza per  $\text{N}_2(\text{g})$ , troviamo che  $(2\pi M k_B T/h^2)^{3/2} = 2.938 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$  e  $V/N_A = 4.117 \times 10^{-24} \text{ m}^{-3}$ . Utilizzando il valore di  $\Theta_{\text{rot}} = 0.661 \text{ K}$  tratto dalla tabella 18.4, ricaviamo che  $T/2\Theta_{\text{rot}} = 226.8$ . Analogamente, usando la tabella 18.4 per far vedere che i quattro valori di  $\Theta_{\text{vib},j}/T$  sono 3.199 (due volte), 6.338 e 11.27. Infine, si ha  $g_{el} = 1$ . Raccolgendo insieme tutti gli elementi, troviamo che

$$\begin{aligned} \frac{S^0}{R} &= \frac{7}{2} + \ln \left[ (2.826 \times 10^{22} \text{ m}^{-3})(4.117 \times 10^{-24} \text{ m}^{-3}) \right] + \ln 265.8 \\ &\quad + \ln \left[ \frac{3.199 e^{-3.199}}{1 - e^{-3.199}} - \ln(1 - e^{-3.199}) \right] + \left[ \frac{6.338 e^{-6.338}}{1 - e^{-6.338}} - \ln(1 - e^{-6.338}) \right] \\ &\quad + \left[ \frac{11.27 e^{-11.27}}{1 - e^{-11.27}} - \ln(1 - e^{-11.27}) \right] \\ &= 3.5 + 16.27 + 5.68 + 2(0.178) + 0.01 + 0(10^{-4}) \\ &= 25.71 \end{aligned}$$

ossia

$$S^0 = 25.71 R = 213.8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

che è in eccellente accordo col valore della tabella 21.2.

Figure 72: Calcolo dell'entropia assoluta per la  $\text{CO}_2$

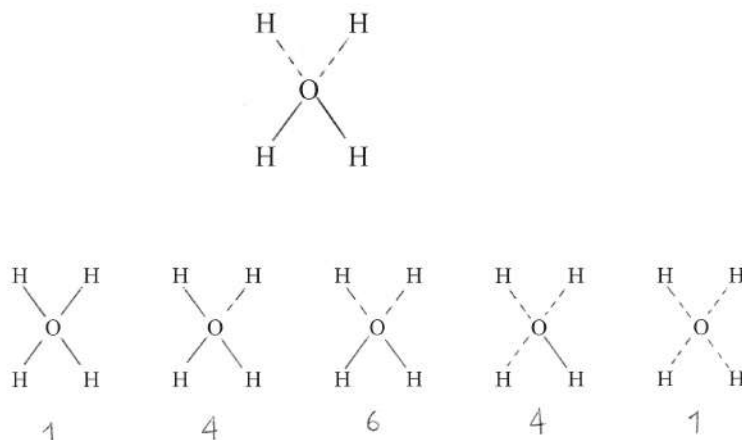


Figure 73: Calcolo dell'entropia residua per  $H_2O$

$CO$  o  $N_2O$  sono perfettamente ordinate testa coda, in modo da massimizzare l'interazione dipolare. Tuttavia la barriera alla rotazione nel solido è relativamente alta, e il guadagno di energia piccolo. Quando il liquido, in cui vi è un disordine pressoché completo, comincia a solidificare, la cinetica di riorientazione è troppo lenta e le molecole si trovano congelate nel solido senza aver avuto modo di riordinarsi, per cui il solido si raffredda ulteriormente restando quasi completamente disordinato. In questo caso ogni molecola ha a disposizione due stati orientazionali, e il contributo all'entropia dello stato completamente disordinato  $\Omega = 2^N$  rispetto all'ordine perfetto è  $\Delta S = R \log 2 = 5.7 J$  per mole, che rende perfettamente conto delle discrepanze osservate (il cristallo di  $CO$  è parzialmente ordinato, per questo la differenza osservata è minore). Così per la molecola  $CH_3D$  è  $\Delta S = 11.7 J$  per mole. Di nuovo il solido è completamente disordinato (la differenza di energia tra la configurazione perfettamente ordinata e quella disordinata è chiaramente molto piccola), e vi sono 4 orientazioni equivalenti a disposizione di ogni molecola. Il contributo del disordine (perfetto) all'entropia è allora  $\Delta S = R \log 4 = 11.5 J$  per mole, di nuovo in accordo quantitativo con la differenza osservata. Un caso interessante è quello dell'acqua, in cui si trova  $\Delta S = 3.5 J$  per mole. Di nuovo nel ghiaccio i 2 idrogeni di ogni molecola formano 2 legami idrogeno con altre due vicine, ma in modo completamente disordinato rispetto a una ripetizione perfettamente periodica.

Contiamo il numero di stati orientazionali accessibili (figura 73). Se consideriamo un atomo di idrogeno, tra una coppia di atomi di ossigeno,  $O_1$  e  $O_2$ , questo ha due siti a disposizione: legame covalente con  $O_1$  e legame idrogeno con  $O_2$  (quindi piu' vicino a  $O_1$ ), o viceversa. Quindi il numero di configurazioni disponibile dal punto di vista degli idrogeni, che sono  $2N$ , e'  $2^{2N} = 4^N$ . Non tutti questi siti pero' sono accessibili energeticamente, infatti cosi' facendo si contano situazioni in cui un particolare atomo di ossigeno e' legato a (ha a distanza covalente) 0, 1, 2, 3, 4 atomi di idrogeno, mentre l'unica configurazione a bassa energia ne ha esattamente 2. Contiamo il numero di possibili disposizioni dei 4 idrogeni attorno all'atomo di ossigeno, ci sono: 1 disposizione con 0 legami covalenti, 4 con 1 legame covalente,  $(4 \cdot 3)/2 = 6$  con 2 legami covalenti, e ancora 4 e 1 con 3, rispettivamente 4, legami covalenti. Quindi delle 16 disposizioni, solo 6 corrispondono a effettive molecole di acqua. Il numero totale di configurazioni possibili e' allora  $(6/16)^N \cdot 4^N = (3/2)^N$  e  $\Delta S = R \log 3/2 = 3.37 J$  per mole, come osservato. Questa spiegazione e' stata data da Pauling nel 1952. In contrasto, la struttura della fase ghiaccio II ha i protoni molto ordinati, il che rende conto del cambiamento di entropia di  $3.22 J/mol$  quando la struttura cristallina passa a ghiaccio II. Ancora, la fase ghiaccio XI, una forma di ghiaccio ortorombica  $I_h$ , e' considerata la forma piu' stabile.

## 22.6 Caratteristiche molecolari qualitative dell'entropia

- A parita' di numero di atomi, l'entropia aumenta con la massa atomica, per il contributo traslazionale, anzi l'aumento e' proporzionale a  $\log m$ , come si vede dall'espressione per la  $S$  traslazionale. Questo effetto e' ben illustrato in tabella e figura riportate in figura 74.
- In generale per isomeri l'entropia aumenta per strutture piu' aperte, rispetto a strutture piu' rigide, vedi esempi e esercizi in figura 75
- Molecole piu' grandi tendono ad avere entropie maggiori, per la presenza di piu' gradi di liberta' attivi, come torsioni e vibrazioni a bassa frequenza, che danno un contributo termico anche a temperatura ambiente.

**21.7. I valori delle entropie molari standard dipendono dalla massa e dalla struttura molecolare**

Diamo un'occhiata ai valori delle entropie molari standard della tabella 21.2 e tentiamo di determinarne alcuni andamenti. Per prima cosa, va notato che le entropie molari standard delle sostanze gassose sono le più grandi, mentre le entropie molari standard delle sostanze solide sono le più piccole. Questi valori rispecchiano il fatto che i solidi sono più ordinati rispetto ai liquidi e ai gas.

Ora, si considerino le entropie molari standard dei gas nobili fornite nella tabella 21.3. L'aumento delle entropie molari standard dei gas nobili è una conseguenza dell'aumento della loro massa muovendosi verso il basso nella tavola periodica. Perciò, un aumento di massa porta ad una crescita del disordine termico (sono disponibili più livelli energetici traslazionali) e ad una maggiore entropia. Dalla meccanica quantistica sappiamo che maggiore è la massa molecolare, minore è la spazatura tra i livelli energetici. Lo stesso andamento si può osservare confrontando le entropie molari standard a 298,15 K degli alogeni gassosi e degli alogenuri di idrogeno (dare un'occhiata alla tabella 21.3 e alla figura 21.3).

In un linguaggio più generale, più atomi ci sono in un dato tipo di molecola, maggiore è la capacità della molecola di assorbire energia e pertanto maggiore è la sua entropia (più grande è il numero di atomi, più esistono modi differenti nei quali la molecola può vibrare). Questo andamento è illustrato dalla serie  $C_2H_2(g)$ ,  $C_2H_4(g)$  e  $C_2H_6(g)$ , le cui entropie molari standard in joule su kelvin su mole a 298,15 K sono rispettivamente uguali a 201, 220 e 230. Per le molecole con la stessa geometria e stesso numero di atomi, l'entropia molare standard cresce aumentando la massa molecolare.

**ESEMPIO 21.6** Si sistemino le seguenti molecole in ordine di entropia molare standard crescente:  $CH_3Cl(g)$ ;  $CH_3Cl_2(g)$ ;  $CHCl_3(g)$ ;  $CH_3Cl(g)$ .

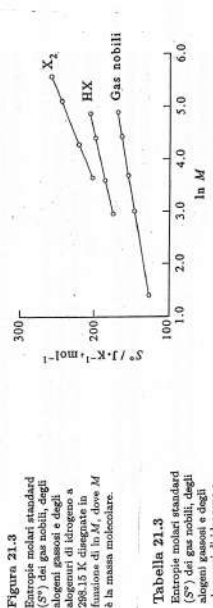
**Soluzione**  
In ciascun caso, il numero di atomi è lo stesso, ma il cloro possiede una massa più grande rispetto all'idrogeno. Pertanto, prevediamo che

$$S^\circ(CH_3Cl(g)) < S^\circ(CH_2Cl_2(g)) < S^\circ(CHCl_3(g))$$

Questo ordinamento è in accordo con i valori delle entropie molari standard a 298,15 K, le quali, in unità di joule su kelvin su mole, sono rispettivamente 234,6, 270,2 e 295,7.

**Figura 21.3**

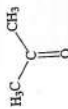
Entropie molari standard ( $S^\circ$ ) dei gas nobili e degli alogenuri di idrogeno a 298,15 K, disegnate in funzione di  $\ln M$ , dove  $M$  è la massa molecolare.



**Tabella 21.3**

Entropie molari standard ( $S^\circ$ ) dei gas nobili, degli alogenuri di idrogeno a 298,15 K.

Gas nobile	$S^\circ / J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	Alogeno	$S^\circ / J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	Alogenuri di idrogeno	$S^\circ / J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
He(g)	126,2	F <sub>2</sub> (g)	202,8	HF(g)	173,8
Ne(g)	146,3	Cl <sub>2</sub> (g)	223,1	HCl(g)	186,9
Ar(g)	154,8	Br <sub>2</sub> (g)	245,5	HBr(g)	198,7
Kr(g)	164,1	I <sub>2</sub> (g)	169,7	HI(g)	206,6
Xe(g)	169,7				



Un raffronto interessante è dato dagli isomeri acetone e ossido di trimetilene (qui a lato sono illustrate le loro strutture molecolari), le cui entropie molari standard nella forma gassosa a 298,15 K sono rispettivamente 238  $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$  e 274  $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ . L'entropia dell'acetone è più elevata rispetto a quella dell'ossido di trimetilene a causa della rotazione libera dei gruppi metilici attorno ai legami carbonio-carbonio nella molecola dell'acetone. La struttura ad anello relativamente rigida della molecola di ossido di trimetilene riduce il movimento degli atomi che formano l'anello. Questa restrizione dà origine ad un'entropia molare più bassa, perché la capacità dell'isomero più rigido di assorbire energia è minore rispetto a quella della più flessibile molecola di acetone, la quale dispone di maggiori possibilità per il moto intermolecolare. Per molecole aventi stesso numero di atomi, la molecola è compatta, minore è la sua entropia.

Figure 74: Aspetti molecolari qualitativi dell'entropia assoluta


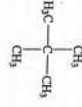

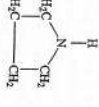
- 21-30. Si usino l'equazione 21.24 ed i dati contenuti nel capitolo 18 per calcolare l'entropia molare standard di  $\text{CH}_4(\text{g})$  a 298,15 K. Si confronti il risultato col valore sperimentale di  $225.1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .
- 21-31. Si usino l'equazione 21.24 ed i dati contenuti nel capitolo 18 per calcolare l'entropia molare standard di  $\text{CO}_2(\text{g})$  al suo punto di ebollizione standard, 816 K. Si confronti il risultato col valore sperimentale di  $189.9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Perché vi è una discrepanza di circa  $5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ?
- 21-32. Si usino l'equazione 21.26 ed i dati contenuti nel capitolo 18 per calcolare l'entropia molare standard di  $\text{NH}_3(\text{g})$  a 298,15 K. Si confronti il risultato col valore sperimentale di  $192.8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .
- 21-33. Si usino l'equazione 21.24 ed i dati contenuti nel capitolo 18 per calcolare l'entropia molare standard di  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  a 298,15 K. Si confronti il risultato col valore sperimentale di  $246.3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .
- 21-34. Le costanti vibrazionale e rotazionale di  $\text{HF}(\text{g})$  nell'ambito del modello dell'oscillatore armonico-rotatore rigido sono  $\nu_0 = 3802 \text{ cm}^{-1}$  e  $B_0 = 20.56 \text{ cm}^{-1}$ . Calcolare l'entropia molare standard di  $\text{HF}(\text{g})$  a 298,15 K. Confronta con il valore sperimentale di  $246.3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .
- 21-35. Calcolare l'entropia molare standard di  $\text{H}_2(\text{g})$  e  $\text{D}_2(\text{g})$  a 298,15 K, dato che la lunghezza di legame di entrambe le molecole è  $74.16 \text{ pm}$  e le temperature vibrazionali di  $\text{H}_2(\text{g})$  e  $\text{D}_2(\text{g})$  sono rispettivamente  $6215 \text{ K}$  e  $4594 \text{ K}$ . Calcolare l'entropia molare standard di  $\text{HD}(\text{g})$  a 298,15 K ( $r_0 = 74.13 \text{ pm}$  e  $\Theta_{\text{vib}} = 5496 \text{ K}$ ).
- 21-36. Calcolare l'entropia molare standard di  $\text{HCN}(\text{g})$  a 1000 K, dato che  $f = 1.8816 \times 10^{-6} \text{ kg} \cdot \text{m}^2$ ,  $\nu_1 = 2096.70 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_2 = 712.46 \text{ cm}^{-1}$  e  $\nu_3 = 3311.47 \text{ cm}^{-1}$ . Bisogna ricordare che  $\text{HCN}(\text{g})$  è una molecola triatomica lineare e quindi il modo di preparazione,  $\nu_2$ , è doppiamente degenerato.
- 21-37. Dato che  $\nu_1 = 1321.3 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_2 = 790.8 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_3 = 1620.3 \text{ cm}^{-1}$ ,  $A_0 = 7.9971 \text{ cm}^{-2}$ ,  $B_0 = 0.4339 \text{ cm}^{-1}$  e  $C_0 = 0.4103 \text{ cm}^{-1}$ , calcolare l'entropia molare standard di  $\text{NO}_2(\text{g})$  a 298,15 K. (Nota: che  $\text{NO}_2(\text{g})$  è una molecola triatomica piegata.) Come si confronta il valore che si ottiene con quello della tabella 21.27?
- 21-38. Nell'esercizio 21-48, vi viene chiesto di calcolare il valore di  $\Delta_r S^\circ$  a 298,15 K usando i dati della tabella 21.2 per la reazione descritta da
- $$2\text{CO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{CO}_2(\text{g})$$
- Usate i dati della tabella 18.2 per calcolare l'entropia molare standard dei singoli reagenti di questa reazione (date un'occhiata all'esercizio 21-5 per il calcolo dell'entropia molare standard di  $\text{CO}_2(\text{g})$ ). Poi, usate questi risultati per calcolare la variazione di entropia standard di questa reazione. Come si confronta il vostro risultato con quello che avete ottenuto nell'esercizio 21-48?
- 21-39. Calcolare il valore di  $\Delta_r S^\circ$  per la reazione descritta da
- $$\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$$
- 21-40. In ciascun caso che appare qui sotto, prevedere quale delle due molecole possiede la maggiore entropia molare sotto le stesse condizioni (considerare specie gassose).
- a.  $\text{CO}$        $\text{CO}_2$       b.  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$       
- c.  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$       
- d.  $\text{H}_2\text{O}$        $\text{D}_2\text{O}$       b.  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$       
- e.  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$       
- 21-41. In ciascun caso che appare qui sotto, prevedere quale delle due molecole possiede la maggiore entropia molare sotto le stesse condizioni (considerare specie gassose).
- a.  $\text{Si}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{SiO}_2(\text{g})$
- b.  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2(\text{l})$
- c.  $\text{CO}(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
- d.  $\text{C}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$
- 21-42. Si dispongono le seguenti reazioni secondo valori crescenti di  $\Delta_r S^\circ$  (non si considerino riferenze).
- a.  $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
- b.  $\text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g}) \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$
- c.  $\text{K}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{KO}_2(\text{s})$
- d.  $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NH}_3(\text{g})$
- 21-43. Si dispongono le seguenti reazioni secondo valori crescenti di  $\Delta_r S^\circ$  (non si considerino riferenze).
- a.  $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
- b.  $\text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g}) \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$
- c.  $\text{K}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{KO}_2(\text{s})$
- d.  $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NH}_3(\text{g})$
- 21-44. Nell'esercizio 21-40, vi viene chiesto di determinare quale molecola,  $\text{CO}(\text{g})$  o  $\text{CO}_2(\text{g})$ , possiede l'entropia molare maggiore. Usate i dati della tabella 18.2 e 18.4 per calcolare l'entropia molare standard di  $\text{CO}(\text{g})$  e  $\text{CO}_2(\text{g})$  a 298,15 K. Questo calcolo conferma la vostra intuizione? Quale grado di libertà produce il contributo dominante all'entropia molare di  $\text{CO}$ ? E di  $\text{CO}_2$ ?

Figure 75: Esercizi sull'entropia assoluta

## 22.7 Sul significato della III legge in Meccanica Statistica

Consideriamo piu' attentamente alcune questioni di principio nella descrizione dell'entropia in MS.

Come si e' piu' volte detto, la scelta  $\phi = 0$  nella connessione tra funzione di partizione ed energia libera termodinamica

$$A = -kT \log Z$$

e' quella che e' consistente con la scelta  $S(T = 0) = 0$  nella III Legge. Prima di tutto consideriamo che la connessione tra MS e termodinamica e' esatta nel limite di un sistema infinito ( $N \rightarrow \infty$ ), cosicche' le fluttuazioni si annullano. Per tale sistema le grandezze estensive vanno anch'esse all'infinito, ma le quantita' molari, o molecolari,  $\frac{E}{N}$  o  $\frac{S}{N}$  tendono a un limite finito ben preciso, che e' il valore termodinamico. Quindi anche nel caso della Terza Legge dobbiamo piu' precisamente considerare

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left( \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{S}{N} \right) = 0$$

Allora

- Zero di entropia. Come si vede per un sistema di particelle indipendenti (ignorando la simmetria),

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{A}{N} = -kT \log z$$

e' ben definita, e cosi'

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{S}{N} = -\frac{\partial A/N}{\partial T} \quad \lim_{T \rightarrow 0} \left( \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{S}{N} \right) = 0$$

come si verifica esplicitamente ad esempio per il sistema a 2 (n) livelli, o per l'oscillatore armonico. Quindi la scelta  $\phi = 0$  e' quella corretta, che porta al corretto limite per  $S/N$ .

- Nel caso del sistema interagente, i livelli diventano estremamente fitti, e di fatto un continuo, perche' l'interazione, anche se molto piccola, splitta i livelli e porta alla formazione di un continuo. Cosi' ad esempio per gli oscillatori armonici accoppiati di un reticolo cristallino, dove

si e' visto che alle basse frequenze la densita' degli stati sia  $W(\nu) = 3Ng(\nu) = 3N a \nu^2$ . Cossi' per i gradi di liberta' traslazionali della particella nella scatola, riprendendo l'esempio visto originariamente, e'

$$\theta_{tras} = \frac{\Delta E_{01}}{k} = \frac{3h^2}{8mL^2k} \simeq 10^{-14} K$$

cioe' temperature chiaramente irraggiungibili, e spaziatore incredibilmente strette, minori di ogni interazione tra le particelle, o anche dovuta all'ambiente (nessun sistema e' assolutamente isolato).

Quindi, detta  $\bar{S} = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{S}{N}$ , quando si considera il  $\lim_{T \rightarrow 0} \bar{S} = 0$ , questo non e' dovuto al fatto che i livelli sono discreti e c'e' una spaziatura finita tra lo stato fondamentale e il primo livello eccitato (del sistema globale, infinito), cosicche' quando  $T < \theta$ , con  $\theta = \frac{\Delta E}{k}$  caratteristica, l'occupazione dei livelli eccitati cala esponenzialmente a 0, e  $\Omega \rightarrow 1$ , ma al fatto che il continuo dei livelli macroscopici va rarefacendosi, e  $\log \Omega(T, N)$  diventa subestensivo al calare di  $T$ .

Se si riprende la relazione microcanonica

$$S = k \log \Omega \quad \Omega = e^{\frac{S}{k}}$$

si osserva, che per ogni  $T$ , ovvero  $\bar{E}$  accessibile, essendo  $S$  estensiva, e quindi proporzionale a  $N$  numero delle particelle, deve essere

$$\Omega \sim e^N \quad \log \Omega \sim N$$

La rarefazione dei livelli per  $T \rightarrow 0$  significa che  $\log \Omega(T, N) \sim o(N)$ , cioe'

$$\lim_{T \rightarrow 0} \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\log \Omega(T, N)}{N} = 0$$

che e' quello che si chiama comportamento subestensivo, ad esempio  $\Omega(T, N) \sim N^m$ .

Per questo, per  $T \rightarrow 0$ ,  $S \rightarrow 0$  in modo molto piu' dolce che nel caso di un sistema non interagente con una spaziatura finita, nel qual caso per  $T < \theta$  si ha una caduta esponenziale di  $S$ . Del resto basta confrontare il modello di Debye, realistico alle basse  $T$ , con quello di Einstein, in cui  $C_V$  cala esponenzialmente per  $T < \theta_E$ .

Da  $C_V \sim \beta T^3$  segue subito  $S \sim \frac{1}{3} \beta T^3$  ( e nel caso  $C_V \sim \gamma T \rightarrow S \sim \gamma T$ ), perche' al calare di  $T$ , c'e' sempre un continuo di livelli energetici



accessibili, solo che questo continuo diventa sempre piu' rarefatto, cioe' subestensivo.

Quindi in generale in un sistema macroscopico il

$$\lim_{T \rightarrow 0} \bar{S} = 0$$

non e' dovuto all'esistenza di livelli discreti, e al limite  $\Omega \rightarrow 1$  quando  $T$  scende molto sotto  $\frac{\Delta E_{01}}{k}$ , ma alla rarefazione del continuo di livelli energetici, che diventa subestensivo alle basse  $T$ .

## 23 La funzione di partizione classica

Ci attendiamo che nel limite di validita' della meccanica classica, la funzione di partizione sia interamente esprimibile attraverso la MC, anziche' come limite ad alta temperatura (ove esista) della  $Z$  quantistica. Questo ha interesse perche', come si e' visto, in molte situazioni si e' nei limiti di validita' della MC, che fornisce espressioni piu' semplici da valutare. Il passaggio rigoroso al limite classico e' abbastanza complesso, ci limitiamo quindi a procedere per analogia. Riprendiamo la definizione della funzione di partizione

$$Z = \sum_n e^{-\beta E_n}$$

dove la somma corre sugli stati  $\Psi_n$  accessibili al sistema. Come si e' visto il "limite classico" si ottiene quando la spaziatura dei livelli quantistici rispetto all'energia termica  $kT$  e' molto piccola, cosicche' la somma si puo' approssimare con un integrale

$$Z = \int e^{-\beta E_n} dn$$

Nel limite di validita' della Meccanica Classica, gli stati del sistema di  $N$  particelle sono definiti da coordinate e momenti  $\{r, p\}$ ,  $r = \{r_1, \dots, r_N\}$ ,  $p = \{p_1, \dots, p_N\}$ , ciascuno con le 3 componenti  $x, y, z$ . E'

$$E = H(p, r) = K + U, \quad K = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} \quad U = U(r_1, \dots, r_N)$$

Ci aspettiamo che il fattore di Boltzmann diventi

$$P(p, r) = w e^{-\beta H(p, r)} / Z$$

e

$$Z = \int e^{-\beta H} w dr dp$$

dove  $w$  e' il peso statistico (densita' degli stati) associato all'elemento di volume  $dr dp$ . Osserviamo che il peso  $w$  si elide nell'espressione per la probabilita'  $P$ , ma e' parte integrante della  $Z$ .

Considerando una particella nella scatola,  $H = p^2/2m$ , si ottiene

$$z = \int e^{-\frac{p^2}{2mkT}} w dr dp = w \int e^{-\frac{p^2}{2mkT}} dp \int dr = w(2\pi mkT)^{3/2} V$$

(ogni integrale e' il prodotto di 3 integrali in  $x, y, z$ , l'integrale in  $dr$  da' semplicemente il volume) e confrontando col risultato noto, si ottiene  $w = 1/h^3$ , cioe' un fattore  $1/h$  per ogni grado di liberta'. Si verifica che con questa posizione si riottiene anche il limite classico per l'oscillatore armonico o il rotatore rigido (anzi l'espressione per il rotatore non simmetrico e' ottenuta proprio con la formulazione classica)

Per  $N$  particelle non interagenti (di nuovo osservando che gli integrali sulle varie particelle si moltiplicano), il confronto col risultato esatto mostra

$$Z = \frac{V^N}{N! \Lambda^{3N}} = \frac{1}{N! h^{3N}} \int e^{-\beta H} dr dp$$

da cui anche

$$\frac{1}{N! h^{3N}} \int e^{-\beta K(p)} dp = \frac{1}{N! \Lambda^{3N}}$$

Questo risultato resta valido anche in presenza di interazioni, ed e'

$$Z = \frac{1}{N! h^{3N}} \int e^{-\beta K(p)} dp \int e^{-\beta U(r)} dr = \frac{1}{N! \Lambda^{3N}} Z_{conf}$$

con

$$Z_{conf} = \int e^{-\beta U(r)} dr$$

( $3N$  e' il numero di gradi di liberta' del sistema, per  $s$  gradi di liberta', cioe'  $s$  coordinate e momenti generalizzati, avremmo  $s$  all'esponente)

Questa e' una formula fondamentale della statistica classica. Anche nel caso di particelle interagenti, non occorre risolvere l'equazione di Schrödinger, che accoppia tutte le particelle, ma basta valutare l'integrale configurazionale.

Al solito, se l'hamiltoniano dipende da gradi di liberta' separabili, la  $Z$  e' il prodotto delle  $Z$  corrispondenti

$$H(1, 2) = H(1) + H(2) \quad \Rightarrow \quad Z = Z(1) Z(2)$$

In particolare per particelle con gradi di liberta' interni, ad esempio vibrazionali o elettronici, che sono sempre quantistici, ma indipendenti da quelli esterni, e quindi separabili, e'

$$Z = \frac{1}{N! \Lambda^{3N}} Z_{conf} Z_{int}$$

dove  $Z_{int}$  e' quella gia' vista.

Nei limiti di validita' dell'approssimazione classica il problema si riduce quindi a valutare  $Z_{conf}$ . Naturalmente questo calcolo non e' banale, per l'enorme dimensionalita' dell'integrale ( $3N$  dove  $N$  e' il numero di particelle) e occorre ricorrere a metodi particolari che vedremo piu' avanti. Forma comunque la base degli approcci computazionali correnti per il problema inter-agente, quale trattazione di fluidi reali. Osserviamo ancora che nel caso di oggetti non sferici, ad esempio molecole trattate come corpi rigidi, le variabili configurazionali includono non solo le tre coordinate del baricentro  $x, y, z$ , ma anche tre coordinate angolari  $\alpha, \beta, \gamma$ , (ad esempio gli angoli di Eulero) che ne definiscono l'orientazione nello spazio. Si avra' quindi un termine cinetico corrispondente, e anche l'interazione tra le particelle dipendera' non solo dalla loro distanza ma anche dall'orientazione relativa, quindi da 6 coordinate in tutto per ogni particella.

### 23.1 Medie statistiche

Osserviamo quindi che, classicamente, per un hamiltoniano

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + U(r) = K + U$$

la (densita' di) probabilita' di trovare il sistema nella configurazione  $(p, r)$  e' data da

$$P(p, r) = \frac{e^{-\beta H(p, r)}}{\int e^{-\beta H(p, r)} dp dr} = \frac{e^{-\beta K(p)} e^{-\beta U(r)}}{\int e^{-\beta K(p)} dp \int e^{-\beta U(r)} dr}$$

e quindi si fattorizza in

$$P(p, r) = P(p) \cdot P(r) \quad P(p) = \frac{e^{-\beta K(p)}}{\int e^{-\beta K(p)} dp} \quad P(r) = \frac{e^{-\beta U(r)}}{\int e^{-\beta U(r)} dr}$$

Se ora abbiamo una qualunque osservabile funzione di coordinate e momenti  $F(p, r)$ , il suo valor medio sull'insieme statistico e'

$$\langle F \rangle = \int F(p, r) P(p, r) dp dr = \frac{\int F(p, r) e^{-\beta H} dp dr}{\int e^{-\beta H} dp dr}$$

e in particolare se abbiamo una quantita' che dipende solo dalle coordinate, o solo dai momenti, avremo rispettivamente

$$\langle F(r) \rangle = \frac{\int F(r) e^{-\beta U} dr}{\int e^{-\beta U} dr}$$

$$\langle F(p) \rangle = \frac{\int F(p) e^{-\beta K} dp}{\int e^{-\beta K} dp}$$

Osserviamo in particolare che ogni funzione dei soli momenti ha un valor medio che non dipende dal potenziale, e quindi e' lo stesso sia per il sistema non interagente che per quello interagente, cioe' il valore del gas ideale. Cosi' ad esempio l'energia cinetica media traslazionale, che e' la sola energia del gas ideale, e'

$$E_{i.g.} = \langle K \rangle = \frac{\int K e^{-\beta K} dp}{\int e^{-\beta K} dp} = \frac{3}{2} NkT$$

come si ricava con i soliti passaggi.

Analogamente la distribuzione delle velocita' molecolari (la distribuzione di Maxwell-Boltzmann che abbiamo visto all'inizio) e' la stessa per tutti i sistemi fluidi, indipendente dalle interazioni. E'

$$\begin{aligned} P(p) dp &= \frac{e^{-\frac{p^2}{2mkT}} 4\pi p^2 dp}{\int e^{-\frac{p^2}{2mkT}} dp} = \frac{e^{-\frac{mv^2}{2kT}} 4\pi (mv)^2 d(mv)}{(2\pi mkT)^{3/2}} \\ &= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 dv \end{aligned}$$

Cosi' anche il teorema di equipartizione che abbiamo visto in precedenza, deriva dall'approssimazione classica: ad ogni contributo separabile all'energia, quadratico nella variabile corrispondente  $E(y) = ay^2$ , e trattabile classicamente, corrisponde un contributo all'energia media  $\varepsilon = 1/2 kT$

## 23.2 Funzioni di distribuzione

Abbiamo visto che la densita' di probabilita' di trovare il sistema in una configurazione

$$(r) = (r_1, r_2, \dots, r_N)$$

e'

$$P^{(N)}(r_1, r_2, \dots, r_N) = \frac{e^{-\beta U^N(r)}}{Z_N}$$

dove  $V^N(r_1, r_2, \dots, r_N)$  e' il potenziale a  $N$  particelle e si e' definita  $Z_N$  la funzione di partizione configurazionale.  $P^{(N)}$  e' la densita' di probabilita' di trovare la particella 1 in  $r_1$ , la 2 in  $r_2$ , fino alla  $N$  in  $r_N$ . Per particelle identiche ci interessa la probabilita' di trovare una particella qualunque in  $r_1$ ,

una in  $r_2$  etc., dobbiamo sommare  $N!$  contributi identici, e definiamo questa probabilita'

$$\rho^{(N)} = N! P^{(N)}$$

che si dice densita' di probabilita' a  $N$  particelle. Dalla normalizzazione e'

$$\int P^{(N)}(r) dr = 1 \quad \int \rho^{(N)}(r) dr = N!$$

In generale non siamo interessati a una descrizione cosi' dettagliata del sistema (praticamente inattingibile) ma solo alle densita' di probabilita' relative a un piccolo numero di particelle, che si ottengono da quelle complete, mediando su tutte le particelle rimanenti. Definiamo quindi le densita' (ridotte) a  $n$  particelle

$$P^{(n)}(r_1, r_2, \dots, r_n) = \int P^{(N)}(r_1, \dots, r_n, r_{n+1}, \dots, r_N) dr_{n+1} \dots dr_N$$

e

$$\rho^{(n)}(r_1, \dots, r_n) = \frac{N!}{(N-n)!} P^{(n)}(r_1, \dots, r_n)$$

dove

$$\frac{N!}{(N-n)!} = N(N-1) \dots (N-n+1)$$

corrispondono alle possibili scelte per  $n$  particelle su un insieme di  $N$ ,  $N$  possibilita' per la prima,  $(N-1)$  per la seconda etc.

Possiamo scrivere le relazioni elementari

$$\int P^{(n)}(r_1, \dots, r_n) dr_1 \dots dr_n = 1$$

$$\int \rho^{(n)}(r_1, \dots, r_n) dr_1 \dots dr_n = \frac{N!}{(N-n)!}$$

$$P^{(n)}(r_1, \dots, r_n) = \int P^{(n+1)}(r_1 \dots r_n, r_{n+1}) dr_{n+1}$$

$$\rho^{(n)}(r_1, \dots, r_n) = \frac{1}{N-n} \int \rho^{(n+1)}(r_1, \dots, r_n, r_{n+1}) dr_{n+1}$$

In pratica si e' interessati alle densita' ridotte a un numero piccolo di particelle  $n \ll N$ , principalmente le densita' a 1 e 2 particelle

$$\rho^{(1)}(r_1) \equiv \rho(r) \quad \int \rho(r) dr = N$$

$$\rho^{(2)}(r_1, r_2) \equiv \rho(r_1, r_2) \quad \int \rho(r_1, r_2) dr_1 dr_2 = N(N-1)$$

(spesso lasciando cadere l'apice quando e' evidente il numero delle particelle).

Per un sistema non interagente,

$$U^N(r_1, r_2, \dots, r_N) = u(1) + u(2) + \dots + u(N)$$

(e in particolare  $U = 0$ ),

$$P^{(n)}(r_1, \dots, r_n) = p(r_1) \cdots p(r_n) \quad p(r) = \frac{e^{-\beta u(r)}}{z}$$

$$\begin{aligned} \rho^{(n)}(r_1, \dots, r_n) &= \frac{N!}{(N-n)!} p(r_1) \cdots p(r_n) \\ &= N^n(1 + o(N)) p(r_1) \cdots p(r_n) = (1 + o(N)) \rho(r_1) \cdots \rho(r_n) \end{aligned}$$

dove  $o(N)$  indica un infinitesimo nel limite  $N \rightarrow \infty$ , quindi per  $n$  piccolo e' praticamente

$$\rho^{(n)}(r_1, \dots, r_n) = \rho(r_1) \cdots \rho(r_n)$$

Consideriamo ora una variabile funzione delle coordinate  $F(r_1, \dots, r_N)$ . Diremo che  $F$  e' una funzione a  $n$  particelle se si esprime come

$$F(r_1, \dots, r_N) = \sum_{i_1 < \dots < i_n} f(r_{i_1}, \dots, r_{i_n})$$

dove la somma corre su tutte le  $n$ -uple distinte di particelle, ad esempio una funzione a 2 particelle e'

$$\begin{aligned} F(r_1, \dots, r_N) &= \sum_{i < j} f(r_i, r_j) = \\ &= f(1, 2) + f(1, 3) + \dots + f(1, n) + f(2, 3) + \dots + f(n-1, n) \end{aligned}$$

L'importanza delle densita' di probabilita' a  $n$  particelle e' che permettono di calcolare i valori medi delle funzioni a  $n$  particelle, senza bisogno della probabilita' completa a  $N$  particelle. E' infatti

$$\langle F(r_1, \dots, r_N) \rangle = \sum_{i_1 < \dots < i_n} \int f(r_{i_1}, \dots, r_{i_n}) P^{(N)}(r_1, r_2, \dots, r_N) dr_1 \cdots dr_N$$

Poiche' per particelle identiche sia  $P^{(N)}$  che  $f(r_1, \dots, r_n)$  sono completamente simmetriche nei loro argomenti, tutti i termini della somma forniscono lo stesso contributo

$$\begin{aligned} & \int f(r_{i_1}, \dots, r_{i_n}) P^{(N)}(r_1, \dots, r_N) dr_1 \cdots dr_N \\ &= \int f(r_1, \dots, r_n) P^{(N)}(r_1, \dots, r_N) dr_1 \cdots dr_N \\ &= \int f(r_1, \dots, r_n) dr_1 \cdots dr_n \int P^{(N)}(r_1, \dots, r_N) dr_{n+1} \cdots dr_N \\ &= \int f(r_1, \dots, r_n) P^{(n)}(r_1, \dots, r_n) dr_1 \cdots dr_n \end{aligned}$$

I contributi totali sono  $\frac{N!}{(N-n)!n!}$  e quindi

$$\langle F(r_1, \dots, r_N) \rangle = \frac{1}{n!} \int f(r_1, \dots, r_n) \rho^{(n)}(r_1, \dots, r_n) dr_1 \cdots dr_n$$

In particolare per una funzione a due particelle e'

$$\langle F(r_1, \dots, r_N) \rangle = \frac{1}{2} \int f(r_1, r_2) \rho^{(2)}(r_1, r_2) dr_1 dr_2$$

Definiamo da ultimo le funzioni di correlazione  $g^{(n)}$  tali che

$$\rho^{(n)}(1, \dots, n) = \rho(1) \cdots \rho(n) g^{(n)}(1, \dots, n)$$

Poiche' per un sistema non interagente  $\rho^{(n)} = \rho(1) \cdots \rho(n)$ , e quindi  $g^{(n)} = 1$ , le funzioni di correlazione descrivono la deviazione della probabilita' condizionata di trovare le  $n$  particelle in una determinata configurazione dal semplice prodotto delle probabilita' individuali, ovvero la non indipendenza, cioe' correlazione tra le posizioni delle particelle. Sempre nel limite  $N \rightarrow \infty$  si vede immediatamente che e' anche

$$\int g^{(n)}(1, \dots, n) dr_1 \cdots dr_n = 1$$

Esaminiamo piu' in dettaglio  $\rho^{(1)}$  e  $\rho^{(2)}$ . In un fluido omogeneo, la densita' di probabilita' di trovare una particella in un punto qualunque e' la stessa per tutti i punti, quindi  $\rho^{(1)}(r) = \text{cost}$  e

$$\int \rho^{(1)}(r) dr = N = \text{cost} \cdot V \quad \Rightarrow \quad \rho^{(1)} = N/V = \rho$$



cioe' non e' altro che la densita' del fluido. Osserviamo che questo non e' piu' vero in un mezzo non omogeneo, ad esempio in un cristallo la probabilita' di trovare un atomo ha un picco stretto attorno alle posizioni del reticolo, oppure per un sistema in un campo esterno, ad esempio gravitazionale.

La  $\rho^{(2)}(r_1, r_2)$  da' la probabilita' di trovare una particella in  $r_1$  e contemporaneamente una seconda particella in  $r_2$ . Se il sistema e' omogeneo  $\rho^{(2)}(r_1, r_2)$  non puo' dipendere da  $r_1$  e  $r_2$  separatamente, ma solo dalla loro differenza  $r_2 - r_1$  (e' invariante per traslazione)

$$\rho^{(2)}(r_1, r_2) = \rho^{(2)}(0, r_2 - r_1) \equiv \rho^{(2)}(\vec{r}_{12})$$

ovvero scelta la posizione della particella 1 come origine, da' la distribuzione di probabilita' di trovare un'altra particella nella posizione  $\vec{r}_{12}$  rispetto alla prima. Se il fluido e' anche isotropo, la  $\rho^{(2)}$  non puo' dipendere dall'orientazione del vettore  $r_2 - r_1$  ma solo dal suo modulo  $r_{12} = |r_1 - r_2|$

$$\rho^{(2)}(r_1, r_2) \equiv \rho^{(2)}(r_{12})$$

e lo stesso per la

$$g^{(2)}(r_1, r_2) \equiv g^{(2)}(r_{12})$$

e scriveremo semplicemente

$$\rho^{(2)}(r) = \rho^2 g(r)$$

$g(r)$  prende il nome di funzione di distribuzione radiale, ed e' il concetto teorico piu' importante per la descrizione dei sistemi interagenti. Inoltre si puo' mostrare che determina la diffusione della radiazione o dei neutroni da parte del sistema, ed e' quindi determinabile sperimentalmente da misure di diffusione. Osserviamo che non e' rilevante il fatto che le molecole siano o no sferiche; se non fossero sferiche quello che cambia e' che non basta  $r_i$  ma occorre anche  $\Omega_i$ , a meno che non si intenda  $r_i$  come coordinata generalizzata che include tutti i gradi di liberta' necessari.

La  $g(r)$  e' legata alla probabilita' di osservare una molecola ad  $r$ , quando c'e' un'altra molecola nell'origine. Questa probabilita' e' data da  $\rho g(r)$ .

Infatti, la probabilita' di osservare la molecola 2 in  $r_2$  quando la molecola 1 e' in  $r_1$  e' data dal rapporto

$$\frac{\rho^{(2)}(r_1, r_2)}{\rho^{(1)}(r_1)} = \rho^{(1)}(r_2) g(r_1, r_2)$$

ovvero, nel caso di fluido omogeneo e isotropo,  $\rho g(r)$ . Si puo' considerare  $g(r)$  anche come il fattore che moltiplica la densita' di bulk  $\rho$  per dare una densita' locale  $\rho(r) = \rho g(r)$  attorno a una prefissata molecola.

Questa probabilita' non e' normalizzata ad 1, ma e'

$$\int \rho g(r) dr = N - 1$$

come deve essere, se c'e' una molecola fissa nell'origine, che coincide con  $N$  per  $N$  molto grande. Poiche'  $g(r)$  dipende solo dal modulo di  $r$ , la probabilita' di trovare una molecola nel guscio sferico di raggio  $r$  e spessore  $dr$  e'  $4\pi g(r) r^2 dr$ .

Per  $r \rightarrow 0$  e' generalmente  $g(r) \rightarrow 0$ , perche' le molecole diventano effettivamente "rigide", impenetrabili, per separazioni molto piccole. E' anche per  $r \rightarrow \infty$   $g(r) \rightarrow 1$  nei fluidi normali, perche' l'influenza della particella nell'origine sulle altre diminuisce al crescere della distanza, la loro densita' tende a quella di bulk.

In generale tutte le densita' ridotte sono funzioni della temperatura e della densita' del sistema, che e' definito dalle variabili  $(T, V, N)$ , ed essendo intensive dipendono solo al rapporto  $N/V$ . Si possono utilmente sviluppare in potenze di  $\rho$ , ad esempio per la  $g$

$$g(r; T, \rho) = g_0(r; T) + g_1(r; T) \rho + g_2(r; T) \rho^2 + \dots$$

### 23.3 Funzioni termodinamiche attraverso la $g$

Come visto i valori medi di qualunque variabile a una o due particelle sono calcolabili attraverso la sola  $\rho^{(2)}(r_1, r_2)$ , e quindi la  $g$ .

#### 1. Energia interna

Come si e' visto, l'energia cinetica e quella potenziale sono additive. La prima e' quella del gas perfetto

$$E_K = E_{i.g.} = \frac{3}{2} NkT$$

la seconda si calcola attraverso il potenziale a due particelle  $u(r_1, r_2)$

$$\langle U \rangle = \frac{1}{2} \int u(r_1, r_2) \rho^{(2)}(r_1, r_2) dr_1 dr_2 = \frac{1}{2} \int u(r_1, r_2) \rho(r_1) \rho(r_2) g(r_1, r_2) dr_1 dr_2$$

$$= \frac{1}{2} \int u(r_1, r) \rho(r_1) \rho(r) g(r_1, r) dr_1 dr$$

con  $r = r_2 - r_1$

Al solito, nel caso omogeneo e isotropo,

$$\rho(r) = \rho \quad u(r_1, r) = u(r) \quad g(r_1, r) = g(r)$$

si riduce a

$$\begin{aligned} \langle U \rangle &= \frac{1}{2} \int u(r) \rho^2 g(r) dr_1 dr = \frac{1}{2} V \rho^2 \int u(r) g(r) 4\pi r^2 dr \\ &= 2\pi \rho N \int_0^\infty u(r) g(r) r^2 dr \end{aligned}$$

E infine per l'energia totale

$$E = E_K + E_{int} = \frac{3}{2} N k T + 2\pi \rho N \int_0^\infty u(r) g(r) r^2 dr$$

Questa equazione si puo' anche derivare fisicamente scegliendo una molecola come centrale e calcolando la sua energia di interazione con tutte le altre. La densita' di altre molecole nel punto  $r$  e'  $\rho g(r) dr$ , e l'interazione totale e'

$$\varepsilon = \int u(r) \rho g(r) dr = 4\pi \rho \int u(r) g(r) r^2 dr$$

Per ottenere l'energia di interazione tra tutte le molecole basta moltiplicare questo risultato per  $N$ , numero di molecole, e dividere per 2, per non contare ogni coppia 2 volte.

## 2. Pressione

Per  $V$  grande,  $P$  e' indipendente dalla forma del contenitore, che assumiamo per semplicita' un cubo di lato  $L$ . E'

$$P = kT \left( \frac{\partial \log Z_N}{\partial V} \right)_{N,T}$$

(la sola dipendenza da  $V$  sta nel termine configurazionale). E' ancora

$$Z_N = \int_0^{V^{1/3}} e^{-\beta U} dx_1 dy_1 dz_1 \cdots dz_N$$

Osserviamo che il limite di integrazione e'  $L = V^{1/3}$  per ogni coordinata. Facciamo un cambiamento di variabile, scalando tutte le coordinate di  $L$ , poniamo cioe'

$$x_1 = Lx'_1, \dots$$

Allora

$$Z_N = V^N \int_0^1 e^{-\beta U(r'_1, \dots, r'_N)} dx'_1 \dots dz'_N$$

da cui

$$\frac{\partial \log Z_N}{\partial V} = \frac{1}{Z_N} \times \left[ NV^{N-1} \int_0^1 e^{-\beta U(r'_1, \dots, r'_N)} dx'_1 \dots dz'_N + V^N \int_0^1 \frac{\partial}{\partial V} e^{-\beta U(r'_1, \dots, r'_N)} dx'_1 \dots dz'_N \right]$$

Ora

$$\begin{aligned} u(r_{ij}) &= u(V^{1/3} r'_{ij}) & \frac{\partial U}{\partial V} &= \sum_{i,j} \frac{du}{dr_{ij}} \frac{dr_{ij}}{dV} \\ &= \sum_{i,j} u'(r_{ij}) \frac{1}{3} V^{-2/3} r'_{ij} & &= \frac{3}{V} \sum_{i,j} r_{ij} u'(r_{ij}) \end{aligned}$$

Ripristinando l'integrazione su  $r_1, r_2, \dots$  il primo termine fornisce  $1/V Z_N$ , e in totale il contributo del gas ideale  $N/V$ . Il secondo da'

$$\begin{aligned} & \frac{V^N}{Z_N} \int_0^1 -\beta e^{-\beta U} \frac{\partial U}{\partial V} dx'_1 \dots dz'_N \\ &= -\frac{\beta V^{N-1}}{3Z_N} \int_0^1 e^{-\beta U} \sum_{i,j} r_{ij} u'(r_{ij}) dx'_1 \dots dz'_N \end{aligned}$$

Ora, riportando alle variabili originarie, e ricordando che tutte le coppie  $i, j$  danno lo stesso contributo, e'

$$\begin{aligned} & -\frac{1}{V} \frac{N(N-1)}{6kT} \int_0^{V^{1/3}} u'(r_{12}) r_{12} dr_1 dr_2 \frac{\int e^{-\beta U(1, \dots, N)} dr_3 \dots dr_N}{Z_N} \\ &= -\frac{1}{6VkT} \int u'(r_{12}) r_{12} \rho^{(2)}(r_1, r_2) dr_1 dr_2 \\ &= -\frac{1}{6VkT} \rho^2 V 4\pi \int u'(r) g(r) r^3 dr \end{aligned}$$

da cui in totale

$$\frac{P}{kT} = \rho - \frac{2\pi}{3} \frac{\rho^2}{kT} \int g(r) u'(r) r^3 dr$$

che e' spesso chiamata equazione della pressione. Naturalmente e' completamente generale (nel limite dell'approccio classico) e vale per ogni sistema, in particolare per ogni fluido, ideale o fortemente interagente. In particolare, per un gas, se esiste lo sviluppo di  $g(r; T, \rho)$  in serie di potenze di  $\rho$

$$g(r) = g_0(r) + g_1(r) \rho + g_2(r) \rho^2 + \dots$$

sostituendo nell'equazione della pressione si ottiene lo sviluppo viriale

$$\frac{P}{kT} = \rho - \frac{\rho^2}{6kT} \sum_{j=0}^{\infty} \rho^j 4\pi \int g_j(r) u'(r) r^3 dr$$

da cui

$$B_{j+2} = -\frac{2\pi}{3kT} \int g_j(r) u'(r) r^3 dr$$

In particolare, per

$$g_0(r) = e^{-\frac{u}{kT}}$$

si ottiene

$$B_2(T) = -\frac{2\pi}{3kT} \int u'(r) e^{-\frac{u}{kT}} r^3 dr = -2\pi \int (e^{-\frac{u}{kT}} - 1) r^2 dr$$

ricordando

$$-\beta u' e^{-\beta u} = \frac{d}{dr} (e^{-\beta u} + c)$$

e integrando per parti, con la scelta  $c = -1$  che e' richiesta per assicurare la convergenza dell'integrale e l'annullarsi del termine noto. Osserviamo che  $g_0$  e' il fattore di Boltzmann relativo a  $u(r)$ : questo e' valido solo per il limite  $\rho \rightarrow 0$

Queste espressioni per i coefficienti viriali  $B_j$  possono essere utile anche per testare formule approssimate per  $g(r)$ , confrontando i coefficienti cosi' ottenuti con quelli calcolati esattamente a partire da  $u(r)$ .

### 3. Potenziale Chimico

(DA COMPLETARE)

## 24 Gas Reali

### 24.1 Sviluppo viriale

La legge dei gas perfetti

$$PV = nRT = NkT \quad \text{o anche} \quad P = \rho kT$$

vale strettamente nel caso di particelle non interagenti, e tutti i gas (fluidi) reali deviano piu' o meno fortemente da tale legge. Tuttavia e' abbastanza accurata per gas a pressioni non troppo elevate e a temperature non troppo basse, in particolare a  $P$  e  $T$  ambiente, e diventa via via piu' accurata a pressioni piu' basse, ovvero a densita'  $\rho = \frac{N}{V}$  piu' piccole, tanto che tutti i gas tendono all'idealita' nel limite  $P \rightarrow 0$  o  $\rho \rightarrow 0$ . Queste deviazioni si possono mettere bene in evidenza esaminando il fattore di compressibilita'  $Z$ , che si misura facilmente, definito da

$$Z = \frac{PV}{NkT}$$

che puo' essere espresso come funzione di  $\rho$  e  $T$ ,  $Z = Z(\rho, T)$ , oppure  $P$  e  $T$ ,  $Z = Z(P, T)$ .

L'andamento in funzione di  $P$  a  $T$  fissa e' illustrato in fig 76 per diversi gas a  $T = 300K$  (in alto) e per il metano a varie  $T$ . Come si vede  $Z \rightarrow 1$  per tutti i gas per  $P \rightarrow 0$ , ma devia piuttosto sensibilmente a pressioni piu' alte. Inoltre la deviazione e' spesso negativa (il gas e' piu' comprimibile del gas perfetto a pressioni basse (predominano le interazioni attrattive tra le molecole), e diventa poi sempre positivo alle alte pressioni (predominio delle forze repulsive). Inoltre la deviazione positiva diventa sempre dominante alle alte  $T$ . Ancora generalmente la pendenza della curva a  $P = 0$  e' diversa da zero

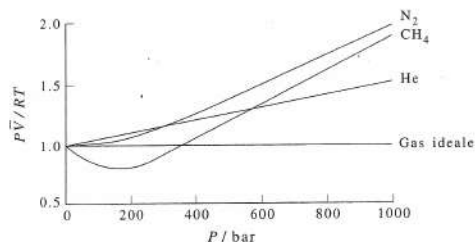
$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{dZ}{dP} \neq 0$$

Per questo la legge dei gas perfetti si puo' pensare come il primo termine di uno sviluppo di  $Z = Z(\rho, T)$  in serie di potenze di  $\rho$

$$Z = 1 + B(T)\rho + C(T)\rho^2 + D(T)\rho^3 + \dots$$

o anche

$$P = kT\rho(1 + B(T)\rho + C(T)\rho^2 + \dots)$$



**Figura 16.3**  
Grafico di  $P\bar{V}/RT$  in funzione di  $P$  per una mole di elio, di azoto e di metano a 300 K. Questa figura illustra che l'equazione del gas ideale,  $P\bar{V}/RT = 1$ , non è valida ad alte pressioni.

**Figura 16.4**  
Il fattore di compressibilità del metano in funzione della pressione a varie temperature. Questa figura dimostra che l'effetto dell'attrazione molecolare diventa meno importante ad alte temperature.

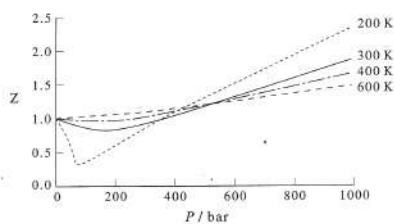


Figure 76: Andamento della compressibilità  $Z$  per i gas reali

e si scrive anche  $B \equiv B_2, C \equiv B_3$  etc. I coefficienti dello sviluppo sono detti coefficienti viriali,  $B$  secondo coefficiente viriale,  $C$  terzo, e così' via. Poiché la dipendenza di  $Z$  da  $\rho$  è espressa attraverso la serie di potenze, i coefficienti viriali dipendono solo da  $T$ .

Si può anche scrivere come serie di potenze in  $P$

$$Z = 1 + B'P + C'P^2 + D'P^3 + \dots$$

Sostituendo a  $P$  l'espressione ricavata dal primo sviluppo nel secondo, è facile ottenere le relazioni tra le due serie di coefficienti

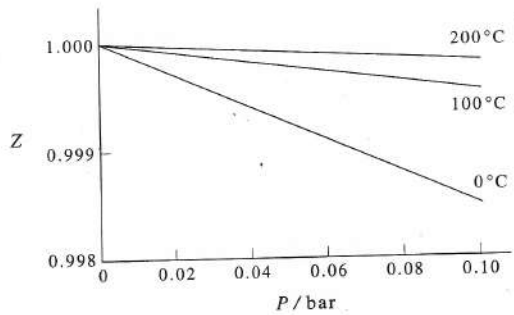
$$Z = 1 + B'(kT\rho(1+B\rho+C\rho^2+\dots)) + C'(kT\rho(1+B\rho+C\rho^2+\dots))^2 + \dots = 1 + B'kT\rho + B'BkT\rho^2 + C'(kT\rho)^2 + \dots$$

da cui

$$B = kTB' \quad C = (kT)^2(C' + B'^2) \quad D = (kT)^3(D' + 3B'C' + B'^3) \quad \text{etc.}$$

ovvero anche

$$C' = (C - B^2)/(kT)^2 \quad D' = (D - 3BC + 2B^3)/(kT)^3 \quad \text{etc.}$$



**Figura 16.11**

Grafico di  $Z$  in funzione di  $P$  a basse pressioni per  $\text{NH}_3(\text{g})$  a  $0^\circ\text{C}$ ,  $100^\circ\text{C}$  e  $200^\circ\text{C}$ . Le pendenze delle curve sono uguali a  $B_{2V}(T)/RT$  secondo le equazioni 16.23 e 16.24. Le rispettive pendenze danno  $B_{2V}(0^\circ\text{C}) = -0.345 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $B_{2V}(100^\circ\text{C}) = -0.142 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  e  $B_{2V}(200^\circ\text{C}) = -0.075 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ .

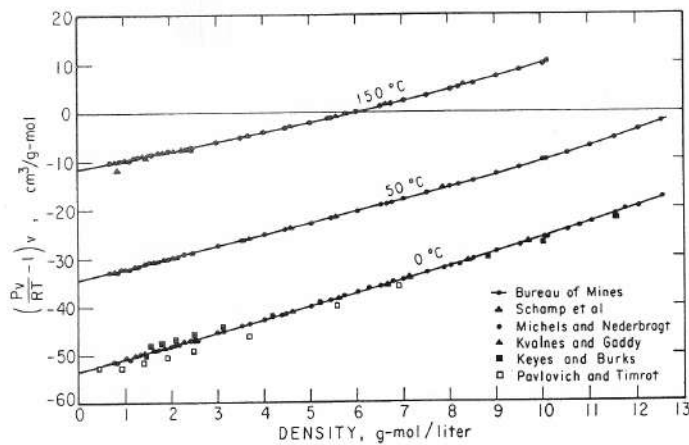


Fig. 5-1 Reduction of  $P$ - $V$ - $T$  data for methane to yield second and third virial coefficients.

Figure 77: Andamento di  $Z$  a basse pressioni e determinazione di  $B_2$



Osserviamo ancora che i coefficienti viriali  $B, C, \dots$  così definiti sono in unità molecolari ( $\rho$  è la densità di molecole). Se usiamo  $\rho_m RT$ , dove  $\rho_m$  è la densità (o concentrazione) molare, e'

$$\rho = N_A \rho_m$$

$$Z = 1 + B_m \rho_m + C_m \rho_m^2 + \dots$$

e

$$B_m = N_A B \quad C_m = N_A^2 C \quad \text{etc.}$$

e al posto di  $kT$  si ha  $RT$  in tutte le espressioni.

A differenza di molte rappresentazioni empiriche per la legge dei gas, l'equazione viriale è l'unica che ha una precisa base teorica, per la stretta connessione con la MS, che permette di esprimere i coefficienti della serie attraverso le proprietà (potenziali) molecolari. Questo non significa che sia necessariamente la forma praticamente più efficace per esprimere il comportamento reale in un vasto campo di  $T$  e  $P$ . La misura di  $B_2$  si ottiene estrapolando a  $P \rightarrow 0$  l'andamento di  $Z$  in funzione della pressione (o della densità), scrivendo

$$\left(\frac{P}{\rho kT} - 1\right) \frac{1}{\rho} = B + C\rho + \dots$$

come illustrato nelle figura 77. In pratica la misura dei coefficienti viriali dopo  $B$  è difficile, e pochissimi dati sono disponibili dopo il terzo coefficiente. I coefficienti più alti sono però interessanti per lo studio di modelli teorici dei fluidi densi.

Validità dello sviluppo viriale. Un'idea della convergenza e del campo di validità dello sviluppo viriale si può avere esaminando i dati per  $Ar$  a 25  $C$  riportati in tabella 78, che illustra i primi termini della serie sia in funzione di  $\rho$  che di  $P$ , a diverse  $P$ . In parentesi sono riportati i contributi del resto della serie, dedotti dai valori sperimentali di  $Z$ . Come si vede a pressione atmosferica la serie converge in modo molto rapido, e solo il primo coefficiente  $B$  dà un piccolo contributo alla non idealità. A  $P = 10$  il valore del contributo di  $B$  è aumentato di un ordine di grandezza, ma quello dovuto a  $C$  è ancora molto piccolo, e il resto della serie è trascurabile. Ancora a  $P = 100$  i primi due termini descrivono abbastanza accuratamente  $Z$ , ma il contributo dovuto a  $C$  è dello stesso ordine di quello di  $B$ , mentre a  $P = 1000$  il resto della serie è paragonabile alla somma dei due primi contributi, e i valori dei coefficienti suggeriscono che la serie non converga più.

Values of  $pV/RT$  for argon at  $25^\circ C$  as calculated from the density series and the pressure series

$p$ atm	$pV/RT$	
	Density series	Pressure series
1	$1 - 0.00064 + 0.00000 + \dots (+ 0.00000)$	$1 - 0.00064 + 0.00000 + \dots (+ 0.00000)$
10	$1 - 0.00648 + 0.00020 + \dots (- 0.00007)$	$1 - 0.00644 + 0.00015 + \dots (- 0.00006)$
100	$1 - 0.06754 + 0.02127 + \dots (- 0.00036)$	$1 - 0.06439 + 0.01519 + \dots (+ 0.00257)$
1000	$1 - 0.38404 + 0.68788 + \dots (+ 0.37272)$	$1 - 0.64387 + 1.51895 + \dots (- 0.10852)$

Data from MICHELS, A., WIJKER, H., and WIJKER, H., *Physica*, 1949, 15, 627; MICHELS, A., LUNBECK, R. J., and WOLKERS, G. J., *Appl. sci. Res.*, 1950, A2, 345.

Figure 78: Confronto tra  $Z$  sperimentale e viriale per l'Argon

Il confronto tra l'andamento sperimentale di  $Z$  per l'Argon a due temperature diverse con lo sviluppo viriale al terzo ordine e' illustrato anche in figura 79. Si vede anche che la serie viriale in  $\rho$  converge un po' meglio di quella in  $P$ . In pratica pero' la serie viriale descrive bene il comportamento dei gas in un ampio intervallo di interesse pratico, e in particolare gia' il secondo coefficiente  $B$  descrive accuratamente le deviazioni dalla non idealita' fino a pressioni moderate.

Sperimentalmente, sotto la temperatura critica  $T_c$  sembra che la serie sia convergente fino alla densita' del vapore saturo, ma divergente alla densita' del liquido. Sopra  $T_c$  una stima grossolana e' che la serie cominci a divergere, e diventi comunque inutile, a densita' dell'ordine della densita' critica  $\rho_c$ , ovvero a densita' dell'ordine di 2-300 volte quella del gas ideal a TPS. Una stima della regione di validita' della serie viriale e' rappresentata dalla regione non tratteggiata in figura 80. Valori per il secondo e terzo coefficiente viriale di  $Ar$  in funzione di  $T$  sono riportati in figura 81.

Equazione di van der Waals

La prima equazione di stato per descrivere il comportamento non ideale e' quella proposta da van der Waals (vdW, 1877), che e' ancora la piu' importante, pur non essendo molto accurata, perche' e' teoricamente ben motivata, e descrive qualitativamente un fluido anche nella fase liquida, e quindi la transizione di fase. Si scrive (in termini di parametri molecolari)

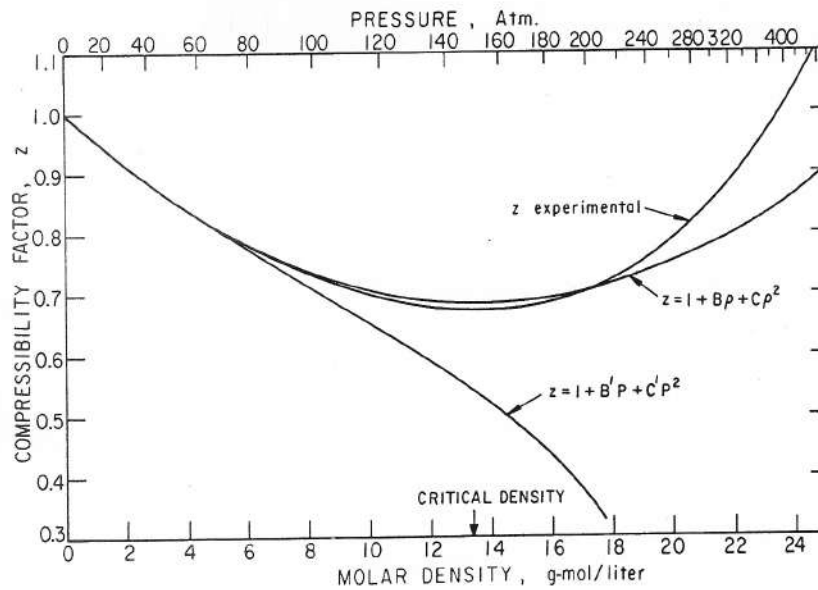


Fig. 5-2 Compressibility factor for argon at 203.15°K.

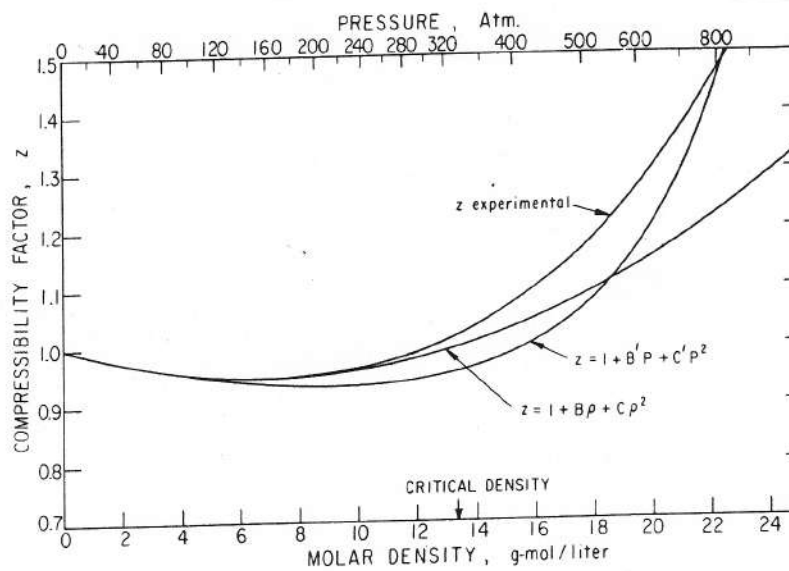


Fig. 5-3 Compressibility factor for argon at 298.15°K.

Figure 79: Confronto tra  $Z$  sperimentale e viriale per l'Argon

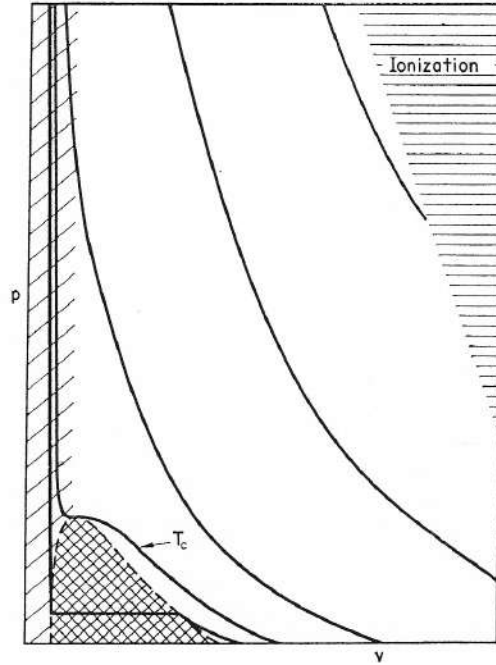


FIG. 1.1. Schematic  $p$ - $v$  diagram of the useful range of validity of the virial equation of state, as shown by the unhatched region. The diagonal hatching represents the liquid and dense gas region, and the cross-hatching represents the two-phase region.

Figure 80: Regione di validita' dello sviluppo viriale

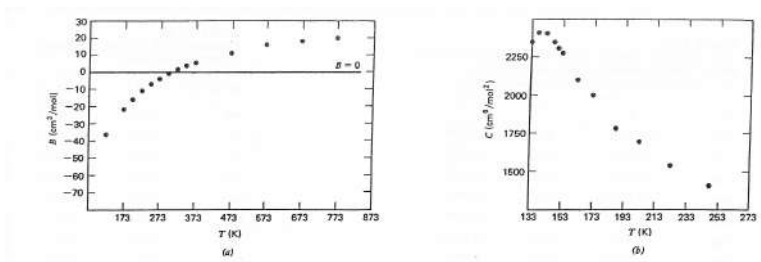


Figure 81: Secondo e terzo coefficiente viriale per l'Argon

$$(P + a(\frac{N}{V})^2)(V - Nb) = NkT$$

o anche

$$P = \frac{NkT}{V - Nb} - a(\frac{N}{V})^2$$

che mette bene in evidenza la motivazione fisica delle correzioni all'equazione dei gas perfetti. La prima correzione ( $V - Nb$ ) al posto di  $V$  viene dalla considerazione delle dimensioni finite delle molecole. Se il volume per molecola e'  $b$ , allora il volume a disposizione delle molecole non e' tutto  $V$ , ma solo il volume residuo ( $V - Nb$ ). Ovvero, non si puo' comprimere oltre il limite in cui le molecole vengono a contatto, cioe'  $V = Nb$ , a questo punto la pressione va all'infinito. Si puo' dire anche che questo termine tiene conto delle forze repulsive delle molecole, che sotto una certa distanza si comportano come sfere impenetrabili. Il secondo termine invece tiene conto delle forze attrattive, a piu' lungo raggio, che diminuiscono la pressione rispetto al valore che avrebbe nel gas ideale. Inoltre l'energia relativa (il prodotto  $PV$ ) e' proporzionale al numero di coppie di molecole per unita' di volume, e quindi il contributo a  $P$ , attrattivo, deve crescere col quadrato del rapporto  $N/V$ , cioe' della densita'.

E' interessante vedere la connessione tra i parametri  $a$  e  $b$  di vdW e i coefficienti viriali. Questo si puo' fare in generale, per ogni equazione di stato, sviluppando  $Z$  o  $P$  in funzione di  $\rho$ . Riscrivendo

$$P = \frac{\rho kT}{1 - \rho b} - a\rho^2 = \rho kT(1 + \rho b + (\rho b)^2 + \dots) - a\rho^2$$

si ottiene subito

$$B = b - \frac{a}{kT} \quad C = b^2 \quad \text{etc.}$$

## 24.2 Correzioni per le deviazioni dall'idealita'

A partire dalla serie viriale e' possibile determinare molte proprieta' dei gas, e in particolare le correzioni alle grandezze termodinamiche dovute alla non idealita'.

Una proprieta' interessante e' la cosiddetta temperatura di Boyle,  $T_B$ , che per definizione e' quella temperatura a cui la curva  $Z(T, P)$  tende a 1 per

$P \rightarrow 0$  con derivata nulla

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{dZ(T_B, P)}{dP} = 0$$

ovvero la temperatura a cui si annulla il secondo coefficiente del viriale

$$B(T_B) = 0$$

A questa temperatura il gas si comporta quindi come ideale in un ampio intervallo di pressioni, in quanto la prima correzione e' dovuta al coefficiente  $C$ . Ad esempio, per l'equazione di vdW e'

$$B(T) = b - \frac{a}{kT} = 0 \quad \text{per} \quad T_B = \frac{a}{kb}$$

Un'altra temperatura caratteristica e' la temperatura di Joule-Thompson,  $T_{JT}$ , che e' il limite  $P \rightarrow 0$  della temperatura di inversione, si dimostra che e' quella temperatura a cui

$$\frac{d}{dT} \left( \frac{B}{T} \right) = 0$$

Di nuovo, per l'equazione di vdW e'

$$B(T)/T = b/T - \frac{a}{kT^2} \quad \Rightarrow \quad \frac{dB/T}{dT} = -b/T^2 - \frac{2a}{kT^3} = 0 \quad \text{per} \quad T_{JT} = \frac{2a}{kb}$$

Vediamo ora la correzione all'energia e all'entropia del gas ideale. Se scriviamo

$$E = E_{i.g.} + E_{int}$$

dove il primo contributo si riferisce al gas ideale, e il secondo alle correzioni dovute alle interazioni intermolecolari, deve essere

$$V \rightarrow \infty \quad \Rightarrow \quad E_{int} \rightarrow 0 \quad E \rightarrow E_{i.g.}$$

da cui

$$E_{int}(V, T) = \int_{\infty}^V \frac{\partial E}{\partial V'} dV'$$

a  $T$  costante. Adesso nella solita espressione

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

si puo' calcolare la derivata della pressione dallo sviluppo viriale (consideriamo solo la prima correzione dovuta a  $B$ )

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_\rho = \rho k(1 + B\rho + \dots) + \rho^2 kT \frac{dB}{dT} = \frac{P}{T} + \rho^2 kT \frac{dB}{dT}$$

$$E_{int}(V, T) = \int_\infty^V \rho^2 kT^2 \frac{dB}{dT} dV' = N^2 kT^2 \frac{dB}{dT} \int_\infty^V \frac{dV'}{V'^2} = -\frac{N^2}{V} kT^2 \frac{dB}{dT}$$

e

$$E = E_{i.g.} - \frac{N^2}{V} kT^2 \frac{dB}{dT}$$

Allo stesso modo possiamo calcolare le correzioni all'entropia

$$S(V, T) = S_{i.g.} + S_{int}$$

$$S_{int}(V, T) = \int_\infty^V \frac{\partial S_{int}}{\partial V'} dV'$$

Ora

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T &= \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \rho k(1 + B\rho + \dots) + \rho^2 kT \frac{dB}{dT} = \\ &= \frac{Nk}{V} + \frac{N^2 k}{V^2} \left(B + T \frac{dB}{dT}\right) = \left(\frac{\partial S_{i.g.}}{\partial V}\right)_T + \left(\frac{\partial S_{int}}{\partial V}\right)_T \end{aligned}$$

dove

$$\left(\frac{\partial S_{i.g.}}{\partial V}\right)_T = \frac{Nk}{V}$$

e' il contributo del gas ideale e

$$\left(\frac{\partial S_{int}}{\partial V}\right)_T = \frac{N^2 k}{V^2} \left(B + T \frac{dB}{dT}\right)$$

(del resto il contributo a  $S_{int}$  deve annullarsi per  $B, C, \dots = 0$ ). In definitiva e'

$$S_{int}(V, T) = N^2 k \left(B + T \frac{dB}{dT}\right) \int_\infty^V \frac{dV'}{V'^2} = -\frac{N^2 k}{V} \left(B + T \frac{dB}{dT}\right)$$

$$S(V, T) = S_{i.g.} - \frac{N^2 k}{V} \left(B + T \frac{dB}{dT}\right)$$

Si ottiene un'espressione diversa se consideriamo  $S(P, T)$ . In questo caso

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

e dobbiamo usare lo sviluppo viriale in potenze di  $P$

$$V = \frac{NkT}{P}(1 + B'P + \dots) = \frac{NkT}{P} + NB + \dots$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{Nk}{P} + N\frac{dB}{dT} + \dots$$

Di nuovo il primo termine rappresenta il contributo alla variazione di entropia del gas ideale, e si ottiene

$$\left(\frac{\partial S_{int}}{\partial P}\right)_T = -N\frac{dB}{dT}$$

$$S_{int}(P, T) = -N\frac{dB}{dT} \int_0^P dP = -N\frac{dB}{dT}P$$

$$S(P, T) = S_{i.g.} - N\frac{dB}{dT}P$$

Con queste espressioni si possono calcolare le correzioni all'entropia dovute alla non idealita' che abbiamo considerato nel confronto con l'entropia statistica. Allo stesso modo si possono calcolare le correzioni alle altre grandezze termodinamiche.

### 24.3 Potenziali intermolecolari

Naturalmente le deviazioni dall'idealita' dei gas sono dovute ai potenziali intermolecolari (forze intermolecolari), in assenza di tali forze il gas e' strettamente ideale come abbiamo visto (particelle non interagenti).

Nel caso piu' semplice di potenziali sfericamente simmetrici  $u(r)$  (come ad esempio per i gas nobili, o molecole come il metano, ovvero per tutte le molecole in prima approssimazione, considerando il potenziale mediato sulle orientazioni) e' ben nota la forma qualitativa del potenziale: presenta un minimo alla distanza di equilibrio  $r_e$ , con profondita' della buca  $\varepsilon$ , a grandi distanze ha una coda attrattiva  $u(r) \rightarrow 0$  per  $r \rightarrow \infty$ , e a basse distanze una parte repulsiva  $u(r) \rightarrow \infty$  in modo molto ripido per  $r \rightarrow 0$ . Osserviamo



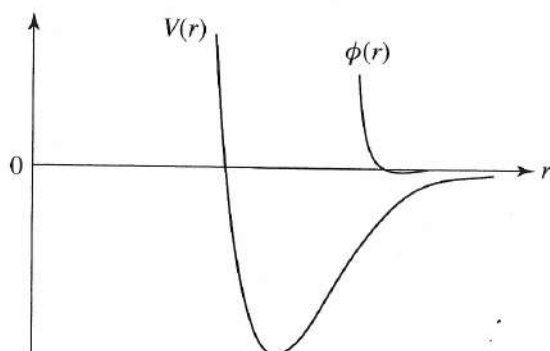


Figure 82: Potenziali interatomici per  $Cl_2$  e  $Ar_2$

tuttavia che questa forma qualitativa puo' essere molto differente in dettaglio per sistemi diversi, e in particolare e' molto differente se descrive l'interazione tra atomi legati da un legame covalente (dove una discreta approssimazione e' il potenziale di Morse), oppure se descrive forze tra molecole in cui i legami covalenti sono saturati, cioe' le deboli forze intermolecolari (forze di Van der Waals, dovute a interazioni dipolari oppure a forze di dispersione).

Ad esempio se confrontiamo i potenziali nelle molecole  $Cl_2$  e  $Ar_2$ , formate da atomi adiacenti nella tabella periodica, ma la prima legata da un legame covalente, anche se non molto forte, la seconda invece dalle forze di dispersione, le buche sono molto differente, come illustrato in figura 82. La distanza di equilibrio  $r_e$  e la profondita' della buca  $\epsilon$  sono  $2 \text{ \AA}$  e  $2.5 \text{ eV}$  per  $Cl_2$ , ma  $3.9 \text{ \AA}$  e  $\sim 1 \text{ KJ/mole} \simeq 0.01 \text{ eV}$  per  $Ar_2$ , cioe' la distanza di equilibrio e' circa il doppio e la profondita' della buca piu' piccola di piu' di due ordini di grandezza. Inoltre la forma stessa della buca e' molto diversa.

In figura 83 e' illustrata la curva di potenziale per la molecola  $H_2$ , a cui sono sovrapposti il potenziale puramente armonico con la stessa costante di forza, il potenziale di Morse e il potenziale di Lennard-Jones (L-J) (vedi oltre) con la stessa profondita' della buca e distanza di equilibrio. Come si vede il potenziale L-J e' molto piu' ripido a parita' di posizione e profondita' della buca rispetto al potenziale di Morse, si vede anche come l'approssimazione armonica sia buona solo nei pressi del minimo (ma la molecola  $H_2$  e' una delle piu' anarmoniche). Ricordiamo inoltre che i potenziali intermolecolari sono enormemente importanti, in quanto determinano la struttura e le proprieta' delle fasi condensate e le aggregazioni intermolecolari, ma dal punto

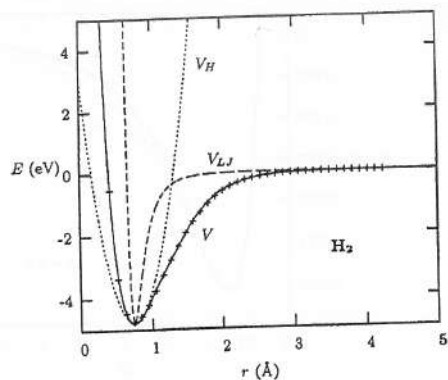


FIG. 1. The hybrid form  $V$  (with  $a=53.8$  eV,  $b=2.99$  Å<sup>-1</sup>,  $c=2.453$  Å<sup>-1</sup>,  $d=C_6=3.884$  eV Å<sup>6</sup>, and  $e=47.6$  Å<sup>12</sup>) (solid, red) fits the RKR spectral points for the ground state of molecular hydrogen (pluses, blue) and gives the correct London tail for  $r>3$  Å. The Lennard-Jones  $V_{LJ}$  (dashes, green) and harmonic  $V_H$  (dots, magenta) forms fit only near the minimum.

Figure 83: Forme diverse di potenziali interatomici

di vista quantitativo sono assai poco noti. Una determinazione sperimentale accurata spesso combina diverse tecniche: studi spettroscopici, in particolare vibrorotazionali, per la determinazione della parte legata ( $u < 0$ ) del potenziale, e studi di diffusione (in raggi molecolari) per la parte  $u > 0$ , e ancora dati termodinamici (inclusi i coefficienti viriali) e di trasporto, come la viscosità e il coefficiente di diffusione. Questo è possibile solo per sistemi piuttosto piccoli, e in particolare per le interazioni a due corpi. Alternativamente questi potenziali possono essere calcolati risolvendo il problema elettronico coi metodi della Chimica Quantistica, ormai ben sviluppati, e piuttosto accurati, anche in questo caso però limitati a sistemi relativamente semplici.

Un esempio dei potenziali atomo-atomo nel caso dei gas nobili, che sono stati estesamente studiati e ormai accuratamente noti, è riportato in figura 84 (i dati per  $Rn$  sono stati estrapolati da quelli per gli altri elementi). Osserviamo come la profondità della buca sia piccolissima per  $He$  (che è il sistema più debolmente legato che si conosca) e aumenti rapidamente all'aumentare del numero atomico, ovvero del numero di elettroni, perché così aumenta la polarizzabilità (le forze di dispersione sono proporzionali al quadrato delle

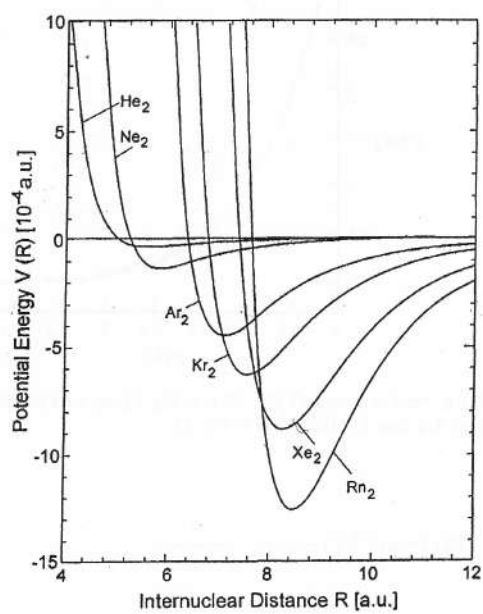


FIG. 2. Potential energy curves of the homogeneous rare gas dimers calculated with the T T potential model using the parameters in Table II.

Figure 84: Potenziali interatomici accurati per i gas nobili

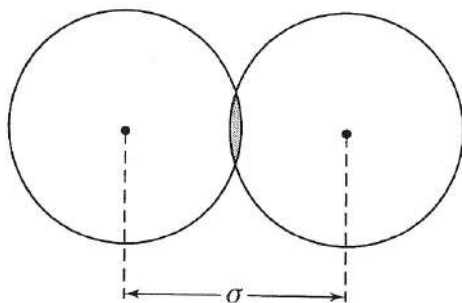


Figure 85: Approssimazione di sfere rigide

polarizzabilita').

Le forze descritte dai potenziali molecolari sono le cosiddette forze di vdW, con la parte attrattiva e repulsiva modellizzate dai parametri  $a$  e  $b$  dell'equazione di vdW. La parte repulsiva e' molto ripida, cosicche' per  $r < \sigma$ , dove  $\sigma$  e' il "diametro molecolare" definito da  $u(\sigma) = 0$ ;  $\sigma \sim 0.9 r_e$ , la salita e' cosi' ripida che si puo' approssimare come il potenziale di una sfera rigida, infinito a distanza di contatto, le due molecole sono impenetrabili. Questo e' dovuto essenzialmente al principio di esclusione di Pauli, le due densita' di carica non possono compenetrarsi. Per questo  $\sigma$  puo' considerarsi il diametro di una sfera rigida che approssima la dimensione della molecola, come illustrato in figura 85. E' il volume di questo nocciolo repulsivo del potenziale intermolecolare

$$v_0 = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{\sigma}{2}\right)^3 = \frac{\pi}{6} \sigma^3$$

che e' descritto dal parametro  $b$  di vdW, come vedremo e'  $b = 4v_0$ .

La parte attrattiva del potenziale e' meglio nota, perche' si puo' mostrare teoricamente che per sistemi a guscio chiuso va a zero a grandi distanze come  $-\frac{1}{r^6}$ , ed e' proporzionale al prodotto delle polarizzabilita' delle due molecole. Come e' noto e' dovuta alle forze di dispersione, cioe' all'attrazione media dei dipoli istantanei dovuti eccitazioni virtuali nei due sistemi. Questo e' in realta' un modo pittorico di descrivere il contributo perturbativo al 2° ordine dell'energia di interazione a grande distanza.

E' molto conveniente per sviluppare la teoria avere una rappresentazione analitica del potenziale, anche se non ha una grande giustificazione teorica

al di là dell'andamento qualitativo e del fit ai dati sperimentali. Un potenziale fenomenologico che approssima discretamente  $u(r)$  e' il potenziale di Lennard-Jones (LJ)

$$u_{LJ}(r) = \varepsilon \left[ \left( \frac{r_e}{r} \right)^{12} - 2 \left( \frac{r_e}{r} \right)^6 \right] = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

da cui si ricava subito che il minimo di  $u$  si ha per  $r = r_e$ , con profondita' della buca  $\varepsilon$ , e che  $u(\sigma) = 0$ , con  $\sigma = 2^{\frac{1}{6}} r_e \simeq 0.89 r_e$  in accordo con quanto gia' detto. La parte repulsiva, proporzionale a  $r^{-12}$ , non ha nessuna base teorica, ma e' scelta solo per comodita' matematica. Tuttavia questo potenziale, coi due parametri  $(\varepsilon, \sigma)$  aggiustati sui dati sperimentali, descrive abbastanza bene il potenziale intermolecolare almeno per sistemi semplici. Un confronto per  $Ar$  e' riportato in figura 87.

Altri potenziali ancora piu' semplici, che si prestano a modelli analitici molto usati, sono il potenziale "hard spheres",  $u_{h.s.}$

$$u_{h.s.}(r) = \begin{cases} \infty & r < \sigma \\ 0 & r \geq \sigma \end{cases}$$

e il potenziale "square well",  $u_{s.w.}$

$$u_{s.w.}(r) = \begin{cases} \infty & r < \sigma \\ -\varepsilon & \sigma \leq r \leq \lambda\sigma \\ 0 & r > \lambda\sigma \end{cases}$$

$\lambda \sim 1.5$ , o anche  $\sigma_1 = \sigma$ ,  $\sigma_2 = \lambda\sigma$  (figura 87).

## 24.4 Il secondo coefficiente del viriale dalla MS

E' ovvio che i coefficienti del viriale dipendano dal potenziale intermolecolare  $U$ , infatti sarebbero tutti nulli in assenza di interazione tra le molecole. L'obbiettivo e' derivare formule che permettano di ottenere  $B, C, \dots$  a partire da  $U$ . Di fatto la MS fornisce delle espressioni precise (nel caso classico) per tutti i coefficienti, qui ci limiteremo al solo  $B$ .

La connessione piu' diretta e' attraverso le funzioni di distribuzione. In particolare nel caso di un potenziale a due particelle  $u_2(r_i, r_j) = u(r_{ij})$  tutti

i  $B_n$  sono completamente determinati dalla sola funzione di distribuzione radiale  $g(r)$ . Nel caso di contributi di potenziale a piu' particelle, ad esempio a 3 particelle  $u_3(r_i, r_j, r_k)$ , questi entrano nel calcolo dei coefficienti di ordine piu' elevato. Così  $B_2$  e' completamente determinato dal solo contributo a due particelle  $u(r)$ ,  $u_3$  assieme a  $u$  compare in  $B_3$ ,  $u$ ,  $u_3$  e  $u_4$  in  $B_4$  e così via. Anche se generalmente contributi a piu' corpi (principalmente 3) non sono trascurabili nei fluidi densi, contribuendo attorno al 10% delle deviazioni totali, ci limitiamo al caso del potenziale a due particelle  $u(r)$ , che considereremo anche sfericamente simmetrico. Ricordiamo l'analogo sviluppo viriale per la dipendenza della  $g(r)$  da  $\rho$

$$g(r; T, \rho) = g_0(r; T) + g_1(r; T) \rho + g_2(r; T) \rho^2 + \dots$$

dove le varie distribuzioni  $g_n(r; T)$  sono funzioni della sola  $T$ . In (18.3) si e' gia' vista l'espressione per i coefficienti del viriale attraverso le  $g_n$ , ogni  $B_{n+2}$  e' espresso attraverso la corrispondente  $g_n$ , qui deriveremo l'espressione per  $B$  per via diversa (una terza derivazione, attraverso il teorema del viriale classico, da cui il nome dello sviluppo, sara' presentata piu' avanti). Il problema rimanente, che e' il piu' complesso, e' l'espressione delle  $g_n(r; T)$  in funzione di  $u$ . L'argomento e' molto laborioso, qui ci limitiamo a una giustificazione intuitiva del risultato piu' semplice, quello relativo a  $g_0$ . Ricordiamo che  $g(r)$  da' la probabilita' di trovare una particella qualunque attorno a una particella prefissata, scelta come origine e  $\rho(r) = \rho g(r)$  e' la corrispondente densita' di particelle. Questa densita' differisce da quella media  $\rho$  del fluido, a causa dell'interazione tra le particelle. Se la densita' tende a 0,  $g(r)$  si riduce a  $g_0(r)$ . Ma nella situazione a bassa densita' la densita' di molecole attorno alla molecola data dipende solamente dall'interazione della molecola considerata con quella nell'origine, attraverso il potenziale  $u(r)$ . La probabilita' corrispondente e' data dal fattore di Boltzmann

$$g_0(r) = e^{\frac{u(r)}{kT}}$$

A grande distanza,  $r \rightarrow \infty$ ,  $g_0(r) \rightarrow 1$ , perche' le correlazioni tra le molecole vanno perse, e la densita' locale si riduce alla densita' media  $\rho$ . Questo e' infatti verificato, una volta che il potenziale tenda a 0 nel limite  $r \rightarrow \infty$  (altrimenti a numeratore bisognerebbe porre  $u(r) - u(\infty)$ ). Se fosse  $u(r) = 0$  sarebbe  $g(r) = 1$  e la densita' locale sarebbe ovunque uguale alla densita' media. La presenza di  $u$  altera questa densita', che presenta un andamento del tipo illustrato in figura 86 (Vedi anche figura 95). A distanze

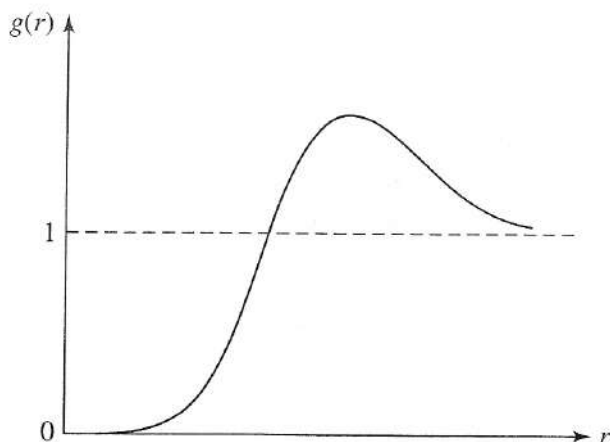


Figure 86: Funzione di distribuzione radiale in un gas a bassa pressione

corte ( $r < \sigma$ ) la repulsione è molto forte e  $g_0(r) \sim 0$ , è impossibile per un'altra molecola avvicinarsi sotto il nocciolo repulsivo. Poi la  $g_0(r)$  cresce rapidamente, e  $g_0(r) = 1$  per  $r = \sigma$ , dove  $u(r) = 0$ , e poi raggiunge un massimo a  $r_e$ , dove si ha il minimo del potenziale. Per  $r$  maggiori  $g_0(r) \rightarrow 1$  rapidamente, da valori  $g_0(r) > 1$  poiché il potenziale è sempre negativo. Nel caso diluito come si è detto  $g(r) \simeq g_0(r)$ , poiché il solo effetto di correlazione sulla  $\rho$  dovuto alla presenza di una molecola nell'origine è attraverso l'azione diretta del potenziale  $u(r)$ . Nel caso più denso compaiono i contributi delle  $g_n$  di ordine superiore, che esprimono correlazioni a più particelle, le molecole interagenti con la molecola nell'origine interagiscono anche tra loro. Così  $g(r)$  sviluppa una serie di minimi e massimi, come vedremo nel caso dei liquidi, ma le caratteristiche qualitative generali viste si conservano:  $g(r)$  è praticamente 0 per  $r$  piccoli, ha un massimo pronunciato subito dopo, e poi tende a 1 per  $r$  grandi, attraversando una serie di oscillazioni di ampiezza decrescente.

Calcolo di  $B(T)$ . Come si è già visto, nel caso di sole interazioni a due particelle si può esprimere l'energia di interazione dovuta al potenziale come

$$E_{int} = \frac{N}{2} \int u(r) \rho(r) dr = \frac{\rho N}{2} \int u(r) g(r) dr$$

Ora è

$$E = E_{i.g.} + E_{int}$$

e la sola dipendenza dal volume e' contenuta in  $E_{int}$ . Possiamo adesso esprimere la dipendenza di  $E$  dal volume in due modi

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial E_{int}/N}{\partial 1/\rho}\right)_T = -\rho^2 \left(\frac{\partial E_{int}/N}{\partial \rho}\right)_T = -\rho^2 \frac{\partial}{\partial \rho} \frac{\rho}{2} \int u(r)g(r)dr$$

e attraverso la solita identita' termodinamica

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = -\left(\frac{\partial P/kT}{\partial 1/kT}\right)_T$$

Eguagliando i due membri

$$\left(\frac{\partial P/kT}{\partial 1/kT}\right)_T = \rho^2 \frac{\partial}{\partial \rho} \frac{\rho}{2} \int u(r)g(r)dr$$

Inserendo adesso lo sviluppo per  $g(r)$  a destra, otterremo una serie di contributi, relativi a potenze successive di  $\rho$ , che forniscono i diversi coefficienti viriali. Limitandosi alla  $g_0$  si ottiene l'espressione per il coefficiente  $B$

$$\left(\frac{\partial P/kT}{\partial 1/kT}\right)_T = \frac{\rho^2}{2} \int u(r)e^{-\frac{u(r)}{kT}} dr = \frac{\rho^2}{2} \int_0^\infty u(r)e^{-\frac{u(r)}{kT}} 4\pi r^2 dr$$

dove nell'ultima uguaglianza si e' assunto  $g(r) = g_0(r)$  e  $u(r)$  sfericamente simmetrico. Ancora si e' esteso il limite superiore di integrazione all'infinito, perche' comunque  $u(r)$  decade cosi' rapidamente che l'integrando e' trascurabile su distanze macroscopiche (il volume del sistema). Se si fossero tenuti gli altri termini dello sviluppo viriale avremmo ottenuti ulteriori termini, ciascuno dipendente da una potenza successiva di  $\rho$ , che danno origine ai coefficienti viriali successivi. Possiamo trasformare il membro di destra integrando per parti. Osserviamo che si puo' scrivere

$$u(r)e^{-\frac{u(r)}{kT}} = -\frac{\partial}{\partial 1/kT}(e^{-\frac{u(r)}{kT}} - c)$$

dove la costante  $c$  e' arbitraria (ha derivata 0). Prendendo  $c = 1$ , per motivi che vedremo, si puo' scrivere

$$\int_0^\infty u(r)e^{-\frac{u(r)}{kT}} r^2 dr = \int_0^\infty \frac{\partial}{\partial 1/kT}(1 - e^{-\frac{u(r)}{kT}}) r^2 dr = \frac{\partial}{\partial 1/kT} \int_0^\infty (1 - e^{-\frac{u(r)}{kT}}) r^2 dr$$



dove l'ultimo passaggio e' giustificato solo se l'integrale che rimane e' convergente. Poiche' l'integrale si estende all'infinito, condizione necessaria per la convergenza e' che l'integrando si annulli all'infinito, e questo e' possibile solo con la scelta della  $c = 1$ . In definitiva e'

$$\left(\frac{\partial P/kT}{\partial 1/kT}\right)_T = 2\pi\rho^2 \frac{\partial}{\partial 1/kT} \int_0^\infty (1 - e^{-\frac{u(r)}{kT}}) r^2 dr$$

e integrando

$$P/kT = 2\pi\rho^2 \int_0^\infty (1 - e^{-\frac{u(r)}{kT}}) r^2 dr + h(\rho)$$

dove  $h(\rho)$  e' la costante di integrazione che dipende solo da  $\rho$ , ma non da  $T$ . D'altra parte, se  $u(r) = 0$ , l'espressione della pressione si deve ridurre a quella dei gas perfetti,  $P = kT\rho$ , da cui si identifica subito  $h(\rho) = \rho$

$$P = kT\rho \left(1 + 2\pi\rho \int_0^\infty (1 - e^{-\frac{u(r)}{kT}}) r^2 dr\right)$$

e il coefficiente  $B$  con

$$B(T) = 2\pi \int_0^\infty (1 - e^{-\frac{u(r)}{kT}}) r^2 dr$$

Quindi noto il potenziale  $u(r)$ , sfericamente simmetrico, si puo' ottenere il valore di  $B$  con una semplice integrazione monodimensionale. Vediamo il risultato nel caso del potenziale  $s.w.$ . E'

$$B = 2\pi \left\{ \int_0^{\sigma_1} (1 - e^{-\frac{u_{s.w.}}{kT}}) r^2 dr + \int_{\sigma_1}^{\sigma_2} (1 - e^{-\frac{u_{s.w.}}{kT}}) r^2 dr + \int_{\sigma_2}^\infty (1 - e^{-\frac{u_{s.w.}}{kT}}) r^2 dr \right\}$$

Nel primo intervallo  $e^{-\frac{u_{s.w.}}{kT}} = 0$ , nel secondo vale  $e^{\frac{\varepsilon}{kT}}$ , e nel terzo vale 1, cosicche' l'integrando e' 0. Il risultato si riduce a

$$B = \frac{2\pi}{3} \left\{ \sigma_1^3 - (e^{\frac{\varepsilon}{kT}} - 1)(\sigma_2^3 - \sigma_1^3) \right\}$$

Possiamo ulteriormente semplificare questo risultato considerando il limite per  $kT \gg \varepsilon$ , cosicche' si puo' approssimare  $e^{\frac{\varepsilon}{kT}} \simeq 1 + \frac{\varepsilon}{kT}$  ottenendo

$$B = \frac{2\pi}{3} \left\{ \sigma_1^3 - \frac{\varepsilon}{kT} (\sigma_2^3 - \sigma_1^3) \right\}$$

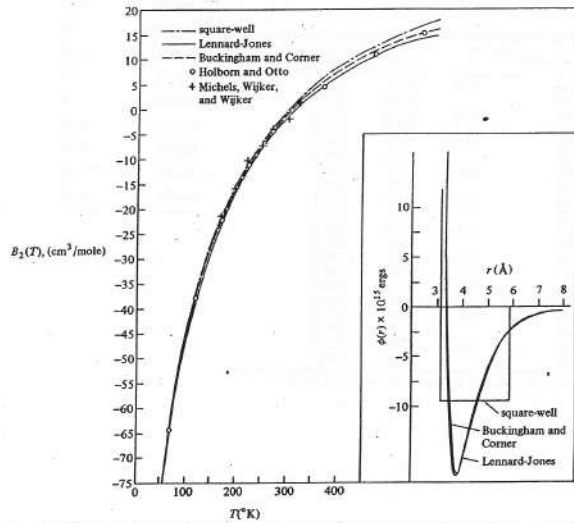


Figure 12-5. Second virial coefficients for argon calculated for several molecular models. The potential functions obtained from the experimental  $B_2(T)$  data are also shown. (The experimental data are those of L. Holborn and J. Otto, *Z Physik*, 33, 1, 1925, and A. Michels, Hub. Wijker, and Hk. Wijker, *Physica*, 15 627, 1949, from J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, and R. B. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, New York: Wiley 1954.)

Figure 87:  $B_2$  per Ar. Confronto tra dati sperimentali e valori calcolati

Se confrontiamo questa espressione con quella fornita dall'equazione di vdW per B, identifichiamo immediatamente

$$a = \frac{2\pi}{3}\epsilon(\sigma_2^3 - \sigma_1^3) \quad b = \frac{2\pi}{3}\sigma_1^3$$

Quindi, nei limiti del modello *s.w.* del potenziale, identifichiamo  $b = 4v_0$ , come già visto, dove  $v_0$  è il volume della sfera rigida, e  $a = 4\epsilon v_1$ , dove  $v_1$  è il volume della corona sferica attrattiva di diametro esterno  $\sigma_2$  attorno al nocciolo duro.

In realtà questa semplice forma per  $B(T)$  non ne descrive molto bene l'andamento sperimentale, in particolare perché la discesa di B a basse temperature è molto più ripida, ed è descritta meglio dalla formula completa per il potenziale *s.w.*. Un esempio tipico di andamento di B è riportato in fig 87. Fittando i parametri ai valori sperimentali si trova in genere  $\sigma_2 \simeq 1.5\sigma_1$ , come anticipato. Il semplice fatto che  $B(T)$  cambi segno al variare di  $T$  indica che il potenziale non può avere ovunque lo stesso segno, se fosse sempre attrattivo ( $1 - e^{-\frac{u(r)}{kT}}$ ) sarebbe sempre negativo, e così B,

**Figura 16.18**

Una verifica del secondo coefficiente del viriale calcolato col potenziale di buca quadrata per l'azoto. I parametri della buca quadrata per l'azoto sono  $\sigma = 327.7$  pm,  $\varepsilon/k_B = 95.2$  K e  $\lambda = 1.58$ . I cerchi rappresentano i dati sperimentali.

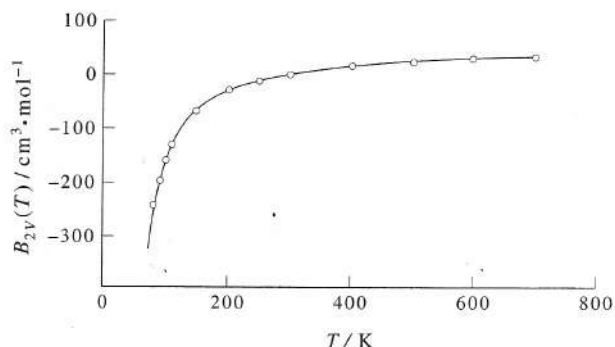


Figure 88:  $B_2$  per  $N_2$  dal potenziale  $s.w.$

viceversa se fosse sempre repulsivo. Si vede anche come la predominanza delle forze repulsive ad alte  $T$  renda  $B(T) > 0$ , vivversa a basse  $T$  per la predominanza delle forze repulsive. Un altro esempio per  $N_2$  ottenuto col potenziale  $s.w.$  e' riportato in figura 88. Come si vede l'accordo e' eccellente.

Il potenziale  $LJ$  ha una forma assai piu' realistica di quello  $s.w.$ , e nonostante abbia solo due parametri aggiustabili riproduce molto bene l'andamento di  $B(T)$ . Di fatto  $B(T)$  non e' molto sensibile alla forma particolare del potenziale, in figura 87 sono riportati i valori calcolati (con parametri ottimizzati) per  $Ar$  con il potenziale  $s.w.$ ,  $LJ$ , e un terzo potenziale (di Buckingham, che e' una modifica di  $LJ$ ). Come si vede l'accordo e' piuttosto buono anche per  $s.w.$ , nonostante interpoli piuttosto brutalmente gli altri potenziali, come riportato nel riquadro di fig 87. In Tabella 12.3 (figura 89) sono riportati i valori ottimizzati dei parametri del potenziale  $s.w.$  (prima riga) e  $LJ$  (seconda riga) per un certo numero di gas. Come si vede, la definizione di  $\sigma = \sigma_1$  e di  $\varepsilon$  dipendono parecchio dal modello adottato. Altri dati in tabella 21.13 mostrano anzi come anche col potenziale  $LJ$  i parametri da fonti diverse mostrino una leggera variabilita', per l'incertezza dei dati sperimentali, e per la poca sensibilita' di  $B(T)$  ai valori precisi dei parametri.

In generale, anche per un potenziale espresso in forma analitica come quello  $LJ$ , il valore di  $B(T)$  alle varie  $T$  deve essere calcolato numericamente. E tuttavia, esprimendo i parametri in funzione delle scale di lunghezze e di energie, determinate dai valori di  $\sigma$  e  $\varepsilon$ , si ottiene una curva universale.

TABLE 21.12  
THE SECOND VIRIAL COEFFICIENT CALCULATED  
FROM THE LENNARD-JONES POTENTIAL<sup>a</sup>  
 $T^* = (k_B T/\epsilon)$ ;  $b_0 = (2\pi/3)N_A \sigma^3$ ;  $B(T) = b_0 B^*(T^*)$

$T^*$	$B^*$	$T^*$	$B^*$
0.30	-27.8806	2.00	-0.6276
0.35	-18.7549	2.50	-0.3126
0.40	-13.7988	3.00	-0.1152
0.45	-10.7550	3.50	+0.0190
0.50	-8.7202	4.00	+0.1154
0.55	-7.2741	4.50	+0.1876
0.60	-6.1980	5.00	+0.2433
0.65	-5.3682	10.00	+0.4609
0.70	-4.7100	20.00	+0.5254
0.80	-3.7342	30.00	+0.5269
0.90	-3.0471	50.00	+0.5084
1.00	-2.5381	100.00	+0.4641
1.20	-1.8359	200.00	+0.4114
1.40	-1.3758	300.00	+0.3801
1.60	-1.0519	400.00	+0.3584
1.80	-0.8120		

<sup>a</sup> Adapted from J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, and R. B. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids* (Wiley, New York, 1954).

Table 12-3. Potential parameters determined from second virial coefficient data

substance	potential	$\lambda$	$\sigma(\text{\AA})$	$\epsilon/k(^{\circ}\text{K})$
argon	sw	1.70	3.067	93.3
	LJ		3.504	117.7
krypton	sw	1.68	3.278	136.5
	LJ		3.827	164.0
methane	sw	1.60	3.355	142.5
	LJ		3.783	148.9
xenon	sw	1.64	3.593	198.5
	LJ		4.099	222.3
tetrafluoromethane	sw	1.48	4.103	191.1
	LJ		4.744	151.5
neopentane	sw	1.45	5.422	382.6
	LJ		7.445	232.5
nitrogen	sw	1.58	3.277	95.2
	LJ		3.745	95.2
carbon dioxide	sw	1.44	3.571	283.6
	LJ		4.328	198.2
n-pentane	sw	1.36	4.668	612.3
	LJ		8.497	219.5
benzene	sw	1.38	4.830	620.4
	LJ		8.569	242.7

Source: A. E. Sherwood and J. M. Prausnitz, *J. Chem. Phys.*, 41, p. 429, 1964.

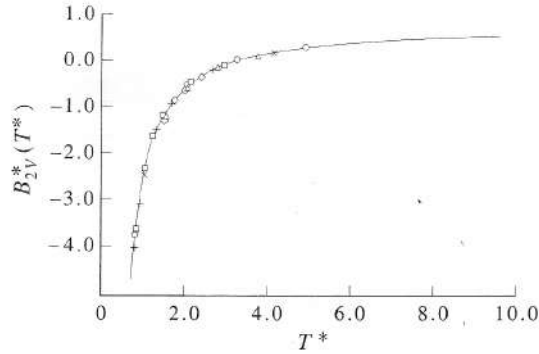
TABLE 21.13  
PARAMETERS OF THE LENNARD-JONES POTENTIAL

Substance	$\sigma$ (Å)	$\epsilon/k_B$ (K)
He	2.556	10.22
H <sub>2</sub>	2.928	37.00
D <sub>2</sub>	2.928	37.00
Ne	2.749	35.60
Ar	3.405	119.8
Kr	3.60	171
Xe	4.100	221
O <sub>2</sub>	3.58	117.5
CO	3.763	100.2
N <sub>2</sub>	3.698	95.05
CH <sub>4</sub>	3.817	148.2

TABLE 21.14  
LENNARD-JONES PARAMETERS FOR MIXTURES

Pair	$\sigma_{12}$ (Å)	$\epsilon_{12}/k_B$ (K)
He-H <sub>2</sub>	2.74	19.4
He-Ne	2.65	19.1
He-N <sub>2</sub>	3.13	31.3
He-O <sub>2</sub>	3.07	34.7
He-Ar	2.98	61.2
Ne-H <sub>2</sub>	2.84	36.3
Ne-N <sub>2</sub>	3.23	58.4
Ne-O <sub>2</sub>	3.16	64.7
Ne-Ar	3.08	65.9
N <sub>2</sub> -O <sub>2</sub>	3.64	106
Ar-H <sub>2</sub>	3.16	67.2
Ar-O <sub>2</sub>	3.49	120

Figure 89: Potenziali di Lennard-Jones e square-well



**Figura 16.15**  
 Grafico del secondo coefficiente del viriale ridotto  $B_{2V}^*(T^*) = B_{2V}(T^*)/(2\pi\sigma^3 N_A/3)$  (linea continua) in funzione della temperatura ridotta  $T^* = k_B T/\varepsilon$ . Sono disegnati anche i dati sperimentali appartenenti a sei gas (argon, azoto, ossigeno, biossido di carbonio ed esafluoruro di zolfo). Questo grafico è un'altra illustrazione della legge degli stati corrispondenti.

Figure 90: Stati corrispondenti per  $B_2$

Consideriamo

$$B(T) = 2\pi \int_0^\infty \left(1 - e^{-\frac{4\varepsilon\left[\left(\frac{r}{\sigma}\right)^{12} - \left(\frac{r}{\sigma}\right)^6\right]}{kT}}\right) r^2 dr$$

e poniamo  $r = \sigma x$  e  $T^* = kT/\varepsilon$ . Ancora scaliamo  $B$  per il volume  $b = 2\pi\sigma^3/3$ ,  $B^* = B/b$ . Allora si puo' scrivere

$$B(T) = 2\pi\sigma^3 \int_0^\infty \left(1 - e^{-\frac{4\varepsilon}{kT}(x^{-12} - x^{-6})}\right) x^2 dx$$

$$B^*(T^*) = 3 \int_0^\infty \left(1 - e^{-\frac{4}{T^*}(x^{-12} - x^{-6})}\right) x^2 dx$$

che si puo' tabulare una volta per tutte, come riportato in Tabella 21.12. Se effettivamente tutti i gas fossero descritti dalla stessa forma del potenziale  $LJ$ , pur con diversi parametri, tutte le curve  $B(T)$ , opportunamente scalate, dovrebbero cadere sulla stessa curva universale.

Questo in effetti e' ben verificato (figure 90 e 91), ed e' un esmpio dell'importante legge "degli stati corrispondenti". Questa afferma che in generale tutte le proprieta' termodinamiche dei vari sistemi, una volta espresse in unita' opportunamente scalate, mostrano lo stesso andamento, cioe' un comportamento universale della materia. Anche se non verificata precisamente, l'accordo e' tuttavia impressionante in numerosi casi, e conferma un comportamento universale della materia. Del resto il prototipo di comportamento

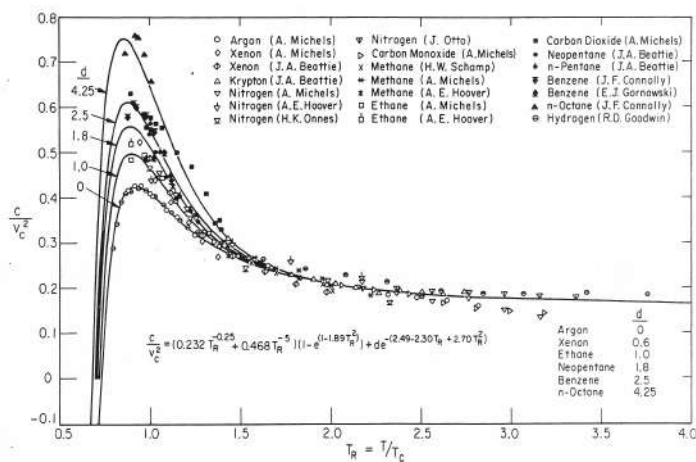


Fig. 5-20 Corresponding-states correlation for third virial coefficients of nonpolar gases.

Figure 91: Stati corrispondenti per  $B_3$

universale e' la legge dei gas perfetti, in cui ogni individualita' del sistema scompare, un altro esempio e' la curva di Debye, che dipende solo da un fattore di scala di temperatura. Nel caso dei gas i fattori di scala adoperati comunemente sono i parametri critici ( $T_c, V_c, P_c$ ), cioe' i valori di  $T, V, P$  al punto critico. Scalando le variabili termodinamiche (variabili ridotte) su questi valori

$$T^* = T/T_c \quad V^* = V/V_c \quad P^* = P/P_c$$

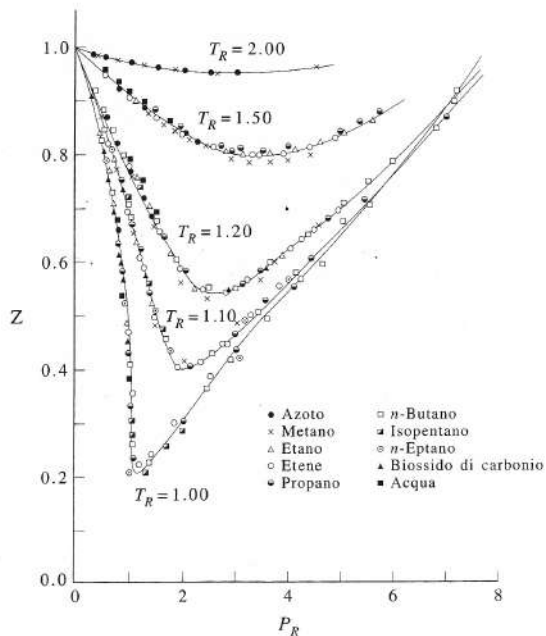
ci si aspetta un comportamento universale, che e' ben verificato, come ad esempio per l'andamento di  $Z$  riportato in figura 92. Così' ad esempio l'equazione di vdW si puo' scrivere in termini delle variabili ridotte

$$\left(P^* + \frac{3}{V^{*2}}\right)\left(V^* - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3}T^*$$

Un ultimo esempio suggestivo e' in figura 93, dove sono riportate le densita' del liquido e del vapore in equilibrio (curve di coesistenza) come funzione della temperatura, espresse in termini delle variabili ridotte.

**Figura 16.10**

Illustrazione della legge degli stati corrispondenti. Il fattore di compressibilità  $Z$  è disegnato in funzione della pressione ridotta  $P_R$ , per ciascuno dei 10 gas indicati. Ciascuna curva rappresenta una data temperatura ridotta. Notare che, per una data temperatura ridotta, tutti i 10 gas si dispongono sulla stessa curva perché si sono utilizzate quantità ridotte.



$$T_c = \frac{8a}{27bR}$$

(16.13c)

**Tabella 16.5**

Le costanti critiche sperimentali di varie sostanze.

Nella tabella 16.5 sono elencate le costanti critiche di alcune sostanze.

Specie	$T_c/K$	$P_c/\text{bar}$	$P_c/\text{atm}$	$\bar{V}_c/L \cdot \text{mol}^{-1}$	$P_c \bar{V}_c / RT_c$
Elio	5.1950	2.2750	2.2452	0.05780	0.30443
Neon	44.415	26.555	26.208	0.04170	0.29986
Argon	150.95	49.288	48.643	0.07530	0.29571
Cripton	210.55	56.618	55.878	0.09220	0.29819
Idrogeno	32.938	12.838	12.670	0.06500	0.30470
Azoto	126.20	34.000	33.555	0.09010	0.29195
Ossigeno	154.58	50.427	50.768	0.07640	0.29975
Monossido di carbonio	132.85	34.935	34.478	0.09310	0.29445
Cloro	416.9	79.91	78.87	0.1237	0.28517
Biossido di carbonio	304.14	73.843	72.877	0.09400	0.27443
Acqua	647.126	220.55	217.66	0.05595	0.2295
Ammoniaca	405.30	111.30	109.84	0.07250	0.23945
Metano	190.53	45.980	45.379	0.09900	0.28735
Etano	305.34	48.714	48.077	0.1480	0.28309
Etene	282.35	50.422	49.763	0.1290	0.27707
Propano	369.85	42.477	41.922	0.2030	0.28041
Butano	425.16	37.960	37.464	0.2550	0.27383
2-Metilpropano	407.85	36.400	35.924	0.2630	0.28231
Pentano	469.69	33.643	33.203	0.3040	0.26189
Benzene	561.75	48.758	48.120	0.2560	0.26724

Figure 92: Stati corrispondenti per  $Z$  e costanti critiche

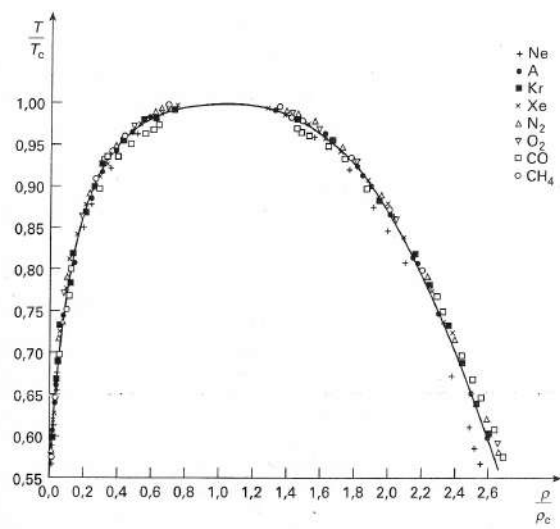


Figura 5.3  
 Curva di coesistenza  $\frac{\rho}{\rho_c}$  in funzione di  $\frac{T}{T_c}$  per otto fluidi in prossimità della temperatura critica. La curva continua corrisponde a  $\rho_{liq, vap} - \rho_c \propto |T - T_c|^\beta$ , con  $\beta = \frac{1}{3}$ .  
 Fonte Gugg45.

Figure 93: Curva di coesistenza liquido-vapore in funzione delle variabili ridotte



## 24.5 Forze a lungo raggio

Si e' gia' visto che la costante 1 nell'espressione di  $B$

$$B(T) = 2\pi \int_0^\infty (1 - e^{-\frac{u(r)}{kT}}) r^2 dr$$

e' determinata dal requisito che l'integrale converga al limite superiore, ovvero che l'integrando si annulli all'infinito. Possiamo ora analizzare questa condizione in maggiore dettaglio. Per  $r \rightarrow \infty$   $u(r) \rightarrow 0$  e possiamo approssimare l'esponenziale al solito coi primi termini dello sviluppo in serie

$$1 - e^{-\frac{u(r)}{kT}} = \frac{u(r)}{kT} + \dots$$

e l'integrando quindi si comporta come

$$\frac{1}{kT} u(r) r^2$$

che deve tendere a zero piu' in fretta di  $1/r$  all'infinito affinche' l'integrale converga. Questo equivale a dire che il potenziale  $u(r)$  deve tendere a 0 all'infinito piu' in fretta di  $1/r^3$ . Si parla in tal caso di forze a corto raggio. Di fatto questo e' ben verificato normalmente per i potenziali intermolecolari, che come si e' detto si annullano come  $1/r^6$ . Cosa succede se il potenziale si annulla piu' lentamente? Evidentemente l'integrale non converge,  $B$  e gli altri coefficienti viriali non esistono. Questo ad esempio capita nel caso di interazioni tra ioni carichi, come in un plasma (gas a temperature elevatissime, dove gli atomi sono ionizzati, ad esempio nelle atmosfere stellari, o nella fusione nucleare, oppure in caso di densita' molto basse, come nella ionosfera terrestre). La non esistenza dello sviluppo viriale non e' sorprendente. Si tratta di uno sviluppo in serie di potenze della densita'  $\rho$ , e come ogni sviluppo in serie non necessariamente converge in ogni situazione. E' facile rendersi conto del problema matematico.

Data una qualunque funzione  $f(x)$ , la sua serie di potenze, se esiste, e' data dallo sviluppo in serie di Taylor

$$f(x) = f(0) + f'(0)x + \frac{1}{2!} f''(0)x^2 + \dots + \frac{1}{n!} f^{(n)}(0)x^n + \dots$$

Consideriamo la serie geometrica

$$\frac{1}{1-x} = 1 + x + x^2 + \dots + x^n + \dots$$

che converge per ogni  $|x| < 1$ . Se considerassimo però la funzione

$$\frac{1}{1 - \sqrt{x}}$$

si vede subito che è

$$f'(x) = -\frac{1}{(1 - \sqrt{x})^2} \left(-\frac{1}{2\sqrt{x}}\right) \quad f'(0) = \infty!$$

Questo deriva semplicemente dal fatto che la funzione  $\sqrt{x}$  non è derivabile nell'origine, perché lì è parallela all'asse delle ordinate, ha derivata infinita (non è altro che la parabola  $y = x^2$  girata sull'asse  $x$ ) e quindi lo sviluppo in serie di  $\frac{1}{1 - \sqrt{x}}$  non esiste. Se tuttavia definiamo la variabile  $y = \sqrt{x}$ , adesso la funzione

$$f(y) = \frac{1}{1 - y} = 1 + y + y^2 + \dots$$

ha uno sviluppo in serie perfettamente legittimo nella variabile  $y$ , da cui anche la serie (non di potenze)

$$\frac{1}{1 - \sqrt{x}} = 1 + \sqrt{x} + x + \sqrt{x}^3 + \dots$$

è perfettamente legittima. Questo significa semplicemente che tentando di esprimere la funzione in serie di potenze non si è scelta la variabile giusta, nel nostro caso la densità, ma lo sviluppo di  $Z$  come funzione della densità dovrà far comparire potenze frazionarie della densità. In particolare nel caso di forze coulombiane, che vanno a 0 come  $-1/r$ , molto lentamente, lo sviluppo corretto è in termini della  $\sqrt{\rho}$

$$P = \rho kT(1 + \tilde{B}\rho^{\frac{1}{2}} + \dots)$$

Questo è qualcosa che si incontra anche nella legge di Debye-Hückel per l'attività delle soluzioni ioniche, dove la prima correzione, a grande diluizione, è proporzionale alla radice quadrata della forza ionica, che non è altro che una misura (mediata sulla carica) della concentrazione degli ioni,  $N/V$ . Anche nelle soluzioni la deviazione dal comportamento ideale della soluzione diluita riflette l'interazione tra le molecole del soluto (mediata dal solvente), esattamente come le deviazioni dall'idealità nei gas dipendono dalle interazioni intermolecolari. Così, nell'espressione della pressione osmotica, che è formalmente simile a quella dei gas perfetti, e ammette uno sviluppo viriale nel caso di soluzioni di non elettroliti, la prima correzione nel caso di elettroliti è proporzionale alla radice quadrata della concentrazione.

## 24.6 Coefficienti di ordine superiore

Come detto lo sviluppo completo che porta alle espressioni esplicite per tutti i coefficienti viriali in funzione del potenziale intermolecolare e' molto laborioso (e le espressioni diventano rapidamente complicate), e non verra' considerato. E' comunque interessante dare un'occhiata alla struttura dei primi coefficienti successivi, che da' un'idea della struttura generale. Il potenziale intermolecolare e' in generale

$$U(r_1, \dots, r_N) = \sum_{i < j} u(r_i, r_j) + \sum_{i < j < k} u_3(r_i, r_j, r_k) + \dots$$

dove  $u(r_i, r_j) = u(r_{ij})$  e' il contributo a 2 particelle,  $u_3$  a tre, etc.

E' utile a questo scopo definire la cosiddetta funzione di Meyer  $f(r)$

$$f_{ij} \equiv f(r_{ij}) = (e^{-\beta u(r_{ij})} - 1)$$

che come si e' visto per i consueti potenziali intermolecolari e' a corto raggio. Nel caso che il potenziale sia solo a due particelle e'

$$B_2(T) = -\frac{1}{2V} \int f_{12} d r_1 d r_2$$

$$B_3(T) = -\frac{1}{3V} \int f_{12} f_{23} f_{31} d r_1 d r_2 d r_3$$

$$B_4(T) = -\frac{1}{8V} \int f_{12} f_{23} f_{34} f_{41} (3 + 6f_{13} + f_{12} f_{24}) d r_1 d r_2 d r_3 d r_4$$

etc.

Poiche' tutte le  $f$  dipendono solo dalle coordinate relative  $r_{ij} = r_j - r_i$ , si puo' sempre fattorizzare un'integrazione, che fornisce semplicemente un volume  $V$ , e cancella il  $V$  a denominatore. Ad esempio ritroviamo l'espressione ben nota per  $B$ . Per ogni valore fissato di  $r_1$ , quando  $r_2$  percorre tutto  $V$ , lo stesso fa anche  $r_{12}$ . E' quindi

$$B = -\frac{1}{2V} \int f_{12} d r_1 d r_{12} = -\frac{1}{2V} \int d r_1 \int f(r) d r = -\frac{1}{2} \int_0^\infty (e^{-\beta u(r)} - 1) 4\pi r^2 d r$$

(assumendo  $u(r)$  sfericamente simmetrico), che rida' il risultato gia' visto. Cosi' nel caso a 3 particelle si puo' scrivere

$$r_{12} = r_2 - r_1 \quad r_2 = r_1 + r_{12}$$

$D$	$B_3/B_2^3$	$B_4/B_2^4$	$B_5/B_2^5$	$B_6/B_2^6$	$B_7/B_2^7$	$B_8/B_2^8$	$B_9/B_2^9$	$B_{10}/B_2^{10}$
2	0.782004...	0.53223180...	0.33355604(1)*	0.1988425(42)	0.1148728(43)	0.0649930(34)	0.0362193(35)	0.0199537(80)
3	0.625	0.2869495...	0.110252(1)*	0.03888198(91)	0.0130255(91)	0.0041832(11)	0.0013094(13)	0.0004035(15)
4	0.506340...	0.15184606...	0.0357041(17)	0.0077359(16)	0.0014303(19)	0.0002888(18)	0.0000441(22)	0.0000113(31)
5	0.414063...	0.0759724807...	0.0129551(13)	0.0009815(14)	0.0004162(19)	-0.0001120(20)	0.0000747(26)	-0.0000492(48)
6	0.340941...	0.03336314...	0.0075231(11)	-0.0017385(13)	0.0013066(18)	-0.0008950(30)	0.0006673(45)	-0.000526(16)
7	0.282227...	0.00986494662...	0.0070724(10)	-0.0035121(11)	0.0025386(16)	-0.0019987(28)	0.0016869(41)	-0.001514(14)
8	0.234614...	-0.00255768...	0.00743092(93)	-0.0045164(11)	0.0034149(15)	-0.0028624(26)	0.0025969(38)	-0.002511(13)

Table 1: Numerical values of virial coefficients. Values for  $B_7$   $D > 5$ ,  $B_8$   $D > 4$ ,  $B_9$ , and  $B_{10}$  are new, and other values improve on published literature results for  $B_5$  and higher except for the results for  $B_5$  for  $D = 2, 3$  which are due to Kratky [24].

Figure 94: Coefficienti viriali per il fluido hard-sphere in varie dimensioni spaziali

$$\begin{aligned}
r_{13} &= r_3 - r_1 & r_3 &= r_1 + r_{13} \\
r_{23} &= r_3 - r_2 = r_{13} - r_{12} \\
\int dr_1 dr_2 dr_3 &= \int dr_1 dr_{12} dr_{13}
\end{aligned}$$

Nel caso di potenziali a 3 particelle, compaiono ulteriori termini, ad esempio in  $B_3$  avremo il contributo additivo

$$\Delta B_3 = -\frac{1}{3} \int (e^{-\beta u_3} - 1) e^{-\beta(u_{12}+u_{23}+u_{31})} dr_1 dr_2 dr_3$$

Anche il calcolo numerico dei coefficienti di ordine piu' elevato e' piuttosto faticoso, con lo sforzo che cresce rapidamente per i coefficienti di ordine piu' elevato (cresce la dimensionalita' dell'integrazione) e quasi sempre viene effettuato con tecniche numeriche, anche per potenziali analitici (integrazione con metodi montecarlo tranne che per i primi termini).

Un caso particolarmente importante teoricamente e' quello del potenziale hard-sphere, che e' un sistema modello molto studiato. Come gia' visto per il potenziale *s.w.* e'

$$B_{h.s.} = \frac{2\pi}{3} \sigma^3 = b_0$$

e anche  $C$  e' calcolabile analiticamente, e si trova

$$C_{h.s.} = \frac{5}{8} b_0^2$$

I coefficienti viriali per il potenziale *h.s.* sono stati calcolati recentemente fino a  $B_{10}$ , per varie dimensionalita', 2D (dischi), 3D (sfere), 4D (sfere a 4 dimensioni) etc. Espresi in funzione di  $B_2 = b_0$  sono riportati in tabella 94.

Osserviamo che sono tutti indipendenti dalla temperatura, che e' una proprieta' caratteristica del sistema *h.s.*, poiche' e'  $e^{-\beta u(r)} = 0, 1$  a seconda che sia  $r < \sigma$  o  $r > \sigma$ , indipendentemente dalla temperatura.

## 24.7 Note

- I coefficienti del viriale si sono discussi in termini puramente della MS classica, ma si possono considerare anche nella formulazione quantistica, e ottenere le correzioni quantistiche ai risultati classici, che sono piccole ma non trascurabili alle temperature molto basse, ad esempio per il gas di *He*.
- Il problema di molte particelle interagenti, detto in generale problema Many-Body, o a molti corpi, e' un problema molto generale, che appare in molti contesti, sia classici che quantistici. Ad esempio nel caso quantistico degli elettroni, in presenza di un potenziale esterno fisso (ad esempio nell'approssimazione di Born-Oppenheimer), come e' noto una buona approssimazione in generale e' data dall'approccio Hartree-Fock (HF), che considera gli elettroni come indipendenti, in un potenziale efficace che e' il potenziale esterno piu' quello medio generato dagli elettroni stessi, ovvero approssima la funzione d'onda globale del sistema come un singolo prodotto antisimmetrizzato di funzioni di particella singola (orbitali). Le ulteriori correzioni, dette effetti di correlazione, o effetti Many-Body, possono essere descritte con varie tecniche a partire dalla soluzione HF come buona soluzione di ordine zero. In realta' il fatto che HF fornisca un buon ordine zero per il problema elettronico non e' affatto ovvio, e dipende sia dalla natura degli elettroni (fermioni, soggetti al principio di Pauli, e molto leggeri), che dalle forze coulombiane, a lungo raggio ma poco singolari all'origine. Al contrario, per i potenziali intermolecolari, un approccio di tipo HF non da' risultati sensati, per la presenza di potenziali molto singolari a corto raggio (cioe' che divergono fortemente a corta distanza, al limite il potenziale *h.s.*). Quindi approssimazioni diverse devono venir identificate per sistemi fisicamente diversi.

## 25 Struttura dei Liquidi

Il problema della descrizione dello stato liquido e' complicato, essenzialmente per la mancanza di un buon modello di ordine zero analiticamente risolubile.

Se consideriamo i sistemi fin qui analizzati, sono tutti sistemi di particelle non interagenti, per cui la  $Z$  e' esprimibile interamente attraverso la  $z$  di singola particella, oppure sistemi riconducibili ad essi mediante opportuno cambiamento di variabili, in particolare il passaggio ai modi normali di un insieme di oscillatori armonici accoppiati, che li riduce ad un insieme di oscillatori indipendenti.

Ancora, nel caso di sistemi debolmente interagenti (gas reali, anarmonicita', in generale piccoli accoppiamenti trascurati) si considerano questi effetti come piccole correzioni ottenute a partire dalla soluzione di ordine zero (ad esempio lo sviluppo viriale).

Lo stato liquido, al contrario, e' un problema di molte particelle fortemente interagenti, il cosiddetto problema a molti corpi (many body problem) che non si lascia ricondurre a un problema debolmente interagente. Il progresso nella descrizione teorica dello stato liquido riconosce il fatto (gia' intuito da van der Waals) che la struttura di un liquido e' determinata principalmente dalle forze repulsive a corto raggio, violente e improvvise (potenziale hard core, contatto tra fere rigide) cioe' dall'effetto di volume escluso causato dall'impenetrabilita' delle particelle. Da questo segue che un buon modello di ordine zero per un liquido e' il modello hard spheres (h.s.), o di sfere rigide. Una volta che la struttura e' cosi' determinata, gli effetti delle forze attrattive, piu' deboli e lentamente variabili, possono venir adeguatamente trattati con approssimazioni semplici. Anche se il modello h.s. non puo' venir completamente risolto analiticamente, le sue proprieta' possono venir calcolate con metodi computazionali per una serie di valori dei parametri (di fatto la densita'  $\rho$ ), e adoperate poi come punto di partenza per la descrizione del fluido interagente. Ricordiamo che il fluido h.s. e' caratterizzato da un solo parametro, il diametro  $\sigma$  della sfera:

$$u_{hs} = \begin{cases} \infty & \text{per } r < \sigma \\ 0 & \text{per } r > \sigma \end{cases}$$

e quindi e' un sistema "universale" purché si misurino le lunghezze nella variabile  $x = \frac{r}{\sigma}$ , cioe' scalate sul parametro  $\sigma$ . Per ogni fluido particolare sara'  $r = \sigma x$ . Così per i volumi avremo i valori caratteristici  $v_0$ , volume

della sfera di raggio  $\frac{\sigma}{2}$ ,

$$v_0 = \frac{\pi}{6}\sigma^3$$

e  $v_{cp}$  (volume di impaccamento compatto, close packing)

$$v_{cp} = \frac{\sigma^3}{\sqrt{2}} \quad v_{cp} \simeq 1.35 v_0$$

che e' il volume per particella relativo ad un impaccamento compatto di sfere (*fcc* o *hcp*).

Così' la densita'  $\rho$  o il volume per molecola  $v = 1/\rho$  saranno espressi in unita' di  $v_0$  o  $v_{cp}$ , ad esempio la variabile adimensionale  $y$

$$\rho = y\rho_0 = \frac{y}{v_0} \quad y = v_0\rho = \frac{v_0}{v}$$

In queste unita', la densita' massima, che corrisponde al close packing, e'

$$\rho = \frac{1}{v_{cp}} \Rightarrow y = \frac{v_0}{v_{cp}} = \frac{\sqrt{2}\pi}{6} \simeq 0.74$$

e per liquidi ordinari e'

$$\frac{v_0}{v} \simeq 0.3 - 0.5$$

poi il liquido cristallizza. Alternativamente si puo' usare il volume adimensionale  $V$  definito da

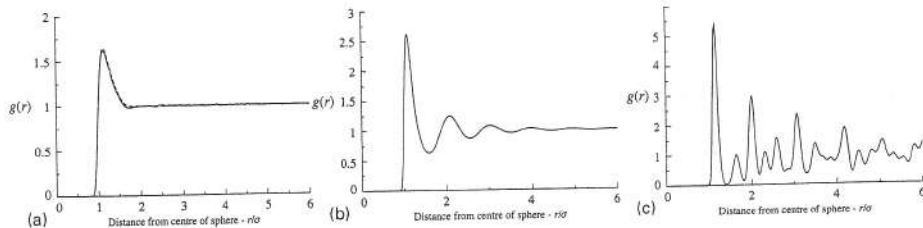
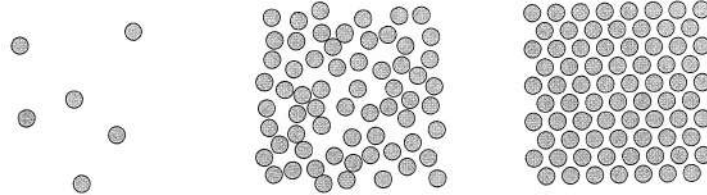
$$v = Vv_{cp} \quad V = \frac{v}{v_{cp}} = \frac{v}{v_0} \frac{v_0}{v_{cp}} \simeq \frac{0.74}{y}$$

Il secondo punto centrale e' che le proprieta' del liquido sono principalmente determinate dalla struttura. Questa e' descritta fondamentalmente dalla funzione di distribuzione radiale  $g(r)$ , che diventa l'elemento centrale della teoria. Ricordiamo che per un fluido omogeneo e isotropo

$$\rho(r) = \rho g(r)$$

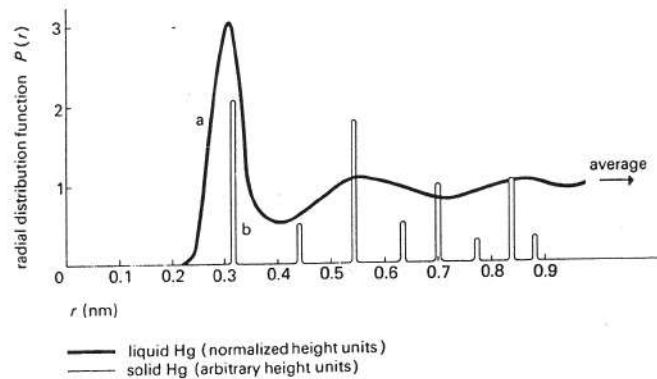
determina la densita' di particelle a distanza  $r$  da una particella di riferimento nell'origine. Per un guscio sferico di raggio  $r$  e spessore  $dr$ , ci sono

Figure 1.2. Typical atomic configurations in a gas (left), liquid (middle) and crystalline solid (right).



Typical pair distribution functions for (a) a gas, (b) a liquid and (c) a solid. These functions have been generated using a molecular dynamics simulation (see section 1.6) of atoms interacting through a Lennard-Jones potential (equation (1.9), figure 1.4). The Boltzmann factor for the Lennard-Jones potential has been superimposed on the gas phase distribution function (dashed curve). The thermodynamic states are:  $T = 2\epsilon/k_B$ ,  $\rho\sigma^3 = 0.05$  (gas),  $T = \epsilon/k_B$ ,  $\rho\sigma^3 = 0.8$  (liquid),  $T = 0.2\epsilon/k_B$ ,  $\rho\sigma^3 = 0.9$  (solid).

Radial distribution function plotted against radius measured from an arbitrary atom chosen as origin. (a) Liquid mercury, (b) solid mercury (from results given by A. Guinier, *X-ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals and Amorphous Bodies* (Freeman, 1963) p. 70, figure 3.9). For the liquid, the vertical ordinate can be normalized such that for large distances the radial distribution function tends to unity (uniform density). For the solid this is not possible since in principle each peak is infinitely narrow and infinitely high. Instead the vertical ordinate has been drawn proportional to the number of atoms at the specified radial distance. It is seen that with the liquid the structure is lost beyond distances of 1 nm; with the solid it persists indefinitely.





$\rho g(r) 4\pi r^2 dr$  particelle attorno alla particella di riferimento. Distribuzioni radiali da simulazioni computazionali su Ar gassoso, liquido e solido sono riportate in figura 95 (in alto), in basso la figura riporta la distribuzione radiale sperimentale per il mercurio allo stato liquido e solido. Osserviamo come il gas presenti un unico picco poco pronunciato che è praticamente sovrapponibile al fattore di Boltzmann  $e^{-\frac{u(r)}{kT}}$ , cioè la  $g_0(r)$ , come visto precedentemente. Il liquido sviluppa invece una serie di picchi pronunciati, che diventano molto stretti nel solido (gli atomi sono fissi alle posizioni reticolari, che sono eggermente allargate dall'agitazione termica). Come si vede bene nel caso di Hg, la  $g(r)$  del liquido assomiglia abbastanza a quella del solido, ma l'ordine locale si perde rapidamente a distanze attorno a  $1 \text{ nm}$ .

Ricordiamo che la  $g(r)$  è misurabile sperimentalmente dalla diffusione di raggi X o neutroni da parte del fluido. Se l'ipotesi di base è corretta, la struttura sperimentale di un fluido deve assomigliare a quella del corrispondente fluido h.s. alla stessa densità ridotta ( $y$  o  $V$ ).

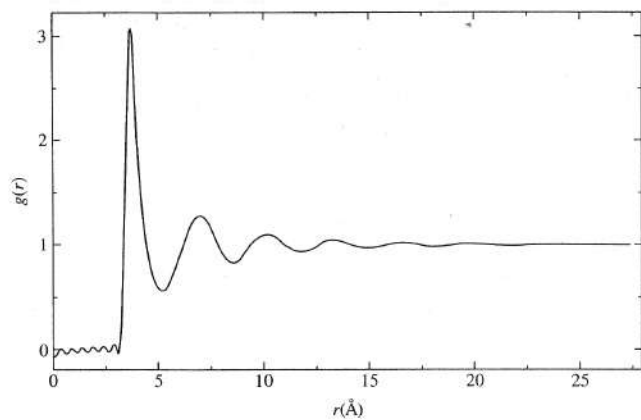
Chiameremo fluidi semplici quelli che sono ben destritti da un potenziale

$$U(r_1, \dots, r_N) = \sum_{i < j} u_{ij}(r_{ij})$$

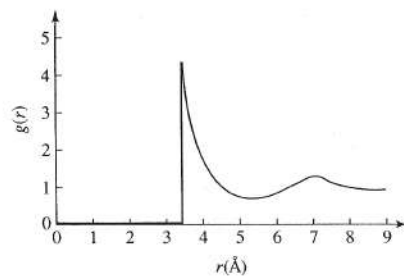
cioè contenente solo interazioni di coppia dipendenti solo dalla distanza (sfericamente simmetriche). Inoltre considereremo fluidi densi, e quindi in condizioni non lontane dal punto triplo. Ricordiamo che al punto critico la densità è circa  $1/3$  di quella al punto triplo, e ci portiamo verso la regione di validità del gas reale, e dello sviluppo viriale. Il sistema modello per questi studi sono i liquidi dei gas nobili, in particolare di Argon, a cui ci riferiremo nel seguito. La struttura ( $g(r)$ ) di Ar liquido in equilibrio col suo vapore, a  $T = 85 \text{ K}$  (appena sopra il punto triplo a  $84 \text{ K}$ ), ottenuta da misure di scattering neutronico è riportata in figura 96. La densità del liquido è  $2.1 \cdot 10^{22} \text{ molecole/cm}^3$ . La struttura del liquido h.s. con  $\sigma = 3.4 \text{ \AA}$  alla stessa  $\rho$ , ottenuta da una simulazione computazionale di dinamica molecolare, è riportata in figura 96, e i valori relativi a diverse densità in tabella 97. La somiglianza è impressionante. Si noti il picco stretto a distanza di contatto, diverso da quello del gas diluito. Questo è dovuto principalmente alla repulsione a corto raggio, quello all'attrazione.

Nota: per Ar è  $\sigma = 3.4 \text{ \AA}$ , il volume molare  $v_m = 28.39 \text{ cm}^3/\text{mol}$ , il volume per molecola

$$v = \frac{v_m}{N_A} = 47.1 \text{ \AA}^3 \quad v_{cp} = \frac{3.4^3}{\sqrt{2}} = 27.79 \text{ \AA}^3$$



From J.L. Yarnell, M.J. Katz, R.G. Wenzel, and S.H. Koenig, *Phys. Rev. A* 7 (1973) 2130. Reproduced with permission.



$$\sigma = 3.4 \text{ \AA}$$

Ar 85°K in equilibrio col vapore

$$\rho = 2.1 \cdot 10^{22} \text{ molecole/cm}^3$$

$$\bar{V} = 29.39 \text{ cm}^3/\text{mole}$$

Figure 96: Distribuzione radiale sperimentale per Ar vicino al punto triplo e per il fluido *h.s.* corrispondente

Table 7.1. *Hard-sphere  $g(r)$  at various number densities  $\rho$*

$x$	$V = 3$	$V = 2$	$V = 1.7$	$V = 1.6$
1.00	2.07	3.30	4.36	4.95
1.04	1.92	2.77	3.44	3.73
1.08	1.78	2.36	2.68	2.89
1.12	1.65	2.03	2.17	2.23
1.16	1.53	1.76	1.79	1.76
1.20	1.43	1.55	1.49	1.44
1.24	1.35	1.37	1.27	1.20
1.28	1.28	1.23	1.10	1.01
1.32	1.21	1.10	0.97	0.89
1.36	1.16	1.01	0.87	0.80
1.40	1.10	0.94	0.80	0.73
1.44	1.06	0.88	0.74	0.69
1.48	1.02	0.84	0.70	0.66
1.52	0.99	0.81	0.69	0.65
1.56	0.97	0.78	0.69	0.65
1.60	0.95	0.79	0.69	0.67
1.64	0.94	0.79	0.71	0.69
1.68	0.92	0.80	0.75	0.74
1.72	0.92	0.82	0.80	0.80
1.76	0.92	0.85	0.86	0.87
1.80	0.92	0.88	0.91	0.96
1.84	0.92	0.91	0.98	1.03
1.88	0.93	0.96	1.04	1.10
1.92	0.95	1.00	1.09	1.17
1.96	0.97	1.06	1.15	1.22
2.00	0.99	1.10	1.22	1.28
2.04	1.00	1.14	1.27	1.31
2.08		1.15	1.26	1.28
2.12		1.14	1.22	1.23
2.16		1.13	1.17	1.16
2.20		1.10	1.12	1.10
2.24		1.08	1.06	1.03
2.28		1.06	1.01	0.99
2.32		1.04	0.98	0.95
2.36		1.02	0.96	0.91
2.40		1.00	0.94	0.88
2.44		0.98	0.92	0.87
2.48		0.97	0.91	0.87
2.52		0.96	0.92	0.87
2.56		0.96	0.92	0.89
2.60		0.95	0.92	
2.64		0.96		
2.68		0.96		
2.72		0.97		
2.76		0.98		
2.80		0.99		

Note:  $x = r/\sigma$ ,  $V = \sqrt{2}/(\rho\sigma^3)$ .

Source: From B.J. Alder and C.E. Hecht, *J. Chem. Phys.* **50** (1969) 2032.

Figure 97: Funzioni di distribuzione radiale per il fluido *h.s.* calcolate a varie densita'

da cui  $V = 47.1/27.79 = 1.70$  ovvero  $y = 0.437$ . Ricordiamo che la densita' al punto triplo e'  $y \simeq 0.44$ .

## 25.1 Proprieta' del fluido hard sphere

Il fluido h.s. gode di alcune proprieta' molto semplici, che derivano essenzialmente dal fatto che

$$\frac{u_{hs}(r)}{kT} = u_{hs}(r) = \begin{cases} \infty & \text{per } r < \sigma \\ 0 & \text{per } r > \sigma \end{cases}$$

Quindi la

$$Z_{conf} = \int e^{-\beta U(r)} dr = \int_{V^*} dr = V^*$$

e' indipendente da  $T$ , dove il volume  $V^*$  e' la parte di  $V^N$  che resta tolta quella che corrisponde alla sovrapposizione di due o piu' sfere, il cosiddetto volume escluso:

$$V^* = V^N - V_{escluso}$$

Questo non significa che il suo calcolo sia semplice! Così analogamente tutte le funzioni di distribuzione

$$\rho^{(n)}(r_1, \dots, r_n) = \frac{N!}{(N-n)!} \int e^{-\beta U(r)} dr_{n+1} \dots dr_N / Z$$

sono indipendenti dalla temperatura e cio' in particolare per la  $g(r)$ , che dipende quindi solo dalla densita' del fluido.

Inoltre l'energia d'interazione del fluido h.s. e' esattamente zero, poiche'

$$u_{hs}(r)e^{-\beta u_{hs}(r)} = 0 \quad \text{identicamente}$$

infatti quando le sfere si compenetrano  $e^{-\beta u_{hs}} = 0$ , quando sono piu' distanti  $e^{-\beta u_{hs}} = 1$  e  $u_{hs} = 0$ .

Quindi la sola componente di energia del fluido h.s. e' l'energia cinetica, che e' quella del gas perfetto

$$E = E_{ig} \quad E = E(T)$$

che dipende solo da  $T$ .

Consideriamo ancora l'equazione per la pressione  $P_{hs}(T, \rho)$ . Da

$$\left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = - \left( \frac{P/T}{1/T} \right) = 0$$

per h.s., e'

$$\frac{P_{hs}}{T} = h_{hs}(\rho)$$

con  $h_{hs}(\rho)$  costante d'integrazione dipendente solo dalla densita', e quindi

$$P_{hs}(T, \rho) = h_{hs}(\rho) T$$

dipende linearmente dalla  $T$ . Osserviamo che anche qui  $h_{hs}(\rho)$  e' una funzione universale di  $\rho$  (in termini della variabile ridotta  $y$ ).

Ricapitolando, per il fluido h.s, e'

$$\begin{aligned} Z_{conf} &= Z_{conf}(\rho) \\ g(r) &= g(r; \rho) \\ E &= E(T) = E_{ig} \\ P(T, \rho) &= h(\rho) T \end{aligned}$$

che sono relazioni esatte.  $g_{hs}(r; \rho)$ ,  $h_{hs}(\rho)$  sono funzioni universali di  $\rho$ , che possono venir accuratamente calcolate per ogni  $\rho$  con approcci computazionali (MD o MC).

## 25.2 Il Fluido Interagente

Se il potenziale intermolecolare e' descritto da sole interazioni di coppia, l'energia di interazione si esprime esattamente attraverso la  $g(r)$ :

$$E_{int} = \frac{1}{2} N \rho \int u(r) g(r) dr = 2\pi N \rho \int_0^\infty u(r) g(r) r^2 dr$$

L'analisi della  $g(r)$  ci permette anche di conoscere il numero di primi vicini, cioe' il numero di molecole che circondano una particella di riferimento entro il primo guscio. Se  $R$  e' la distanza relativa al primo minimo di  $g(r)$ , e'

$$N = 4\pi \int_0^R \rho g(r) r^2 dr$$

Si trova che per i fluidi semplici e'  $N \simeq 12$ , dove 12 e' esattamente il numero di primi vicini nel cristallo perfetto con impaccamento compatto. Quindi di fatto la struttura di un fluido denso e' localmente molto ordinata, simile a quella del cristallo, solo un pochino piu' espansa. Questa e' la differenza principale rispetto al gas diluito: molti vicini a corta distanza. Se consideriamo allora la forza attrattiva totale esercitata su una molecola dai

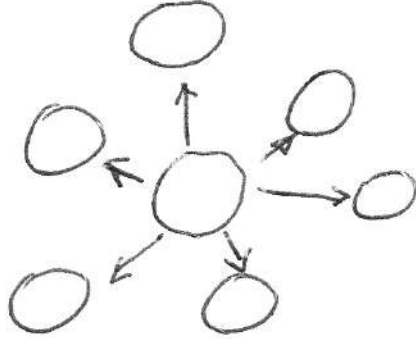


Figure 98: Forza totale attorno a una molecola in un fluido denso

suoi vicini entro il raggio delle forze attrattive (per Ar  $\sigma_1 \simeq 1.5\sigma = 5.1 \text{ \AA}$ ), questa forza e' molto piccola, perche' e' la risultante di molte forze in direzioni opposte, che si annullano con buona approssimazione (figura 98). Per questo la struttura del liquido denso e' simile a quella del fluido h.s., indipendente da  $T$ . Quindi se  $U$  e' il potenziale totale in cui si trova la molecola di riferimento, e'  $\nabla U \simeq 0$ , ma  $U \simeq 12\varepsilon$  quindi la particella si trova in una buca di potenziale molto piatta, anche se  $U$  stesso non e' affatto piccolo, e sara' proporzionale alla densita' di molecole che circondano quelle di riferimento. Per una molecola l'energia di interazione sara' quindi

$$E_{int} = -2a\rho$$

dove  $a$  e' una costante positiva, e il fattore 2 e' scelto per comodita'. Sommando su tutte le molecole e dividendo per 2 per contare le coppie una volta sola, si ottiene l'espressione semplicissima

$$E_{int} = -aN\rho$$

che rappresenta tuttavia una buona approssimazione. Quindi

$$E = E_{ig}(T) + E_{int}(V) \simeq E_{ig} - 2a\rho$$

Il primo contributo dipende solo da  $T$ , il secondo solo da  $V$ . Possiamo adesso ricavare rapidamente l'equazione per la pressione col solito argomento:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = -\left(\frac{P/T}{1/T}\right) = \frac{\partial E_{int}}{\partial V} = \frac{\partial}{\partial V}(-aN\rho) = a\rho^2$$

e

$$\frac{P}{T} = -a\rho^2 \frac{1}{T} + h(\rho)$$

con  $h(\rho)$  solita costante d'integrazione. Ma per  $a = 0$  e'  $P = P_{hs}$  e quindi

$$h(\rho) = h_{hs}(\rho)$$

e

$$P = P_{hs} - a\rho^2 = h_{hs}(\rho)T - a\rho^2$$

Questa e' l'equazione di stato per il fluido denso nelle approssimazioni viste.

Una prima conseguenza che puo' venire verificata sperimentalmete, e' che la dipendenza di  $P$  da  $T$  (le isocore,  $V = costante$ ), e' lineare.

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = h(\rho) \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V = 0$$

Questo e' confermato abbastanza bene dai dati sperimentali. Ad esempio per l'etere etilico a  $20^\circ C$  si trova

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = 9 \text{ Bar}/K \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V = -0.009 \text{ Bar}/K^2$$

Quindi la derivata seconda non e' nulla, ma e' molto piccola rispetto alla derivata prima.

Riconsideriamo l'equazione di van der Waals (con parametri molecolari)

$$(P + a\rho^2)(V - Nb) = NkT$$

$$P = \frac{NkT}{V - Nb} - a\rho^2 = \frac{k\rho}{1 - \rho b} T - a\rho^2$$

da cui identifichiamo il parametro  $a$  di van der Waals con il coefficiente attrattivo  $a$  dell'energia d'interazione e

$$h_{hs}(\rho) = \frac{k\rho}{1 - \rho b} = \frac{k\rho}{1 - 4v_0\rho}$$

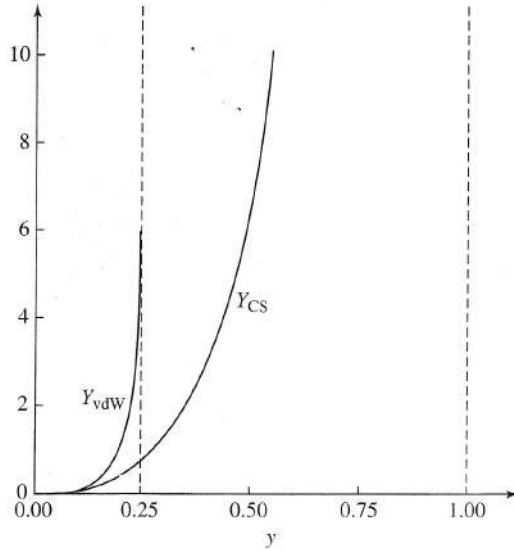


Figure 99: Andamento di  $h \equiv Y$  per il fluido  $h.s.$  a varie densita'

ricordando che in vdW  $b = 4v_0$ . Di fatto, se si considera un fluido monodimensionale, e' possibile ottenere una soluzione analitica per il fluido  $h.s.$ , e si riottiene proprio questa forma per  $h_{hs}(\rho)$ , che e' quindi esatta in 1D (vedi note). In realta', in 3D, questa forma e' piuttosto scadente. Lo si e' visto, del resto, anche per il secondo coefficiente del viriale.

### 25.3 Forma realistica per $h_{hs}(\rho)$

Si puo' ottenere  $h_{hs}(\rho)$  per vari valori di  $\rho$  in modo accurato da calcoli MD o MC. Questi dati si possono poi interpolare con una formula analitica. Una rappresentazione molto buona per  $h_{hs}(\rho)$  e' stata ottenuta da Carnahan e Starling, sulla base di equazioni analitiche suggerite da teorie approssimate e dall'esame dei primi coefficienti viriali (fino a  $B_6$ ) allora noti per il fluido  $h.s.$  (vedi note). L'espressione ottenuta e'

$$h_{hs}(\rho) = k\rho \frac{1 + y + y^2 - y^3}{1 - y^3} \quad y = v_0\rho = \frac{\pi}{6}\sigma^3\rho$$

Si osservi il diverso andamento di  $h(\rho)$  vdW e C-S a densita' elevate (figura 99). vdW ha un asintoto per  $\rho = \frac{1}{4}v_0$ , cioe'  $y = 0.25$ , ben dentro la regione del liq-



uido, che si estende formalmente fino a  $y = 0.74$ , mentre C-S ha un asintoto per  $y = 1$ , fuori della zona fisicamente permessa. Di fatto, l'approssimazione per  $h_{hs}(\rho)$  e' buona fino a circa  $\rho = \frac{2}{3}\rho_{cp}$ , ovvero  $y \simeq 0.5$ , densita' oltre la quale le simulazioni computazionali del fluido h.s. mostrano un brusco cambiamento, associato a un cambiamento di fase (inizio della cristallizzazione), e fino a questa densita' riproduce accuratamente i valori di  $h_{hs}(\rho)$ , e il suo sviluppo viriale (vedi note). In particolare lo sviluppo viriale di C-S coincide con quello di vdW per  $B_2$ , ma poi sono differenti.

L'equazione di stato vista fornisce una buona descrizione dei fluidi densi per  $\rho$  non troppo piccole (abbiamo assunto che ogni molecola sia contornata da molti vicini). Poiche' fornisce lo stesso  $B_2(T)$  di vdW, come visto, non e' molto accurata alla densita' del gas, anche in vicinanza del punto critico. In ogni caso, l'equazione di tipo vdW

$$P = h_{hs}(\rho) T - a\rho^2$$

e l'interpretazione fisica soggiacente, formano l'inizio della moderna teoria dei liquidi.

## 25.4 Miglioramenti della teoria

- Si puo' calcolare  $E_{int}$  in modo piu' accurato:

$$E_{int} = \frac{1}{2}N\rho \int g_{hs}(r; \rho)u(r) dr$$

Cosi', approssimando brutalmente  $g_{hs}(r) = 1$  per  $r > \sigma$ , e'

$$E_{int} = \frac{1}{2}N\rho \int_{\sigma}^{\infty} u(r)4\pi r^2 dr = -aN\rho \Rightarrow a = -2\pi \int_{\sigma}^{\infty} u(r)r^2 dr$$

cioe'  $a$  si presenta come l'integrale su tutto lo spazio della componente attrattiva del potenziale. Poiche'  $u(r) < 0$  e'  $a > 0$ . Ad esempio, per  $u_{sw}(r)$  si ottiene

$$a = 2\pi\varepsilon \int_{\sigma_1}^{\sigma_2} r^2 dr = \frac{2\pi}{3}\varepsilon(\sigma_2^3 - \sigma_1^3)$$

come avevamo gia' visto.

- Più accuratamente si può valutare esattamente  $E_{int}$  adoperando  $g_{hs}(r; \rho)$  tabulata per il fluido h.s. e  $u(r)$  più realistico, e valutare  $a$  per molte  $\rho$ . In tal caso, si perde però la possibilità di rappresentare  $E_{int}$  con una formula semplice.
- Si può usare al posto del fluido h.s. un fluido soft spheres (che include solo la parte repulsiva del potenziale). In effetti la barriera repulsiva non è infinitamente rigida (vedi figura).
- Un'approssimazione equivalente consiste nell'adoperare un diametro repulsivo  $\sigma$  dipendente dalla  $T$ ,  $\sigma = \sigma(T)$ . Se il nocciolo non è infinitamente rigido, all'aumentare della  $T$  e quindi dell'energia cinetica, le particelle possono avvicinarsi in media un po' di più e  $\sigma$  deve diminuire. Tutti questi approcci richiedono però almeno un parziale calcolo numerico, e perdono la possibilità di una semplice rappresentazione analitica.
- Da ultimo, vi è la possibilità di una simulazione computazionale diretta, coi metodi MD e MC, che è potenzialmente accurata, elimina ogni ipotesi accessoria, sempre purché siano noti accuratamente i potenziali intermolecolari.

## 25.5 Note

1. Interazioni a più corpi.

Mentre tra particelle prive di struttura, ad esempio elettroni, l'interazione totale (Coulombiana) è rigorosamente somma d'interazioni di coppie, questo non è più necessariamente vero per interazioni tra particelle composte (atomi, molecole). Questo perché, ad esempio, l'interazione tra due molecole  $A$  e  $B$  è modificata dalla presenza di una terza molecola  $C$ , che polarizza sia  $A$  che  $B$ , e causa quindi una modificazione della loro interazione (figura 100). Così l'energia totale di interazione del sistema  $ABC$  sarà del tipo

$$E = E_{AB} + E_{AC} + E_{BC} + E_{ABC}$$

dove  $E_{AB}$  è l'interazione tra due molecole  $A$  e  $B$  isolate, e così  $E_{AC}$  e  $E_{BC}$ , mentre  $E_{ABC}$  è la modificazione di  $E$  dovuta alla presenza di tutte e tre le molecole. In parte l'effetto di polarizzazione da parte delle

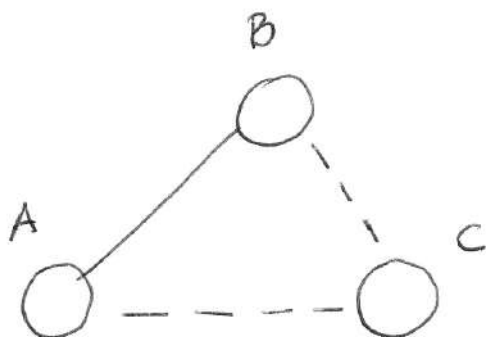


Figure 100: Interazioni a piu' corpi

altre molecole del mezzo puo' essere incluso in un potenziale  $u_{eff}(r_{12})$  che descrive l'interazione tra le particelle 1 e 2 nella distribuzione media delle altre particelle, e differisce da quello  $u(r_{12})$  relativo alle molecole isolate. La presenza dei termini a piu' corpi e' nota teoricamente e si evidenzia anche sperimentalmente. Ad esempio per sistemi come l'Argon, ammonta a circa 10 – 15% del totale.

## 2. $h_{hs}(\rho)$ nel caso 3-dimensionale

Un'espressione accurata per la compressibilita' del fluido h.s. in tre dimensioni e' stata ricavata da Carnahan e Starling (N.F. Carnahan and K.E. Starling, J. Chem. Phys. 51 (1969) 635), a partire dalla forma suggerita da un'approssimazione teorica (ottenuta risolvendo per il fluido h.s. l'equazione di Percus-Yevick, un'importante equazione approssimata per la  $g(r)$  di un fluido interagente), e dal confronto con i coefficienti viriali allora noti per il fluido h.s. Impiegando la variabile ridotta  $y$  per la densita', l'equazione di P-Y fornisce per il coefficiente di compressibilita'  $Z$  del fluido h.s. l'espressione

$$Z = \frac{P}{\rho kT} = \frac{1 + y + y^2}{(1 - y)^3}$$

Lo sviluppo viriale con i coefficienti calcolati era

$$Z = 1 + \sum_{n=2} B_n y^{n-1} = 1 + 4y + 10y^2 + 18.36y^3 + 28.2y^4 + 39.5y^5 + \dots$$

C-S assumono che i coefficienti della serie si possano rappresentare come interi

$$Z = 1 + 4y + 10y^2 + 18y^3 + 28y^4 + 40y^5 + \dots$$

e notano che si possono derivare dalla formula

$$B_n = (n^2 + n - 2)$$

Allora e' possibile esprimere

$$Z = 1 + \sum_{n=2}^{\infty} (n^2 + n - 2)y^{n-1} = 1 + \sum_{n=0}^{\infty} (n^2 + 3n)y^n$$

Queste serie si ottengono derivando la serie geometrica e possono venir espresse in forma chiusa

$$y \frac{d}{dy} \sum_{n=0}^{\infty} y^n = \sum_{n=0}^{\infty} n y^n$$

$$y^2 \frac{d^2}{dy^2} \sum_{n=0}^{\infty} y^n = \sum_{n=2}^{\infty} n(n-1)y^n = \sum_{n=0}^{\infty} n^2 y^n - \sum_{n=0}^{\infty} n y^n$$

da cui

$$y^2 \frac{d^2}{dy^2} \frac{1}{1-y} + 4y \frac{d}{dy} \frac{1}{1-y} = \sum_{n=0}^{\infty} n^2 y^n + 3 \sum_{n=0}^{\infty} n y^n$$

e

$$Z = 1 + 2 \frac{y^2}{(1-y)^3} + 4 \frac{y}{(1-y)^2} = \frac{(1-y)^3 + 2y^2 + 4y(1-y)}{(1-y)^3} = \frac{1+y+y^2-y^3}{(1-y)^3}$$

che e' l'espressione ottenuta da C-S per  $h_{hs}(\rho)/(k\rho)$

### 3. sviluppo viriale vdW e C-S

Lo sviluppo viriale per  $h_{hs}(\rho)/(k\rho)$  C-S e' riportato sopra.

Riderivarlo per esercizio dall'espressione C-S. Adoperare lo sviluppo in serie del binomio

$$(1+x)^\alpha = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha(\alpha-1)\dots(\alpha-n+1)}{n!} x^n$$

Quello per VdW viene da  $h_{vdW}(\rho)/(k\rho) = \frac{1}{1-4y}$

$$\frac{1}{1-4y} = 1 + 4y + 16y^2 + 64y^3 + \dots$$

che come si vede comincia a differire nel coefficiente di  $y^2$

4. Coefficienti viriali per il fluido h.s.

Come già visto (tabella 94) sono stati recentemente calcolati i valori accurati per i coefficienti viriali del fluido h.s. fino a  $B_{10}$ , per varie dimensionalità. È interessante confrontare i coefficienti viriali ottenuti dall'espressione C-S con quelli esatti (esercizio)

5.  $h_{hs}(\rho)$  nel caso 1-dimensionale

Se l'equazione di stato del sistema h.s. fosse quella di un gas ideale in un volume diminuito del volume  $v_0$  delle molecole stesse, ci si aspetterebbe

$$p_{hs}(V - Nv_0) = NkT \quad \text{ovvero} \quad p_{hs} = \frac{\rho kT}{1 - v_0\rho}$$

In 1D il volume  $v_0$  è la lunghezza  $\sigma$  della molecola (figura nm)

e quindi

$$p_{hs} = h_{hs}(\rho)T \quad \text{con} \quad h_{hs} = \frac{\rho k}{1 - \sigma\rho}$$

Si dimostra che questa espressione è corretta in 1D. Infatti

- Per

$$N \rightarrow \frac{V}{\sigma} \quad p_{hs} \rightarrow \infty$$

perché le molecole diventano close packed, non possono compenetrarsi.

- A basse densità, calcoliamo  $B_2$ . In una dimensione

$$B_2 = \frac{1}{2} \int_V (1 - e^{-\frac{u(x)}{kT}}) dx = \frac{1}{2} \int_{-\sigma}^{\sigma} dx = \sigma$$

poiché  $e^{-\frac{u(x)}{kT}} = 0$  per  $|x| \leq \sigma$  e 1 altrimenti ( $x$  è la distanza tra le particelle). Quindi  $B_2$  coincide con lo sviluppo viriale di

$$p_{hs} = \frac{\rho kT}{1 - \sigma\rho} = \rho kT(1 + \sigma\rho + \dots)$$

## 26 Simulazioni Computazionali

Simulano il sistema macroscopico come un insieme di  $N$  particelle interagenti,  $N \sim 10^3 - 10^6$ , calcolandone accuratamente il comportamento. Nel limite in cui questo campione rappresenta bene il sistema reale, ne forniscono una descrizione (numerica) accurata.

### 26.1 Dinamica Molecolare

Si basa sulla generazione di traiettorie classiche di un insieme di  $N$  particelle. Simula quindi la dinamica molecolare dettagliata di un sistema reale. Le proprietà macroscopiche vengono definite come medie temporali delle grandezze microscopiche, come dall' assunto base della meccanica statistica.

$$\bar{A} = \frac{1}{T} \int_t^{t+T} A(\tau) d\tau$$

Chiariamo meglio.

Consideriamo  $N$  particelle con coordinate  $r_i = (x_i, y_i, z_i)$  soggette alle forze derivanti da un potenziale  $U = U(r_1, \dots, r_N)$  che si suppone assegnato (contiene l'informazione microscopica sulle forze intermolecolari). Così l'energia del sistema  $E$ , che si conserva nel tempo, e'

$$E = H(p_i, r_i) = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + U(r_1, \dots, r_N)$$

$$p_i = m_i v_i = m_i \dot{r}_i \quad \dot{r}_i = \frac{dr_i}{dt}$$

Le traiettorie  $r_i(t)$  delle particelle sono determinate dalle equazioni di Newton

$$F = ma \quad m_i \ddot{r}_i = F_i = -\nabla_i U$$

o piu' in dettaglio

$$m_i \frac{d^2 x_i}{dt^2} = -\frac{\partial}{\partial x_i} U(x_1, y_1, z_1, \dots, x_i, \dots)$$

e dalle condizioni iniziali, cioe' posizioni e velocita' di tutte le particelle all'istante  $t = 0$

$$\{r_i(0), \dot{r}_i(0)\}$$



Figure 101: discretizzazione dell' evoluzione temporale in  $MD$

L'integrazione viene fatta per passi discreti, cioè discretizzando la variabile  $t$ :  $t_k = k\tau$ ,  $k = 1, n$  (figura 101), dove  $\tau$  è il passo di integrazione.

Le derivate si approssimano come differenze finite, ad esempio, sviluppando in serie di Taylor

$$f(x+h) = f(x) + hf'(x) + \frac{h^2}{2}f''(x) + \frac{h^3}{3!}f'''(x) + \dots$$

$$f(x-h) = f(x) - hf'(x) + \frac{h^2}{2}f''(x) - \frac{h^3}{3!}f'''(x) + \dots$$

Dalla prima si può ricavare un'approssimazione (differenza in avanti) per  $f'(x)$

$$\frac{f(x+h) - f(x)}{h} = f'(x) + o(h)$$

Un'approssimazione più accurata (differenze centrali) si può ottenere sottraendo la seconda dalla prima

$$f(x+h) - f(x-h) = 2hf'(x) + \frac{h^3}{3}f'''(x)$$

$$\frac{f(x+h) - f(x-h)}{2h} = f'(x) + o(h^2)$$

e così per la derivata seconda, sommando

$$\frac{f(x+h) - 2f(x) + f(x-h)}{h^2} = f''(x) + o(h^2)$$

Nota: le differenze centrali sono più accurate di quelle in avanti o all'indietro, l'errore è del primo ordine in  $h$  nel primo caso, del secondo ordine nel secondo. È intuitivamente evidente: la  $f'(x)$  rappresenta la tangente in  $x$  alla curva  $f(x)$  (figura 102)

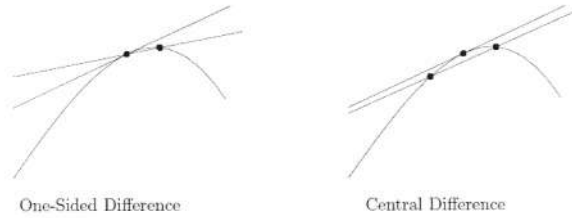


Figure 102: Approssimazione della derivata con differenze finite in avanti e centrali

Consideriamo per semplicità una sola particella. Quindi se  $r_k = r(t_k)$ , e'

$$\ddot{r}_k = \frac{r_{k+1} - 2r_k + r_{k-1}}{\tau^2}$$

e sostituendo

$$m\ddot{r}_k = -\nabla_k U(r_k)$$

si ottiene

$$r_{k+1} = 2r_k - r_{k-1} - \frac{\tau^2}{m} \nabla_k U(r_k)$$

che noti due punti  $r_{k-1}, r_k$ , e il valore della forza in  $r_k$ ,  $-\nabla U(r_k)$ , ci permette di calcolare il punto successivo  $r_{k+1}$ . Assieme alle condizioni iniziali

$$r_0, v_0 = \dot{r}_0, \quad \dot{r}_0 = \frac{r_1 - r_0}{\tau}, \quad r_1 = r_0 + \tau v_0$$

che determinano  $(r_0, r_1)$  questo ci permette di propagare indefinitamente la traiettoria.

Otteniamo quindi un insieme

$$\{r_k, v_k\}_{k=1, \dots, n}$$

da cui possiamo calcolare le medie

$$\bar{A} = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n A(r_k, v_k)$$

Note:



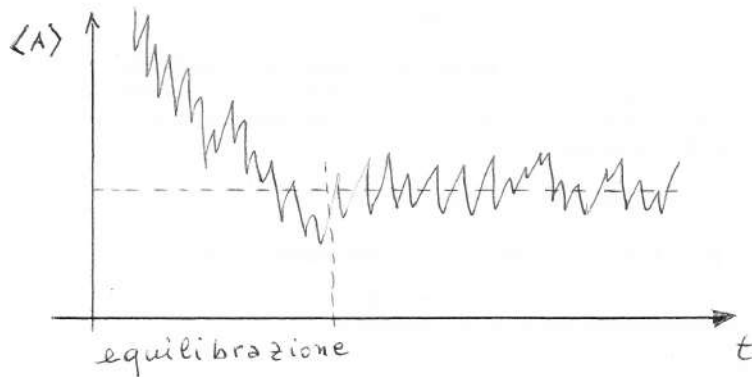


Figure 103: Andamento temporale di una variabile dinamica  $\langle A \rangle$  in *MD*

1. L'esperienza ha dimostrato che non e' utile utilizzare algoritmi d'integrazione molto sofisticati, piu' accurati ma piu' costosi dal punto di vista computazionale. Questo perche' le medie sono insensibili alle traiettorie precise. Inoltre il moto dei sistemi a  $N$  particelle e' generalmente caotico, cioe' condizini iniziali molto vicine (ovvero piccoli errori numerici) portano a traiettorie che divergono senza limiti all'aumentare del tempo. Lo scopo delle traiettorie e' di esplorare tutto lo spazio degli stati accessibili (spazio delle fasi) con la corretta distribuzione di probabilita'.
2. Parimenti sono irrilevanti le condizioni iniziali  $r_i(0), v_i(0)$ . Si puo' partire da una distribuzione regolare o casuale (ma  $V = \sum_i v_i = 0$ , altrimenti si avrebbe un momento macroscopico non nullo). Queste condizioni corrisponderanno in generale a un sistema molto fuori dall'equilibrio. Normalmente questo non ha importanza perche' il sistema reale ha un veloce rilassamento alla condizione di equilibrio termodinamico che si riflette anche nel sistema simulato. Questo implica che occorre aspettare un tempo  $t_k$  maggiore del tempo di rilassamento affiche' il sistema si porti all'equilibrio (equilibrazione del sistema) e cominciare la sequenza utile per l'effettuazione delle medie statistiche dal valore  $k+1$ .
3. Per dare un'ordine di grandezza, tipicamente si usano intervalli  $10^{-15}s = 1fs$ , che e' un tempo piccolo rispetto a quelli tipici dei moti molecolari,

$\rho k_B T$	P
1	$1.03 \pm 0.04$
2	$1.99 \pm 0.03$
3	$2.98 \pm 0.05$
4	$4.04 \pm 0.03$
5	$5.01 \pm 0.04$

Figure 104: Equazione del gas perfetto dalla simulazione computazionale

e si copre un intervallo  $10^{-10} - 10^{-8}$  s, quindi da  $10^5$  a  $10^7$  passi. I valori  $A(r_k, p_k)$  oscillano molto da un punto all'altro, ma se si effettuano medie su sottointervalli, le oscillazioni si smorzano e si osservera' un comportamento del tipo in figura 103 dove, come si vede, si ha un decadimento nel tempo di  $\bar{A}$ , dovuto al rilassamento del sistema verso l'equilibrio, e poi delle fluttuazioni attorno al valore di equilibrio. Quindi i valori calcolati saranno sempre affetti da un errore statistico, peraltro quantificabile con precisione, e se ne puo' calcolare la varianza. Ricordiamo che l'ampiezza delle fluttuazioni e' determinata da

$$\frac{\Delta A}{A} \simeq \frac{1}{\sqrt{N}}$$

dove  $N$  e' il numero delle particelle. Quindi mentre sono trascurabili nel sistema macroscopico, sono in genere rilevanti per il sistema simulato, che per quanto grande sia  $N$ , e' in pratica sempre molto piu' piccolo rispetto a  $N_A$ . Per questo un limite della simulazione computazionale e' che non si possono ottenere rappresentazioni analitiche del comportamento del sistema, ma solo tabelle numeriche (che possono al limite venir interpolate a posteriori con una funzione analitica). Inoltre tutti i valori calcolati sono affetti da un errore statistico. Così' ad esempio, per la dipendenza della pressione dalla densita' (equazione di stato)

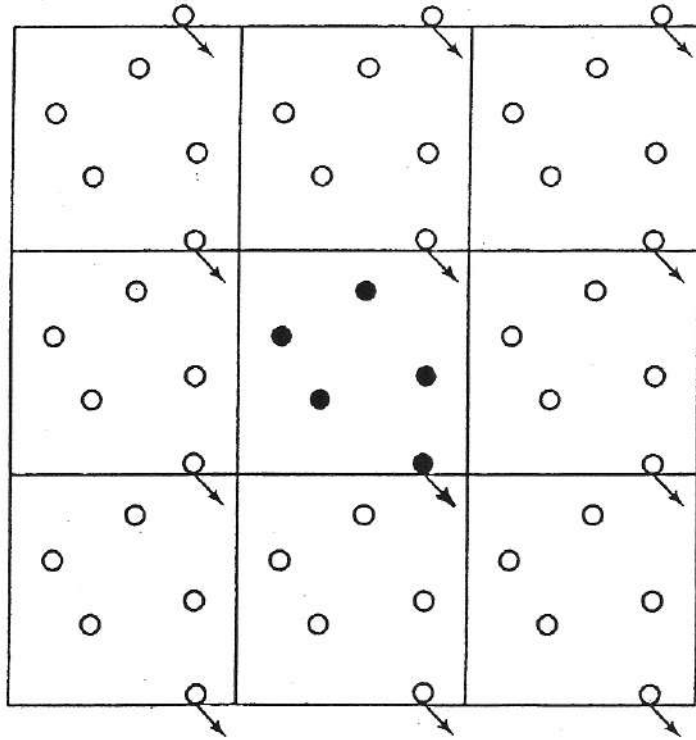


Figure 105: Condizioni peridiche al contorno

per un gas perfetto, dalla simulazione si otterra' una tabella come in figura 104

Il numero di particelle correntemente adoperato e' in genere dell'ordine  $N = 10^3 - 10^6$ , anche se sono stati simulati sistemi fino a  $10^9$  particelle. Naturalmente aumentare  $N$  migliora l'accuratezza statistica dei risultati, ma aumenta il costo computazionale e quindi diminuisce il tempo totale per cui e' possibile seguire l'evoluzione del sistema. La maggior parte del costo computazionale va speso nel calcolo, ad ogni passo  $k$ , delle forze  $F_i(k)$  agenti su ciascuna particella. Per potenziali d'interazione molto semplici, ad esempio dipendenti solo dalla distanza (esempio  $Ar - Ar$ ) il costo e' modesto, ma puo' aumentare fortemente se il potenziale dipende anche dall'orientazione ( $H_2O - H_2O$ ), sono

presenti gradi di liberta' conformazionali, ci sono componenti non additive (contributi a piu' particelle) eccetera. In ogni simulazione computazionale il numero di particelle e' un compromesso tra le due richieste contrapposte di accuratezza della simulazione e di un tempo di simulazione sufficientemente lungo. I dati del primo calcolo di sfere rigide (tabella 7.1) furono ottenuti dalla MD su un sistema di solo 108 sfere, in simulazioni di  $10^5$  collisioni per ogni densita'.

4. Se consideriamo un fluido denso racchiuso in un volume  $V$ , per semplicita' un cubo di lato  $L$  e  $\sigma$  e' il diametro molecolare, e diciamo  $n = L/\sigma$ , avremo circa  $6n^2$  molecole sul bordo e  $n^3$  molecole totali, per cui la frazione di molecole sul bordo rispetto al totale e' dell'ordine di

$$f = \frac{6}{n} = \frac{6}{N^{1/3}}$$

Per  $N \sim N_A$  e'  $f \sim 10^{-8}$ , ma per  $N = 1000$  e'  $f \sim 0.6$ .

Quindi mentre per il sistema reale gli effetti superficiali sulle propieta' di volume sono trascurabili, questi sono molto importanti per il sistema piccolo simulabile praticamente, e rovinerebbero completamente la simulazione. Per ovviare a questo problema si adoperano condizioni periodiche al contorno, cioe' attorno alla cella di simulazione si costruiscono repliche esatte della stessa cella, con molecole replicate nelle identiche posizioni relative, e con identiche velocita' (vedi figura.m4).

Questo non implica un aumento del numero di particelle da simulare. le molecole di cui si seguono le traiettorie sono solo quelle nella cella originaria. Pero'

- se una particella al tempo  $t_k$  esce dalla cella, rientra dalla parte opposta (la sua "copia" nella cella precedente entra nella cella di simulazione). In pratica se

$$x_i(k) > \frac{L}{2} \Rightarrow x_i(k) = x_i(k) - L$$

e analogamente dall'altra parte

- Sia  $R_c$  il raggio di interazione delle forze che supponiamo a corto raggio (il caso di forze a lungo raggio richiede un trattamento diverso). Sara' sempre  $L > R_c$ . Allora se una particella si trova

vicino al centro della scatola, le particelle entro la sua "sfera d'interazione" di raggio  $R_c$ , giacciono tutte internamente alla scatola. Se invece si trova vicino al bordo, la sua sfera d'interazione conterra' anche le copie delle molecole nelle celle adiacenti.

In questo modo tutti gli effetti di bordo sono eliminati. Tuttavia il sistema, di fatto infinito, presenta pero' una periodicita' pari alla dimensione della cella, che e' artificiale. Questo non avra' conseguenze se i fenomeni che interessano non dipendono da correlazioni a lungo raggio delle particelle, cioe' tra particelle piu' distanti della dimensione della cella. Ad esempio la  $g(r)$ , calcolata a partire da una particella vicino al centro della cella, sara' realistica fino a  $r \simeq L/2$ . In generale le proprieta' termodinamiche di volume non saranno influenzate sensibilmente. Viceversa ad esempio per la propagazione di onde acustiche, o proprieta' a lungo raggio. E' difficile predire a priori l'influenza delle dimensioni della simulazione, questa puo' essere verificata empiricamente, verificando l'invarianza dei valori calcolati per le grandezze d'interesse al variare di  $L$ .

La simulazione MD che abbiamo descritto si applica a un insieme microcanonico  $(N, V, E)$ , infatti queste sono le variabili che controlliamo,  $N$  e  $V$  in modo ovvio,  $E = H(p_i, r_i)$  e' determinata dalle condizioni iniziali. Poiche' il sistema e' conservativo (le forze derivano da un potenziale)  $E$  si conserva nel tempo, e la sua costanza (ad ogni passo  $k$  si calcola  $E_k = H(p_i(k), r_i(k))$ ) e' importante per la validita' dell'approccio. Per questo e' importante che l'algoritmo di integrazione conservi accuratamente  $E$  ed eventualmente si puo' riaggiustare periodicamente, ad esempio riscaldando tutte le velocita'.

### 26.1.1 Calcolo delle grandezze termodinamiche

Vediamo le variabili derivate:

- Temperatura.

$T$  e' definita semplicemente dall'energia cinetica media

$$\bar{K} = \frac{3}{2}kT \quad \Rightarrow \quad \bar{T} = \frac{2}{3k}\bar{K}$$

Ricordiamo che nel sistema microcanonico  $E$  e' definita precisamente,  $T = T(E, V, N)$  come media statistica (nel sistema macroscopico le

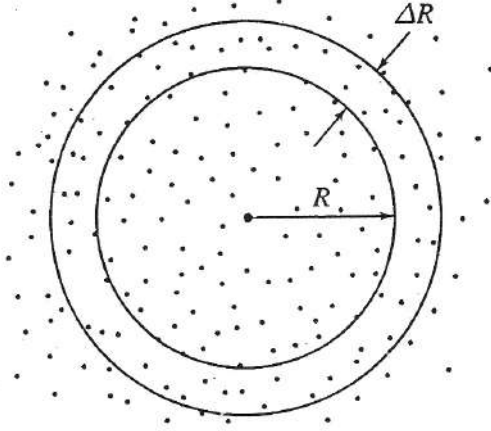


Figure 106: Calcolo della  $g(r)$

fluttuazioni di  $T$  sono trascurabili, nel sistema piccolo di simulazione possono essere consistenti). Volendo simulare il sistema ad una data  $T_0$ , di fatto si sceglieranno le velocità iniziali di modo che sia  $K = 3/2kT_0$ . Ricordiamo ancora, che mentre per il gas ideale è  $E = K$ , nel caso del fluido interagente  $E$  sarà molto diverso da  $K$ , per la presenza del contributo di energia potenziale,  $E = K + V$ , una gran parte dell'energia è potenziale,  $K$  e  $V$  fluttuano separatamente, solo la loro somma si conserva.

- Distribuzione radiale  $g(r)$ .

Questa si ottiene semplicemente contando il numero di molecole in ogni corona sferica attorno a una molecola campione (vedi figura 106).

Il numero di molecole comprese in un intervallo di ampiezza  $\Delta R$  attorno ad  $R$  è per definizione di  $g$ :

$$\Delta N(R, \Delta R) = \int_{R-\Delta R/2}^{R+\Delta R/2} \rho g(r) 4\pi r^2 dr \simeq 4\pi R^2 \Delta R g(R)$$

Quindi

$$g(R) = \frac{\Delta N(R, \Delta R)}{4\pi \rho R^2 \Delta R}$$

$N(R, \Delta R)$  si conta direttamente sulla configurazione  $\{r_k\}$  e al solito si fa una media sulle diverse molecole prese come centro, e su diverse configurazioni.

- Pressione

E'

$$P = P(E, N/V) = P(E, \rho) = P(T, \rho) \quad T = \bar{T}$$

che fornisce quindi l'equazione di stato del sistema. Se il sistema fosse effettivamente contenuto in una scatola, si potrebbe valutare la pressione dalla quantita' di moto trasferita alle pareti dagli urti molecolari, come si fa nella teoria cinetica dei gas. Poiche' come si e' visto le pareti della cella sono fittizie si deve procedere in altro modo. Un modo conveniente e' adoperare il teorema del viriale della meccanica classica. Questo afferma che

$$\bar{K} = -\frac{1}{2} \sum_i \overline{r_i \cdot F_i}$$

cioe' che la media temporale dell'energia cinetica totale e' uguale alla media dei prodotti scalari  $r_i \cdot F_i$  sommata su tutte le particelle (per un sistema di particelle confinato in un volume finito, vedi Dimostrazione 1).  $F_i$  e' la forza totale agente sulla particella  $i$ , compresa quella esercitata dalla parete del recipiente, quindi

$$F_i = F_i(\text{wall}) + F_i(\text{internal})$$

Ora in assenza di interazioni tra le particelle  $F_i = F_i(\text{wall})$ , e abbiamo un gas ideale, per il quale e'  $PV = NkT$ , e ricordando che in ogni caso  $K = 3/2NkT$  si ottiene, per il gas ideale

$$\bar{K} = -\frac{1}{2} \sum_i \overline{r_i \cdot F_i} = \frac{3}{2}NkT = \frac{3}{2}PV$$

Da qui

$$-\frac{1}{2} \sum_i \overline{r_i \cdot F_i(\text{wall})} = \frac{3}{2}PV$$

che assumiamo valga anche per il sistema interagente, come si puo' anche dimostrare esplicitamente (Dimostrazione 2).

Abbiamo quindi per il sistema interagente

$$\frac{3}{2}NkT = \frac{3}{2}PV - \frac{1}{2} \sum_i \overline{r_i \cdot F_i(\text{internal})}$$

ovvero

$$P = \rho(kT + \frac{1}{3N} \sum_i \overline{r_i \cdot F_i(\text{internal})})$$

Di nuovo l'ultimo contributo puo' essere valutato per ogni configurazione del sistema, e il valor medio fornira' il valore della pressione (che al solito avra' fluttuazioni) dall'equazione vista. Ancora, se il potenziale e' additivo a due particelle

$$U(1, \dots, N) = \sum_{i < j=1}^N u(r_{ij})$$

la somma sulle forze interne si puo' esprimere come (Dimostrazione 3)

$$\sum_i \overline{r_i \cdot F_i} = -\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} r_{ij} u'(r_{ij})$$

Nota: ci sono  $\frac{N(N-1)}{2}$  coppie di molecole, ma in pratica e' sufficiente contare solo il numero di esse, molto piu' piccolo e dipendente solo da  $\rho$ , per cui  $r_{ij} < R_c$ , raggio di azione delle forze intermolecolari. Quindi il numero di interazioni da calcolare e'  $O(N)$ , cioe' scala linearmente con  $N$ .

Ripetendo la simulazione per un insieme di densita'  $\rho$  e di energie  $E$  si ottiene cosi' l'equazione di stato  $P = P(\rho, T)$ .

Possiamo riesprimere questo risultato usando la  $g(r)$ , trattando il fluido come un continuo. Fissato  $i$  e'

$$\sum_j r_{ij} u'(r_{ij}) = \int r u'(r) \rho g(r) 4\pi r^2 dr = 4\pi \rho \int r^3 u'(r) g(r) dr$$

e la somma su  $i$  fornisce  $N$  termini uguali. In definitiva e'

$$P = \rho[kT - \frac{2\pi}{3} \rho \int_0^\infty r^3 u'(r) g(r) dr]$$



che e' l'espressione generale della pressione in termini della  $g(r)$ , se il potenziale ha solo interazioni a due particelle, e che e' spesso chiamato il teorema del viriale in MS (vedi par. 18.3). Possiamo ritrovare da qui l'espressione gia' ottenuta per altra via per il secondo coefficiente del viriale, inserendo l'approssimazione di ordine zero per  $g(r)$

$$g(r) = e^{-\frac{u(r)}{kT}}$$

e integrando per parti. Al solito, scrivendo

$$u'(r)e^{-\frac{u(r)}{kT}} = -kT \frac{d}{dr} (e^{-\frac{u(r)}{kT}} - 1)$$

e'

$$-\frac{2\pi}{3} \int_0^\infty r^3 u'(r) e^{-\frac{u(r)}{kT}} dr = \left[ \frac{2\pi kT}{3} r^3 (e^{-\frac{u(r)}{kT}} - 1) \right]_0^\infty -$$

$$-\frac{2\pi kT}{3} 3 \int (e^{-\frac{u(r)}{kT}} - 1) r^2 dr \Rightarrow B_2 = 2\pi \int (1 - e^{-\frac{u(r)}{kT}}) r^2 dr$$

come gia' visto.

Nota: nel caso di  $u(r)$  singolari, come ad esempio per il potenziale hard sphere,  $u'(r)$  e' mal definito, ma la funzione

$$y(r) = g(r)e^{-\frac{u(r)}{kT}}$$

e' dolce. Se  $u(r) \rightarrow \infty$   $g(r) \rightarrow 0$  e il prodotto resta finito. Allora

$$y(r) \frac{d}{dr} e^{-\frac{u(r)}{kT}} = g(r) e^{-\frac{u(r)}{kT}} \left( -\frac{u'}{kT} \right) e^{-\frac{u(r)}{kT}} = -\frac{u'}{kT} g(r)$$

$$-\int_0^\infty r^3 u'(r) g(r) dr = \frac{1}{kT} \int_0^\infty r^3 y(r) d e^{-\frac{u(r)}{kT}}$$

ora, per hard sphere

$$u(r) = \begin{cases} \infty & r > \sigma & e^{-\frac{u(r)}{kT}} = 0 \\ 0 & r > \sigma & e^{-\frac{u(r)}{kT}} = 1 \end{cases}$$

cioè  $e^{-\frac{u(r)}{kT}}$  è la funzione a gradino  $\theta(r - \sigma)$  (di Heaviside), la cui derivata è la  $\delta$  di Dirac (come si verifica immediatamente integrando per parti)

$$\frac{d}{dr} e^{-\frac{u(r)}{kT}} = \delta(r - \sigma)$$

$$\int_0^\infty r^3 y(r) d e^{-\frac{u(r)}{kT}} = \int_0^\infty r^3 y(r) \delta(r - \sigma) dr = \sigma^3 y(\sigma) = \sigma^3 y(\sigma^+) = \sigma^3 y(\sigma^-)$$

per la continuità di  $y(r)$ . Per

$$r = \sigma^+ \quad e^{-\frac{u(r)}{kT}} = 1 \quad \Rightarrow \quad y(\sigma^+) = g(\sigma^+)$$

che si estrapola dalla simulazione per  $g(r)$ .

Così per il liquido *h.s.*

$$P = \rho kT \left(1 + \frac{2\pi}{3} \rho \sigma^3 g(\sigma^+)\right) = T h(\rho)$$

che si può calcolare dalla  $g(r)$  riportata in tabella. Otteniamo così un'espressione esplicita per  $h(\rho)$  dalla simulazione computazionale per il liquido *h.s.* ad ogni densità. Ad esempio per  $V = 1.70$  e'

$$g(\sigma^+) \equiv g(1) = 4.36$$

(tabella.11), e a  $V = 1.70$  corrisponde  $\rho = \sqrt{2}/(V\sigma^3)$ , da cui  $2\pi/3 \sqrt{2}/V = 7.6$ , e si ottiene  $P_{hs} = 8.6 \rho kT$ .

### 26.1.2 Dimostrazioni

- Teorema del viriale

Definiamo viriale del sistema la grandezza

$$G = \sum_{i=1}^N r_i \cdot p_i$$

Se il moto è confinato a una regione  $R$  finita, tutti gli  $r_i \in R$  sono finiti, e così pure i momenti  $p_i$  (l'energia è finita). Ne segue che anche

$G$  e' limitato, da cui segue che la media temporale della sua derivata e' zero

$$\left\langle \frac{dG}{dt} \right\rangle = 0$$

Infatti

$$\left\langle \frac{dG}{dt} \right\rangle = \frac{1}{T} \int_0^T \frac{dG}{dt} dt = \frac{G(T) - G(0)}{T} \rightarrow 0 \quad \text{per } T \rightarrow \infty$$

Ora

$$\frac{dG}{dt} = \sum_i \dot{r}_i \cdot p_i + \sum_i r_i \cdot \dot{p}_i = \sum_i m_i v_i^2 + \sum_i r_i \cdot F_i$$

e

$$\frac{dG}{dt} = 0 = 2\bar{K} + \overline{\sum_i r_i \cdot F_i}$$

da cui

$$\bar{K} = -\frac{1}{2} \overline{\sum_i r_i \cdot F_i}$$

- Formula per la pressione

La pressione  $P$  che le particelle esercitano sulle pareti e' uniforme su tutta la parete. La media temporale della forza esercitata su un elemento di superficie  $d\bar{\sigma}$  e'

$$dF = P d\sigma$$

perpendicolare all'elemento di area  $d\bar{\sigma}$ . Questa e' l'opposto della forza  $dF(\text{wall})$  che le pareti esercitano sulle particelle

$$dF(\text{wall}) = -NP d\sigma$$

da cui

$$\sum_i \overline{r_i \cdot dF_i} = -NP r \cdot d\sigma$$

$$\sum_i \overline{r_i \cdot F_i} = -NP \int_S r \cdot n d\sigma = -NP \int_V \nabla \cdot r dV = -3NPV$$

ricordando il teorema della divergenza (il flusso di un vettore attraverso una superficie chiusa e' uguale all'integrale della divergenza del vettore sul volume racchiuso), e  $\nabla \cdot r = 3$  come si verifica immediatamente.

- Dimostrazione 3 (seconda formula per la pressione)

Sia  $F_{ij}$  la forza che la particella  $j$  esercita sulla particella  $i$  (figura nn).  
E'

$$F_{ij} = -\nabla_i u(r_{ij}) = -u'(r_{ij})\nabla_i r_{ij}$$

Ora

$$\frac{\partial}{\partial x_i} r_{ij} = \frac{\partial}{\partial x_i} \sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2} = \frac{1}{2\sqrt{\dots}} \cdot 2(x_i - x_j)$$

e quindi

$$\nabla_i r_{ij} = \frac{\bar{r}_i - \bar{r}_j}{r_{ij}} \quad \text{e} \quad \bar{F}_{ij} = u'(r_{ij}) \frac{\bar{r}_j - \bar{r}_i}{r_{ij}}$$

$$\bar{r}_i \cdot \bar{F}_{ij} = u'(r_{ij}) \bar{r}_i \cdot \frac{\bar{r}_j - \bar{r}_i}{r_{ij}}$$

Allora

$$\sum_i \bar{r}_i \cdot \bar{F}_i(\text{internal}) = \sum_i \sum_{j \neq i} \bar{r}_i \cdot F_{ij} = \sum_j \sum_{i \neq j} \bar{r}_j \cdot F_{ji} =$$

$$\frac{1}{2} \sum_{ij, j \neq i} (\bar{r}_i \cdot F_{ij} + \bar{r}_j \cdot F_{ji})$$

ma

$$\bar{r}_i \cdot F_{ij} + \bar{r}_j \cdot F_{ji} = \frac{u'(r_{ij})}{r_{ij}} [\bar{r}_i \cdot (\bar{r}_j - \bar{r}_i) + \bar{r}_j \cdot (\bar{r}_i - \bar{r}_j)] =$$

$$= 2\bar{r}_i \cdot \bar{r}_j - \bar{r}_i \cdot \bar{r}_i - \bar{r}_j \cdot \bar{r}_j = -|\bar{r}_i - \bar{r}_j|^2 = -r_{ij}^2$$

da cui

$$\sum_i \bar{r}_i \cdot \bar{F}_i = -\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} r_{ij} u'(r_{ij})$$

## 26.2 Metodo Montecarlo

L'idea base e' di generare configurazioni del sistema con probabilita' proporzionale al fattore di Boltzmann. Si adopera quindi un algoritmo probabilistico, da cui il nome. Nella sua forma piu' semplice simula un sistema  $(T, V, N)$ , quindi canonico, anziche'  $(E, V, N)$  come in MD. Valgono le stesse considerazioni e limitazioni sul numero di particelle che si possono simulare,

la forma del potenziale, e le condizioni periodiche al contorno. Assumiamo per semplicita' che l'hamiltoniana sia somma di energia cinetica classica e di un potenziale funzione solo delle coordinate delle particelle,

$$H(p, r) = K + U \quad U = U(r_1, \dots, r_N)$$

ma non c'e' alcuna limitazione, ad esempio  $H$  puo' dipendere anche da gradi di liberta' rotazionali, o interni, o anche non classici, spin, etc. per i quali non ci sia una dinamica naturale classica, purché sia una semplice funzione delle relative variabili. In generale, se e'  $E = H(\xi_1, \dots, \xi_N)$ , funzione delle variabili  $\{\xi_1, \dots, \xi_N\}$  che definiscono la configurazione (gli stati) del sistema, la funzione di partizione si puo' esprimere come integrale (o somma discreta) su tali variabili

$$Z = \int e^{-\beta H(\xi_1, \dots, \xi_N)} d\xi_1, \dots, d\xi_N$$

e si puo' applicare il metodo MC.

Come si e' visto le variabili macroscopiche si possono ottenere come medie sulla distribuzione di Boltzmann classica

$$A(\bar{r}) = \frac{\int A(r) e^{-\beta U(r)} dr}{\int e^{-\beta U(r)} dr}$$

Così ad esempio il contributo del potenziale all'energia,  $E_{int}$ , la pressione, la  $g(r)$ , etc. Il problema si riduce alla valutazione degli integrali configurazionali, che non possono essere affrontati con metodi di integrazione classici, per via della dimensionalita' enorme (ad esempio  $3N$ , per  $N$  particelle classiche). Infatti l'integrazione in una dimensione si effettua in modo efficiente suddividendo l'intervallo di integrazione in sottointervalli sufficientemente piccoli su cui l'integrando possa essere accuratamente approssimato con un polinomio di ordine basso, e l'integrale e' la somma dei relativi contributi. Se il numero di intervallini in una dimensione e'  $m$ , in  $N$  variabili questo genera pero'  $m^N$  domini di integrazione, un numero assolutamente intrattabile. Non solo, ma per via del fattore di Boltzmann  $e^{-\beta U}$ , la quasi totalita' dei contributi sara' praticamente zero. Ad esempio, per molecole alla densita' di un liquido, la maggior parte dei punti corrispondera' a configurazioni in cui due o piu' molecole si sovrappongono, con fattore di Boltzmann trascurabile. Quindi il contributo all'integrale viene tutto da minuscole regioni dello spazio configurazionale totale  $V^N$ . L'unico modo praticabile per valutare l'integrale e' concentrare gli sforzi in queste regioni dove l'integrando

e' significativo, cioe' dove  $e^{-\beta U}$  e' grande. Invece di pensare a  $F(r)e^{-\beta U}$  e  $e^{-\beta U}$  come gli integrandi, valutati su punti distribuiti uniformemente, possiamo pensarli come  $F(r)$  e 1, su punti scelti con probabilita', o frequenza, pari a  $e^{-\beta U}$ . Le due strade sono equivalenti in linea di principio, ma solo la seconda ha una possibilita' di successo.

Se le  $n$  configurazioni  $\{r_\mu\}$  sono generate con probabilita' uguale al peso di Boltzmann  $e^{-\beta U(r_\mu)}$  avremo quindi

$$\overline{A(r)} = \frac{\int A(r)e^{-\beta U(r)} dr}{\int e^{-\beta U(r)} dr} \simeq \frac{\sum_\mu A(r_\mu)}{\sum_\mu 1} = \frac{1}{n} \sum_\mu A(r_\mu)$$

Questo approccio e' detto Importance Sampling. Poiche' gli  $\{r_\mu\}$  sono scelti coi pesi di Boltzmann  $e^{-\beta U(r_\mu)}$ ,  $\bar{A}$  e' la media di Boltzmann sullo spazio configurazionale. In ogni caso  $n$  deve essere sufficientemente grande (l'errore cala come  $n^{-1/2}$ , ad esempio  $n = 10^6$ , ed il costo aumenta con  $N$ , quindi valgono essenzialmente le stesse limitazioni che in MD, come gia' ricordato.

Vi sono molti algoritmi per la generazione di una catena di configurazioni  $\{r_\mu\}$  distribuite con frequenza proporzionale a  $e^{-\beta U(r_\mu)}$ . Uno dei piu' adoperati e' il primo proposto, detto algoritmo di Metropolis. Questo si compone dei seguenti passi

1. Si sceglie una configurazione iniziale  $r_0$  a caso, purché a bassa energia. Puo' anche essere ordinata, ad esempio disponendo le particelle su un reticolo regolare, come quello relativo al cristallo.
2. Si genera una catena di configurazioni del sistema

$$\{r_0, r_1, \dots, r_\mu, \dots, r_n\}$$

attraverso una successione di passi discreti. Ad ogni passo, una nuova configurazione e' generata a partire da quella precedente. Al passo  $k$ , data la configurazione  $r_k$  del sistema, si muove a caso una particella, generando la configurazione  $r_{new}$ . Allora, detti

$$U(r_k) = U_{old} \quad U(r_{new}) = U_{new}$$

3. Se  $U_{new} \leq U_{old}$ , la mossa e' accettata. La configurazione  $r_{new}$  diventa la nuova configurazione di riferimento  $r_{k+1}$  e si passa al passo successivo.
4. Se  $U_{new} > U_{old}$  si genera un numero casuale  $s \in [0, 1]$ .

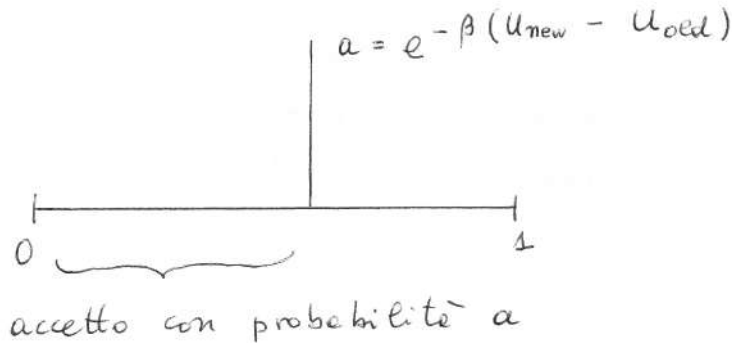


Figure 107: Probabilita' di accettazione della mossa Montecarlo

5. Se

$$s \leq e^{-\beta(U_{new} - U_{old})}$$

la mossa e' accettata,  $r_{k+1} = r_{new}$

6. altrimenti la configurazione  $r_{new}$  viene scartata e si genera una nuova configurazione a partire da  $r_k$ .

7. Questo significa che la nuova configurazione generata,  $r_{new}$ , viene accettata con probabilita'  $e^{-\beta(U_{new} - U_{old})}$ . Infatti, consideriamo un numero  $a \in [0, 1]$ , e generiamo un numero  $s$  a caso con probabilita' distribuita uniformemente sull'intervallo  $[0, 1]$ . Allora sara'  $s \leq a$  con probabilita' pari ad  $a$ , e  $s > a$  con probabilita'  $1 - a$  (figura 107). Quindi la mossa (nuova configurazione generata  $r_{new}$ ) e' accettata con probabilita'  $a = e^{-\beta(U_{new} - U_{old})}$ . Osserviamo che se  $U_{new} < U_{old}$  allora  $e^{-\beta(U_{new} - U_{old})} > 1$  e la mossa e' accettata con probabilita' 1.

Il caso delle sfere rigide e' particolarmente semplice, perche' in tal caso  $U(r_\mu) = 0$  (sfere non sovrapposte, mossa sempre accettata) oppure  $U(r_\mu) = \infty$ , (sfere non sovrapposte, mossa sempre respinta)

In pratica il metodo funziona al meglio con un tasso di accettazione vicino al 50%. Se il tasso di accettazione e' troppo basso, significa che il passo con cui si generano le nuove configurazioni e' in media troppo grande, e se ne sprecano molte. Viceversa se il tasso di accettazione e' troppo grande significa che il passo e' troppo piccolo, il sistema si sposta

lentamente dalla configurazione iniziale e occorrono molte piu' mosse per equilibrare il sistema e poi campionare in modo sufficientemente accurato lo spazio configurazionale. In ogni caso le prime configurazioni (tipicamente un 10%) corrispondono all'equilibratura del sistema e vanno scartate per l'effettuazione delle medie.

Osserviamo che ad ogni passo la nuova configurazione dipende (viene generata) esclusivamente da quella al passo corrente, ma non da quelle relative ai passi precedenti, non ha alcuna memoria della storia passata. Una catena di questo tipo si dice catena di Markov, ed e' caratterizzata dal fatto che la probabilita' di transizione tra due configurazioni (elementi della catena) dipende solo dagli elementi stessi, non dagli altri elementi della catena. Una catena cosi' generata assicura che le probabilita' con cui vengono generati i suoi elementi sono proprio uguali (nel limite  $n \rightarrow \infty$ ) ai fattori di Boltzmann. Possiamo rendercene conto nel modo seguente. Supponiamo la catena lunghissima, ma finita, e supponiamo di attraversare la catena un gran numero di volte, ad ogni passo effettuando una transizione da una configurazione  $r_\mu$  a una configurazione  $r_\nu$  secondo l'algoritmo visto. Supponiamo

$$U(r_\mu) < U(r_\nu)$$

Allora la probabilita' di transizione da  $\mu$  a  $\nu$  e' data da

$$P_{\mu \rightarrow \nu} = e^{-\beta(U(r_\nu) - U(r_\mu))}$$

mentre quella da  $\nu$  a  $\mu$  e'

$$P_{\nu \rightarrow \mu} = 1$$

Dopo un gran numero di transizioni, si raggiunge una distribuzione di equilibrio, nel senso che i pesi  $n_\mu$  relativi alle varie configurazioni non variano piu' ( $n_\mu$  e' il numero di volte che e' generata la configurazione  $r_\mu$  sul numero totale).

Come nella teoria cinetica, l'equilibrio e' raggiunto quando la velocita' di transizione da  $\mu$  a  $\nu$  eguaglia la velocita' della transizione inversa. La velocita' di transizione e' data dal prodotto della probabilita' di transizione per il peso (il numero) di ciascuna configurazione, quando cioe'

$$n_\mu P_{\mu \rightarrow \nu} = n_\nu P_{\nu \rightarrow \mu}$$

cioe'

$$\frac{n_\nu}{n_\mu} = \frac{P_{\mu \rightarrow \nu}}{P_{\nu \rightarrow \mu}} = \frac{e^{-\beta U(r_\nu)}}{e^{-\beta U(r_\mu)}}$$



e quindi sono direttamente proporzionali ai rispettivi fattori di Boltzmann.

Partendo da una configurazione di riferimento  $r_0$  si genera così una catena di configurazioni, come in MD (ma qui non c'è un tempo fisico). Al solito dopo un certo numero di mosse iniziali si generano configurazioni di equilibrio tipiche del sistema, dunque con la corretta probabilità  $e^{-\beta U(r_k)}$  voluta, da cui si possono calcolare, come in MD, le quantità macroscopiche di interesse.

Nota: MD mostra la dinamica reale del sistema e quindi può descrivere anche fenomeni di non equilibrio e le relative proprietà. Viceversa MC può trattare problemi per cui non esiste una dinamica classica, ad es. un sistema di spin, e' estremamente semplice come implementazione e meno costoso, e si presta a estensioni per il caso quantistico.

Da ultimo osserviamo che ingrediente fondamentale di ogni simulazione e' l'hamiltoniana del sistema, e quindi, per un insieme di particelle, un'espressione esplicita e accurata della funzione potenziale (o come si dice, delle forze intermolecolari). Questo e' un problema grosso e importante. Osserviamo che questi potenziali possono venir ricavati da esperimenti, fittando all'indietro dati sperimentali sia macroscopici (es. coefficienti viriali), sia microscopici (esempio dati spettroscopici, geometrie di equilibrio, frequenze vibrazionali, o sezioni d'urto in esperimenti di scattering). Alternativamente possono venir calcolati, ormai spesso con buona accuratezza per sistemi piccoli, con i metodi della chimica quantistica. Va ancora ricordato però che i potenziali utili per la simulazione dei sistemi macroscopici possono essere diversi da quelli relativi ad una coppia di particelle (molecole) isolate, per l'effetto di polarizzazione del mezzo, che produce un potenziale di coppia efficace diverso (per tacere dei contributi a molti corpi). Tutti questi potenziali vengono poi parametrizzati con forme funzionali semplici, in modo che ne sia agevole il calcolo per moltissime configurazioni, come e' richiesto dalle simulazioni.

Citiamo solamente una possibilità che ha acquistato notevole importanza in tempi recenti, che e' il calcolo al volo delle forze intermolecolari attraverso un calcolo quantistico effettuato ad ogni nuova configurazione generata (ci muoviamo sulla superficie di Born-Oppenheimer). Questo elimina completamente il problema dei potenziali intermolecolari, aumentando molto però il costo della simulazione (e quindi riducendo la dimensione dei problemi trattabili), e comunque limitato dall'accuratezza del calcolo quantistico. Uno schema particolarmente efficiente per effettuare questo calcolo e' stato proposto da R. Car e M. Parrinello negli anni 70, allora ricercatori alla SISSA a Trieste, e il metodo prende il loro nome, o anche *Ab initio Molecular Dynamics*.

## 27 La Funzione di Partizione Grancanonica

Ricordiamo la definizione

$$\Xi = \sum_N e^{\beta N \mu} Z_N = \int e^{\beta N \mu} Z(N) dN$$

che si ottiene applicando la trasformazione di Laplace con  $e^{\beta N \mu}$  alla funzione canonica  $Z(T, V, N)$ , e ha l'effetto di scambiare le variabili coniugate  $(N, -\mu/T)$ . Quindi

$$\Xi = \Xi(T, V, \mu)$$

dipende dalle variabili indipendenti  $T, V, \mu$ .

Come già in  $Z$  e'  $E = \bar{E}(T, V, N)$  e fluttua, così in  $\Xi$  anche  $N = \bar{N}(T, V, \mu)$  e fluttua, assieme a  $\bar{E}(T, V, \mu)$ , ma le fluttuazioni sono macroscopicamente trascurabili. Quindi da un punto di vista termodinamico tutte le variabili sono perfettamente definite. Ricavando  $\bar{E}(T, V, \mu)$  o  $N = \bar{N}(T, V, \mu)$  da  $\Xi$  e invertendo le equazioni si può riesprimere  $\mu(T, V, N)$  o  $\mu(E, V, N)$  a seconda della convenienza. Quindi, come già osservato, tutte le funzioni di partizione contengono la stessa informazione, al pari delle funzioni termodinamiche  $S, E, H, A, G, \Omega$ , e l'uso di una o dell'altra e' solo questione di convenienza. Vedremo come la  $\Xi$  sia particolarmente conveniente in alcune situazioni.

Si e' vista la connessione con il potenziale termodinamico

$$-\Omega = PV = kT \log \Xi$$

e anche

$$P = \frac{kT}{V} \log \Xi \quad \Xi = e^{\frac{PV}{kT}}$$

Poiche'  $P$  e' intensiva, non può dipendere dal volume  $V$  ( $P(\lambda V) = P(V) \forall \lambda$ ) e quindi

$$P = P(T, \mu)$$

e  $\Xi$  deve essere automaticamente lineare in  $V$  per la consistenza della teoria. Sappiamo peraltro che questo e' vero, perche' ogni  $Z(T, V, N)$  e' lineare in  $V$ .

Ricordiamo le relazioni termodinamiche per  $\Omega = -PV$ . Da

$$d\Omega = -SdT - PdV - Nd\mu$$

e'

$$\left(\frac{\partial\Omega}{\partial T}\right)_{V\mu} = -S \quad \left(\frac{\partial\Omega}{\partial V}\right)_{T\mu} = -P \quad \left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\right)_{TV} = -N$$

da cui anche

$$\begin{aligned} \left(V\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\mu} &= S & \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\mu} &= s & s &= \frac{S}{V} \\ \left(V\frac{\partial P}{\partial\mu}\right)_{T} &= N & \left(\frac{\partial P}{\partial\mu}\right)_{T} &= \rho & \rho &= \frac{N}{V} \end{aligned}$$

e infine

$$\begin{aligned} E = TS - PV + \mu N & \quad e = \frac{E}{V} = Ts - P + \mu\rho \\ e = \mu\rho - \left(\frac{\partial P/T}{\partial 1/T}\right)_{\mu} & = -\left(\frac{\partial P/T}{\partial 1/T}\right)_{\mu/T} \end{aligned}$$

## 27.1 La Funzione di Partizione per il sistema non interagente (Gas Ideale)

Rivediamo la  $Z$  per il sistema non interagente. Per  $N$  particelle sia

$$H = h(1) + \dots + h(N) \quad h\varphi_i = \varepsilon_i\varphi_i$$

allora

$$H\Psi_I = E_I\Psi_I$$

dove

$$\Psi_I = \varphi_{i_1} \dots \varphi_{i_N} \quad E_I = \varepsilon_{i_1} + \dots + \varepsilon_{i_N}$$

e' un insieme completo di soluzioni per il problema a  $N$  particelle, e

$$Z_N = \sum_{i_1, \dots, i_N} e^{-\beta(\varepsilon_{i_1} + \dots + \varepsilon_{i_N})} = \sum_{i_1, \dots, i_N} e^{-\beta\varepsilon_{i_1}} \dots e^{-\beta\varepsilon_{i_N}}$$

Se gli indici  $i_1, \dots, i_N$  corrono indipendentemente si ottiene immediatamente per la  $Z_N$

$$Z_N = z^N \quad z = \sum_i e^{-\beta\varepsilon_i}$$

Come si e' visto questo risultato non e' corretto. Se le particelle sono identiche, in MQ le funzioni corrispondenti a una permutazione dei fattori

$$\varphi_{i_1} \dots \varphi_{i_N}$$

non corrispondono a stati quantistici differenti, ma allo stesso stato. Se gli indici sono tutti diversi, vi sono  $N!$  permutazioni degli indici, e quindi  $N!$  prodotti distinti, che corrispondono ad un unico stato, e si può correggere la somma dividendo per  $N!$ , il che porta alla statistica di MB. Se però alcuni indici sono uguali, questo introduce un errore. Ad esempio, se due indici sono uguali,  $i_1 = i_2$ , vi sono solo  $N!/2$  permutazioni distinte. Non solo, ma nel caso di fermioni, l'occupazione multiple è proibita. Quindi nel caso di bosoni gli stati con occupazione multipla sono pesati troppo poco, nel caso di fermioni sono pesati troppo. Più in generale sappiamo che le funzioni che descrivono bosoni devono essere simmetriche rispetto allo scambio di particelle, e quelle che descrivono fermioni antisimmetriche. Vediamo ora come costruire e contare esattamente gli stati prodotto. A partire da un semplice prodotto  $\{\varphi_{i_1} \varphi_{i_2} \cdots \varphi_{i_N}\}$  possiamo costruire i prodotti simmetrizzati, e antisimmetrizzati, che indicheremo con

$$|i_1 i_2 \cdots i_N\rangle_S \quad \text{e} \quad |i_1 i_2 \cdots i_N\rangle_A$$

(ometteremo il pedice quando sia indifferente) che sono simmetrici o antisimmetrici rispetto allo scambio di due fattori

$$\begin{aligned} |1 \cdots j \cdots i \cdots N\rangle_S &= |1 \cdots i \cdots j \cdots N\rangle_S \\ |1 \cdots j \cdots i \cdots N\rangle_A &= - |1 \cdots i \cdots j \cdots N\rangle_A \end{aligned}$$

da cui segue subito il principio di Pauli: se due indici (fattori) sono uguali il prodotto antisimmetrizzato si annulla. Questi prodotti (anti) simmetrizzati possono venir facilmente costruiti esplicitamente, per mezzo degli operatori di proiezione corrispondenti, il simmetrizzatore  $S$  e l'antisimmetrizzatore  $A$

$$S = \frac{1}{N!} \sum_P \hat{P} \quad A = \frac{1}{N!} \sum_P \varepsilon_P \hat{P}$$

dove la somma corre su tutte le permutazioni  $P$  di  $N$  oggetti,  $\hat{P}$  è l'operatore che permuta un qualsiasi prodotto, e  $\varepsilon_P$  vale  $+1$  se la permutazione  $P$  corrisponde a un numero pari di scambi e  $-1$  se corrisponde a un numero dispari di scambi. Applicati a un prodotto  $\varphi_{i_1} \varphi_{i_2}, \cdots, \varphi_{i_N}$  generano il corrispondente prodotto simmetrizzato o antisimmetrizzato. Ad esempio, nel caso semplicissimo di due particelle, è

$$S\varphi_{i_1} \varphi_{i_2} = \frac{1}{2}(\varphi_{i_1} \varphi_{i_2} + \varphi_{i_2} \varphi_{i_1})$$

$$A\varphi_{i_1} \varphi_{i_2} = \frac{1}{2}(\varphi_{i_1} \varphi_{i_2} - \varphi_{i_2} \varphi_{i_1})$$

che come si vede sono simmetrici o antisimmetrici, a differenza del prodotto originario che non ha simmetria definita.

Una base per il sistema di  $N$  particelle identiche e' data dall'insieme di tutti i prodotti simmetrizzati (bosoni) o antisimmetrizzati (fermioni) indipendenti. Quindi per contare correttamente gli stati

1. Per ogni insieme di indici  $i_1, \dots, i_N$  va tenuta solo una tra tutte le permutazioni possibili (tutti i vettori simmetrici o antisimmetrici permutati sono identici, o differiscono al piu' per un segno)
2. Nel caso di fermioni, e quindi di stati antisimmetrici non compaiono prodotti con due indici uguali

Possiamo soddisfare facilmente la prima condizione richiedendo che gli indici siano ordinati in ordine crescente (ordine canonico)

$$i_1 \leq i_2 \leq \dots \leq i_N \quad \text{bosoni}$$

e la restrizione per i fermioni si ottiene semplicemente omettendo i segni di uguale

$$i_1 < i_2 < \dots < i_N \quad \text{fermioni}$$

Queste restrizioni riducono fortemente il numero degli stati distinti rispetto a tutti i possibili prodotti. Se la base a una particella ha dimensione  $m$ , avremo  $m^N$  prodotti semplici (possiamo scegliere in  $m$  modi il primo fattore,  $m$  modi il secondo, etc.), ma

$$\frac{m(m-1)\dots(m-N+1)}{N!} = \binom{m}{N} \quad \text{fermioni}$$

o

$$\frac{(m+N-1)(m+N-2)\dots(m)}{N!} = \binom{m+N-1}{N} \quad \text{bosoni}$$

In definitiva, a partire da una base per una particella  $\{\varphi_i\}$ , una base per gli stati di  $N$  particelle identiche e' data dai prodotti (anti)simmetrizzati

$$\{|\varphi_{i_1}, \varphi_{i_2}, \dots, \varphi_{i_N}\rangle\}$$

prendendo tutti gli indici possibili  $\{i_1 < i_2 < \dots < i_N\}$  (fermioni) o  $\{i_1 \leq \dots \leq i_N\}$  (bosoni).

Possiamo allora scrivere correttamente

$$Z_N = \sum_{i_1 < \dots < i_N} e^{-\beta(\varepsilon_{i_1} + \dots + \varepsilon_{i_N})} \quad \text{fermioni}$$

o

$$Z_N = \sum_{i_1 \leq \dots \leq i_N} e^{-\beta(\varepsilon_{i_1} + \dots + \varepsilon_{i_N})} \quad \text{bosoni}$$

Il problema adesso e' che la restrizione sugli indici impedisce di separare le somme in un prodotto di somme indipendenti su ciascun indice.

Possiamo introdurre un altro modo di contare gli stati, cioe' un'altra indicizzazione, che si rivela molto conveniente. Si dice formalismo dei numeri di occupazione  $n_i$ , che contano il numero di particelle in ciascuno stato di particella singola  $\varphi_i$ . Consideriamo ad esempio lo stato a 9 particelle

$$|i_1 i_2 \dots i_N\rangle = |113333455\rangle$$

che si puo' rappresentare come in figura nn. Si puo' rappresentare altrettanto bene questo stato dando i "numeri di occupazione" dei diversi stati a particella singola, cioe' quante particelle stanno (occupano) ciascuno stato  $\varphi_i$ . In questo esempio e'

$$|n_1 n_2 \dots\rangle = |20412000\dots\rangle$$

detta rappresentazione dei numeri di occupazione  $V_i$  e' quindi una corrispondenza biunivoca tra le due rappresentazioni

$$\begin{array}{cccccc} \text{particella} & 1 & 2 & \dots & N & \text{orbitale} & 1 & 2 & \dots & i \dots \\ & |i_1 & i_2 & \dots & i_N\rangle & \equiv & |n_1 & n_2 & \dots & n_i \dots\rangle \end{array}$$

Osserviamo che nella prima notazione abbiamo esattamente  $N$  indici, che corrono quindi sulle particelle del sistema. Nella seconda abbiamo  $m$  (dimensione della base, generalmente  $\infty$ ) indici, che corrono sui vettori di base di particella singola  $\varphi_i$ , ciascuno dei quali da' il numero di particelle in quello stato.

Naturalmente deve essere

$$\sum_i^{\text{orbitali}} n_i = N$$

e quindi solo un numero finito di  $n_i \neq 0$ . Inoltre deve essere

$n_i = 0, 1$  Fermioni, per il principio di Pauli

$n_i = 0, 1, 2, \dots$  Bosoni, tutti i numeri interi

e anche

$$\varepsilon_{i_1} + \varepsilon_{i_2} + \dots + \varepsilon_{i_N} = n_1 \varepsilon_1 + n_2 \varepsilon_2 + \dots + n_i \varepsilon_i + \dots = \sum_i n_i \varepsilon_i$$

Possiamo allora riscrivere

$$Z_N = \sum_{n_1, n_2, \dots, \sum_i n_i = N} e^{-\beta(n_1 \varepsilon_1 + n_2 \varepsilon_2 + \dots)}$$

che al solito non si puo' fattorizzare a causa della restrizione sugli  $n_i$ . E' a questo punto che si rivela molto conveniente la funzione gran canonica:

$$\begin{aligned} \Xi &= \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} Z_N = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu \sum_i n_i} \sum_{n_1, n_2, \dots, \sum_i n_i = N} e^{-\beta \sum_i n_i \varepsilon_i} \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{n_1, n_2, \dots, \sum_i n_i = N} e^{-\beta \sum_i n_i \varepsilon_i} e^{\beta \sum_i n_i \mu} = \sum_N \sum_{n_1, n_2, \dots, \sum_i n_i = N} e^{-\beta \sum_i n_i (\varepsilon_i - \mu)} \end{aligned}$$

Osserviamo che la  $\sum_{N=0}^{\infty}$  rimuove la restrizione  $\sum_i n_i = N$  nella seconda somma

$$\sum_N \sum_{n_1, n_2, \dots, \sum_i n_i = N} = \sum_{n_1, n_2, \dots}$$

senza restrizioni sugli  $n_i$ . E' facile convincersi che ogni termine nelle somme a sinistra, che corrisponde a un  $(n_1, n_2, \dots)$  con  $N$  fissato, compare anche nella somma a destra, e viceversa ogni termine  $(n_1, n_2, \dots)$  a destra ha un valore di  $N$  ben definito, e compare nelle somme a sinistra.

Allora si puo' scrivere

$$\begin{aligned} \Xi &= \sum_{n_1, n_2, \dots} e^{-\beta(n_1(\varepsilon_1 - \mu) + n_2(\varepsilon_2 - \mu) + \dots)} = \sum_{n_1} e^{-\beta n_1(\varepsilon_1 - \mu)} \sum_{n_2} e^{-\beta n_2(\varepsilon_2 - \mu)} \dots \\ &= \prod_i \sum_{n_i} (e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)})^{n_i} \end{aligned}$$

Per i Fermioni

$$\sum_{n=0}^1 e^{-\beta n(\varepsilon_i - \mu)} = 1 + e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}$$

Per i Bosoni

$$\sum_{n=0}^{\infty} (e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)})^n = \frac{1}{1 - e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}}$$

(la solita serie geometrica)

In definitiva

$$\Xi = \prod_i (1 \pm e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)})^{\pm 1}$$

+ per i Fermioni, - per i Bosoni

Questa e' l'espressione quantistica corretta per  $\Xi$ . E' interessante confrontarla con l'espressione per  $\Xi$  che si ottiene dalla statistica di MB, in cui si approssima  $Z_N = \frac{z^N}{N!}$ . Si ottiene

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} \frac{z^N}{N!} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} (e^{\beta\mu} z)^N$$

Ora

$$e^{\beta\mu} z = e^{\beta\mu} \sum_i e^{-\beta\varepsilon_i} = \sum_i e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}$$

e

$$\Xi = e^{\sum_i e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}} = \prod_i e^{e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}}$$

Osserviamo la curiosa forma esponenziale dell'esponenziale. Supponiamo ora di essere nelle condizioni per cui

$$e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)} \ll 1$$

Come vedremo questa condizione equivale a quelle gia' viste per la validita' del limite classico. Allora e'

$$e^{e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}} \simeq 1 + e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}$$

e anche

$$\frac{1}{1 - e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}} \simeq 1 + e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}$$



per cui tutte e tre le statistiche forniscono il medesimo risultato

$$\Xi = \prod_i (1 + e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)})$$

Gli effetti quantistici diventano rilevanti, e la statistica MB cade completamente in difetto, quando la condizione  $e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)} \ll 1$  non e' verificata. Come vedremo, per i bosoni, e' sempre  $e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)} < 1$ , condizione peraltro necessaria per la convergenza della serie geometrica che fornisce  $\Xi$  in questo caso, ma si puo' avvicinare arbitrariamente a 1. Per i fermioni, d'altra parte, non c'e' questa restrizione, e puo' essere  $e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)} \gg 1$ .

Analizziamo il significato della condizione

$$e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)} \ll 1 \quad \text{cioe' } \varepsilon_i - \mu \gg 0$$

ovvero

$$\mu \ll 0 \quad \text{poiche' } \varepsilon_i > \varepsilon_0 \simeq 0 \quad \text{traslazionale}$$

Ricordiamo le condizioni gia' viste

1.  $N(3/2kT) \gg N$ , numero degli stati accessibili  $\gg$  numero di particelle, equivale a
2.  $A = \frac{N\Lambda^3}{V} = \frac{N}{z_{trasi}} \ll 1$  che equivale a occupazioni medie degli stati
3.  $\bar{n}_i = N \frac{e^{-\beta\varepsilon_i}}{z} \leq \frac{N}{z} \ll 1$
4. Ricordando  $\mu_i = kT \log \frac{N_i}{z_i} \Rightarrow e^{\beta\mu} = \frac{N}{z} \ll 1$

Quindi ancora una volta riesprime la condizione di validita' del limite classico, cioe' che l'occupazione media dei livelli sia  $\ll 1$ .

## 27.2 Probabilita' e occupazioni medie dalla $\Xi$

Nello sviluppo della  $\Xi$

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} Z_N$$

e' intuitivo associare ogni termine  $e^{\beta\mu N} Z_N$  alla probabilita' ( a  $T, V$  costanti) che il sistema abbia esattamente  $N$  particelle

$$P(T, V, N) \equiv P(N) = \frac{e^{\beta\mu N} Z_N}{\Xi}$$

e la  $\Xi$  al solito non e' altro che il fattore di normalizzazione delle probabilita'.

Questo e' confermato dall'espressione per il numero di particelle medio

$$\bar{N} = \sum_{N=0}^{\infty} NP(N)$$

ma anche

$$\bar{N} = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} = kT \frac{\partial}{\partial \mu} \log \Xi = \frac{\sum_N N e^{\beta \mu N} Z_N}{\Xi}$$

da cui l'identificazione vista per  $P(N)$ .

Se il sistema ha  $N$  particelle, la probabilita' che si trovi nello stato  $\Psi_I$  e' dato dal fattore di Boltzmann

$$P_N(I) = \frac{e^{-\beta E_I}}{Z_N}$$

e quindi il prodotto

$$P(N, I) = P(N) \cdot P_N(I) = \frac{e^{-\beta(E_I - \mu N)}}{\Xi}$$

e' la probabilita'  $P(N, I)$  che il sistema abbia  $N$  particelle e si trovi nello stato quantistico  $\Psi_I$ . (Per essere precisi si dovrebbe adoperare l'apice  $N$  su stati  $\Psi_I^N$  ed energie  $E_I^N$  relative al sistema ad  $N$  particelle).

Per il sistema non interagente e'

$$I = |n_1 n_2 \dots\rangle \quad E_I = \sum_i n_i \varepsilon_i \quad \sum_i n_i = N$$

da cui

$$\begin{aligned} P(N, I) &= P(n_1, n_2, \dots) = \Xi^{-1} e^{-\beta \sum_i n_i (\varepsilon_i - \mu)} \\ &= \frac{e^{-\beta n_1 (\varepsilon_1 - \mu)} e^{-\beta n_2 (\varepsilon_2 - \mu)} \dots e^{-\beta n_i (\varepsilon_i - \mu)} \dots}{\sum_{n_1} e^{-\beta n_1 (\varepsilon_1 - \mu)} \sum_{n_2} e^{-\beta n_2 (\varepsilon_2 - \mu)} \dots \sum_{n_i} e^{-\beta n_i (\varepsilon_i - \mu)} \dots} = P(n_1) P(n_2) \dots P(n_i) \dots \end{aligned}$$

$$P(n_i) = \frac{e^{-\beta n_i (\varepsilon_i - \mu)}}{\sum_{n_i} e^{-\beta n_i (\varepsilon_i - \mu)}}$$

La fattorizzazione

$$P(n_1, n_2, \dots) = P(n_1) P(n_2) \dots P(n_i) \dots$$

e' possibile in  $\Xi$  (sistema aperto,  $N$  variabile) ma non in  $Z$ , per via della restrizione  $\sum_i n_i = N$  che rende gli  $n_i$  non indipendenti.

Possiamo calcolare adesso i valori medi dei numeri di occupazione in  $\Xi$

$$\langle n_i \rangle = \frac{\sum_{n_i} n_i e^{-\beta n_i (\varepsilon_i - \mu)}}{\sum_{n_i} e^{-\beta n_i (\varepsilon_i - \mu)}} = \frac{\sum_{n_i} n_i x^{n_i}}{\sum_{n_i} x^{n_i}}$$

posto  $x = e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}$ . Da

$$\frac{d}{dx} x^{n_i} = n_i x^{n_i - 1} \quad n_i x^{n_i} = x \frac{d}{dx} x^{n_i}$$

$$\sum_{n_i} n_i x^{n_i} = x \frac{d}{dx} \sum_{n_i} x^{n_i}$$

e'

$$\langle n_i \rangle = x \frac{d}{dx} \log \sum_{n_i} x^{n_i} = x \frac{d}{dx} \log(1 \pm x)^{\pm 1}$$

dove al solito il segno  $+$  vale per i fermioni, e il segno  $-$  per i bosoni. Derivando  $\pm \log(1 \pm x)$  si ottiene infine

$$\langle n_i \rangle = \frac{x}{1 \pm x} = \frac{1}{x^{-1} \pm 1}$$

e in definitiva la formula per i valori medi dei numeri di occupazione

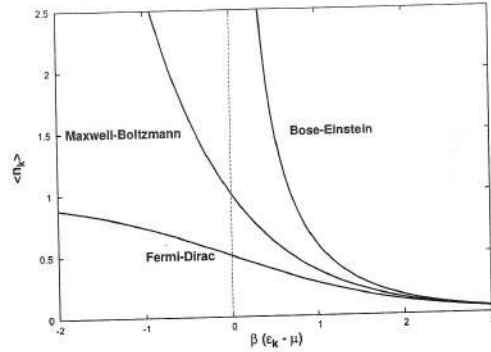
$$\langle n_i \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} \pm 1}$$

+ per i Fermioni,  $-$  per i Bosoni. Ricordiamo che  $\langle n_i \rangle =$  occupazione media dello stato  $\varphi_i$  di energia  $\varepsilon_i$  a  $T, \mu$  assegnati ( $V$  determina  $\varepsilon_i$ ).

Nella statistica di MB e'

$$\langle n_i \rangle = N \frac{e^{-\beta \varepsilon_i}}{z} = e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)} = x$$

(lo stesso in canonico che in grancanonico). Al solito se  $x \ll 1$  tutte tre le espressioni per  $\langle n_i \rangle$  coincidono. L'andamento dei numeri di occupazione medi nelle 3 statistiche e' illustrato in figura 108



The BE and FD gases are well approximated by the MB gas provided the thermal wavelength  $\lambda_T = \sqrt{h^2/2\pi mk_B T}$  is small compared to the average interparticle distance:

$$\beta(\epsilon_k - \mu) \gg 1 \Rightarrow -\beta\mu \gg 1 \Rightarrow z \ll 1.$$

Figure 108: Occupazione media in funzione di  $\beta(\epsilon_i - \mu)$

### 27.3 La funzione Grancanonica traslazionale

Consideriamo la  $\Xi$  per la particella senza gradi di liberta' interni (solo traslazionali, particella nella scatola). Ricordando

$$\Xi = \prod_i (1 \pm e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)})^{\pm 1}$$

e'

$$\log \Xi = \pm \sum_i \log(1 \pm e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)}) \simeq \pm \int_{\epsilon_0}^{\infty} W(E) \log(1 \pm e^{-\beta(E - \mu)}) dE$$

come visto

$$W(E) = 2\pi V \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} \sqrt{E} = \frac{2V}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{2\pi m}{h^2}\right)^{3/2} \sqrt{E}$$

e sostituendo

$$\begin{aligned} \beta E = x \quad E = kTx \quad dE = kT dx \\ \log \Xi = \pm \frac{2V}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\Lambda^3} \int_0^{\infty} \sqrt{x} \log(1 \pm e^{-x + \beta\mu}) dx \end{aligned}$$

( $\varepsilon_0 \simeq 0$ ), o, integrando per parti

$$x^{1/2} = \frac{2}{3} \frac{d}{dx} x^{3/2} \quad \int x^{1/2} \log(\dots) dx = \left[ \frac{2}{3} x^{3/2} \log(\dots) \right]_0^\infty - \frac{2}{3} \int \frac{x^{3/2} (\pm)(-) e^{-x+\beta\mu}}{1 \pm e^{-x+\beta\mu}} dx$$

da cui anche

$$\log \Xi = \frac{4V}{3\sqrt{\pi}} \frac{1}{\Lambda^3} \int_0^\infty \frac{x^{3/2}}{e^{x-\beta\mu} \pm 1} dx$$

Nota la linearita' di  $\log \Xi$  in  $V$ , come atteso. Inoltre, se la particella ha un grado di liberta' interno con degenerazione  $g$  (ad esempio per l'elettrone  $g = 2$  per lo spin),  $W(E) = W(E)_{trasl} \cdot g$ , e lo stesso fattore  $g$  compare in  $\log \Xi$ .

Da

$$P = \frac{kT}{V} \log \Xi$$

e'

$$P = \pm \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{kT}{\Lambda^3} \int_0^\infty x^{1/2} \log(1 \pm e^{-x+\beta\mu}) dx = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \frac{kT}{\Lambda^3} \int_0^\infty \frac{x^{3/2}}{e^{x-\beta\mu} \pm 1} dx$$

tutte le proprieta' termodinamiche del gas ideale quantistico seguono da questa espressione per  $P$ .

Possiamo ricavare

$$\rho = \left( \frac{\partial P}{\partial \mu} \right)_T = \pm \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{kT}{\Lambda^3} \int_0^\infty \frac{x^{1/2} (\pm) \beta e^{-x+\beta\mu}}{1 \pm e^{-x+\beta\mu}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\Lambda^3} \int_0^\infty \frac{x^{1/2}}{e^{x-\beta\mu} \pm 1} dx$$

che si puo' anche ricavare direttamente (esercizio) da

$$N = \int \bar{n}(E) W(E) dE \quad \rho = \frac{N}{V}$$

Ricaviamo anche

$$e = \frac{E}{V} = - \left( \frac{\partial P/T}{\partial 1/T} \right)_{\mu/T}$$

Adesso, a  $\beta\mu = cost$ , l'integrale e' una costante, e l'unica dipendenza da  $T$  sta in  $\Lambda$

$$\left( \frac{\partial}{\partial 1/T} \right) \frac{1}{\Lambda^3} = -T^2 \frac{3}{2} T^{1/2} \left( \frac{2\pi mk}{h^2} \right)^{3/2} = -\frac{3}{2} \frac{T}{\Lambda^3}$$

da cui l'importante relazione

$$e = \frac{3}{2}P \quad E = \frac{3}{2}PV$$

che di nuovo si può anche ricavare direttamente (esercizio) da

$$E = \int E \bar{n}(E) W(E) dE$$

confrontando con l'espressione per  $P$ . Da qui anche per l'entropia

$$Ts = e + p - \mu\rho = \frac{5}{2}P - \mu\rho$$

Al solito ritroviamo il limite classico per

$$e^{\beta(\varepsilon-\mu)} \gg 1 \quad \mu \ll 0$$

in tal caso si può trascurare l'1 nei denominatori, e si ottiene

$$\rho = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\Lambda^3} e^{\beta\mu} \int_0^\infty x^{1/2} e^{-x} dx = \frac{e^{\beta\mu}}{\Lambda^3}$$

ovvero

$$N = \frac{V e^{\beta\mu}}{\Lambda^3} \quad e^{\beta\mu} = \frac{N\Lambda^3}{V} \quad \mu = kT \log \frac{N\Lambda^3}{V} = kT \log \frac{N}{z}$$

che coincidono con quelle della statistica di MB ottenute nell'insieme canonico.

Analogamente per la pressione

$$\int_0^\infty \frac{x^{3/2}}{e^{x-\beta\mu}} dx = e^{\beta\mu} \int_0^\infty x^{3/2} e^{-x} dx = \frac{3}{4} \sqrt{\pi} e^{\beta\mu}$$

da cui

$$P = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \frac{kT}{\Lambda^3} \frac{3\sqrt{\pi} N\Lambda^3}{4} \frac{1}{V} = \frac{NkT}{V}$$

e analogamente

$$E = \frac{3}{2}NkT$$

che non sono vere nel caso generale, a differenza della relazione

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

che è universalmente valida per il gas ideale, sia classico che quantistico. Come si vede si riottiene l'equazione di stato del gas ideale classico nelle condizioni di validità della statistica di MB, partendo dalla funzione di partizione gran canonica, che tiene conto automaticamente dell'indistinguibilità delle particelle (non c'è bisogno di dividere per  $N!$  come per la  $Z$  classica). Così pure per l'entropia si ritrova la formula di Sackur-Tetrode (vedi note).

Ricapitoliamo le equazioni fondamentali per il gas ideale quantistico

$$\begin{aligned}
 P &= \pm \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{kT}{\Lambda^3} \int_0^\infty x^{1/2} \log(1 \pm e^{-x+\beta\mu}) dx = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \frac{kT}{\Lambda^3} \int_0^\infty \frac{x^{3/2}}{e^{x-\beta\mu} \pm 1} dx \\
 \rho &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\Lambda^3} \int_0^\infty \frac{x^{1/2}}{e^{x-\beta\mu} \pm 1} dx & N &= \rho V \\
 e &= \frac{3}{2} P & E &= \frac{3}{2} PV \\
 s &= \frac{\partial P}{\partial T} = \frac{1}{T} \left( \frac{5}{2} P - \mu \rho \right)
 \end{aligned}$$

Ricordiamo che  $\bar{N}$  è ben definito termodinamicamente, ma nell'insieme gran canonico è funzione di  $T$  e  $\mu$ . Poiché non si può misurare o controllare facilmente  $\mu$ , è comodo invertire la relazione e riesprimerlo attraverso  $N \equiv \bar{N}$

$$\rho = \rho(T, \mu) \leftrightarrow \mu = \mu(T, \rho) \quad N = \rho V$$

Questo richiede per ogni  $T$  di invertire l'espressione per  $\rho(T, \mu)$  che è un'equazione implicita per  $\mu(T, \rho)$  (vedi note).

Esaminiamo ora i comportamenti nel limite quantistico. In questo caso occorre distinguere tra fermioni e bosoni

## 27.4 Gas di Fermi

Poiché questa sezione si applica in particolare agli elettroni, includiamo nelle espressioni il fattore di degenerazione  $g$  ( $g = 2$  per gli elettroni). Consideriamo il limite quantistico estremo,

$$\beta\mu \gg 0 \Rightarrow e^{-\beta\mu} \rightarrow 0$$

Allora, ponendo  $x = \beta\mu y$ ,  $dx = \beta\mu dy$  nell'espressione per la pressione si ottiene

$$P = \frac{4g}{3\sqrt{\pi}} \frac{kT}{\Lambda^3} (\beta\mu)^{5/2} \int_0^\infty \frac{y^{3/2}}{e^{\beta\mu(y-1)} + 1} dy$$

Per  $\beta\mu \rightarrow \infty$

$$\frac{1}{e^{\beta\mu(y-1)} + 1} \rightarrow \begin{cases} 1 & \text{per } y \leq 1 \\ 0 & \text{per } y > 1 \end{cases}$$

e quindi l'integrale si riduce a

$$\int_0^1 y^{3/2} dy = \frac{2}{5}$$

da cui

$$P = \frac{4g}{3\sqrt{\pi}} kT \left( \frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{3/2} \beta^{5/2} \mu^{5/2} \frac{2}{5} = \frac{8g\pi}{15} \left( \frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \mu^{5/2}$$

e analogamente

$$\rho = \frac{2g}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\Lambda^3} \beta^{3/2} \mu^{3/2} \int_0^1 y^{1/2} dy = \frac{4\pi g}{3} \left( \frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \mu^{3/2}$$

da cui anche la semplice relazione

$$\frac{P}{\rho} = \frac{2}{5} \mu$$

Ancora, ricavando  $\mu$  in funzione di  $\rho$  e sostituendo in  $P$

$$\mu = \left( \frac{3}{4\pi g} \right)^{2/3} \frac{h^2}{2m} \rho^{2/3}$$

$$P = \frac{8\pi g}{15} \left( \frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \left( \frac{3}{4\pi g} \right)^{5/3} \left( \frac{h^2}{2m} \right)^{5/2} \rho^{5/3} = \frac{2}{5} \left( \frac{3}{4\pi g} \right)^{2/3} \frac{h^2}{2m} \rho^{5/3}$$

$$P = \frac{1}{10} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{2/3} \frac{h^2}{2m} \rho^{5/3} \quad \text{per } g = 2$$

e per la densita' di energia

$$e = \frac{3}{5} \left( \frac{3}{4\pi g} \right)^{2/3} \frac{h^2}{2m} \rho^{5/3} = \frac{3}{20} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{2/3} \frac{h^2}{2m} \rho^{5/3} \quad (g = 2)$$

La formula per la pressione sostituisce la  $P = \rho kT$  di MB per il gas ideale di Fermi a densita' alte o  $T$  molto basse. Adesso  $P$  e' proporzionale alla potenza  $5/3$  di  $\rho$ , invece che alla potenza 1. Osserviamo che in questo limite,  $P$ ,  $\rho$  ed  $E$  sono tutti indipendenti da  $T$ , e quindi in particolare  $P$  non dipende piu' linearmente da  $T$  come per il gas ideale classico.



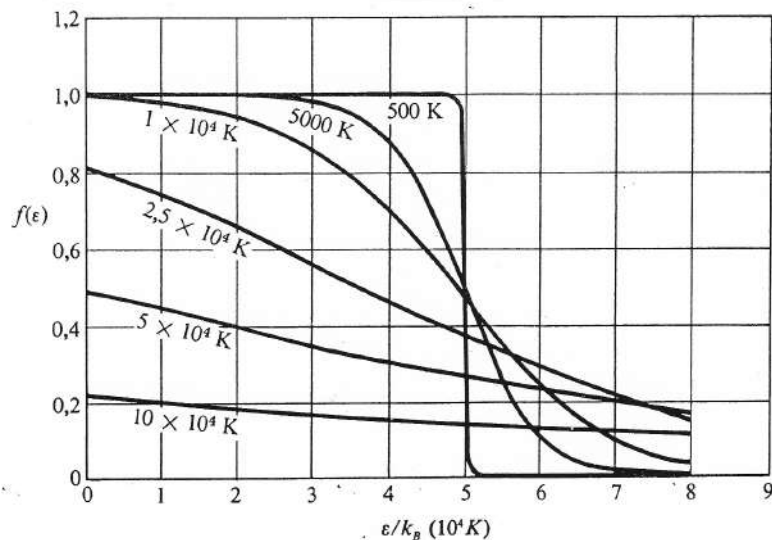


Figure 109: Distribuzione di Fermi alle varie temperature

Vediamo adesso cosa succede ai numeri di occupazione nello stesso limite  $\beta\mu \rightarrow \infty$ . E'

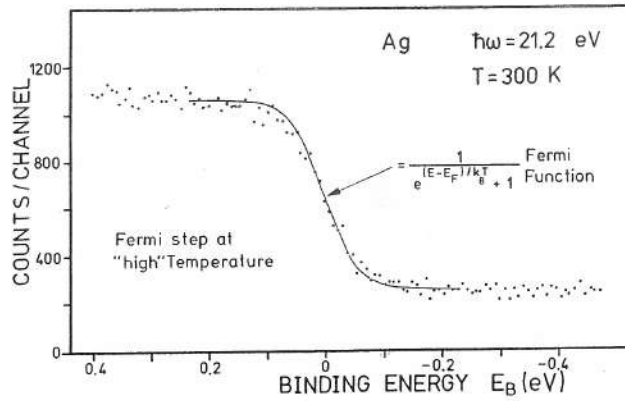
$$\bar{n}_\varepsilon = \frac{1}{e^{\beta\mu(\varepsilon/\mu-1)} + 1}$$

da cui

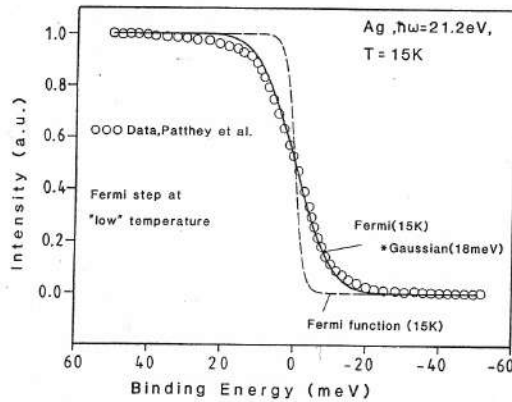
$$\bar{n}_\varepsilon \rightarrow \begin{cases} 1 & \text{per } \varepsilon < \mu \\ 0 & \text{per } \varepsilon > \mu \end{cases}$$

Il numero di occupazione  $\bar{n}_\varepsilon$  in funzione di  $\varepsilon$  e' riportato in figura 109, ed e' noto come distribuzione di Fermi e dipende dalla temperatura. Per  $T = 0$  e' una funzione a scalino, per  $T > 0$  (ma non troppo alta) ha la forma arrotondata tratteggiata. Cosi' quando il sistema e' a  $T$  sufficientemente bassa che  $\bar{n}_\varepsilon$  sia ben approssimato dalla funzione a gradino, si dice che il sistema e' completamente degenere.

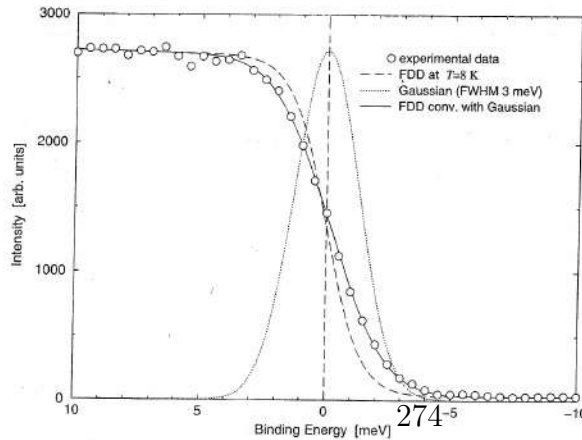
Distribuzioni di Fermi si possono misurare sperimentalmente nei metalli dalle intensita' di fotoemissione, assunte proporzionali al numero di elettroni (cioe' la probabilita' di emissione indipendente dall'energia in un piccolo intervallo). Valori per l'argento a diverse temperature sono riportati in figura 110 (l'esperimento e' confrontato con la distribuzione di fermi a quella



Energy distribution around  $E_F$  in an UPS spectrum ( $\hbar\omega = 21.2\text{ eV}$ ) from a polycrystalline Ag sample. The solid line is the Fermi function at room temperature. The resolution of the electron spectrometer was  $\sim 0.025\text{ eV}$  and is hardly detectable in the data. The background intensity above  $E_F$  is produced by weak photon lines with  $\hbar\omega > 21.2\text{ eV}$



Energy distribution around  $E_F$  in an UPS spectrum ( $\hbar\omega = 21.2\text{ eV}$ ) from a polycrystalline Ag sample at 15 K [1.6]. The resolution  $\Delta E$  is obtained by convoluting a Fermi function ( $T = 15\text{ K}$ , dashed line) with a Gaussian function of width  $\Delta E = 18\text{ meV}$  (FWHM)



Energy distribution around  $E_F$  in an UPS spectrum ( $\hbar\omega = 21.2\text{ eV}$ ) from a polycrystalline Ag sample at 8 K (open circles). The resolution  $\Delta E$  is obtained by convoluting a Fermi function ( $T = 8\text{ K}$ , dashed line) with a Gaussian function of width  $\Delta E = 3\text{ meV}$  (FWHM). The resolution function is also shown by the points. The convoluted curve is represented by a full line

$T$  convoluta con una gaussiana di larghezza pari alla risoluzione strumentale). L'accordo e' eccellente.

## 27.5 Proprieta' a $T = 0$

A  $T = 0$  il sistema deve essere nel suo stato fondamentale (per questo sistema a  $T = 0$  e' sinonimo di sistema nello stato fondamentale). Tutti i livelli con  $\varepsilon < \mu$  sono occupati, quelli con  $\varepsilon > \mu$  sono vuoti. L'ultimo livello occupato in ordine di energia crescente e' detto livello di Fermi (quello che nelle molecole e' chiamato HOMO) e la sua energia e' detta energia di Fermi  $\varepsilon_F$ . Poiche' i livelli sono popolati con l'Aufbau, deve essere

$$\mu = \varepsilon_F$$

e il numero di stati occupati deve essere uguale al numero di particelle. Fissato  $\mu$  e' quindi

$$N(\mu, T = 0) = \int_0^\mu W(E) dE = \frac{4\pi gV}{3} \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} \mu^{3/2} = \rho V = N$$

o viceversa, fissato il numero di particelle, e' determinato  $\mu$

$$\varepsilon_F = \mu = \left(\frac{3}{4\pi g}\right)^{2/3} \frac{h^2}{2m} \rho^{2/3} = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3}{8\pi}\rho\right)^{2/3} \quad (g = 2)$$

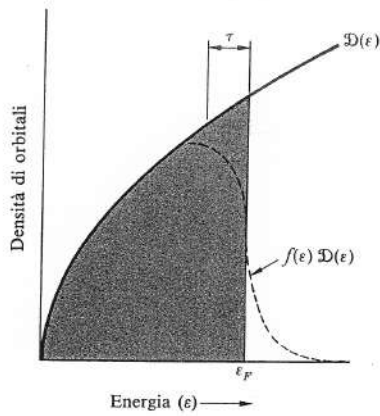
Possiamo calcolare l'energia media  $\bar{\varepsilon}$  per particella

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\int_0^{\varepsilon_F} E W(E) dE}{\int_0^{\varepsilon_F} W(E) dE} = \frac{\int_0^{\varepsilon_F} E^{3/2} dE}{\int_0^{\varepsilon_F} E^{1/2} dE} = \frac{3}{5} \varepsilon_F$$

risultato che si puo' anche ottenere da

$$\frac{P}{\rho} = \frac{2}{5} \mu = \frac{2}{5} \varepsilon_F \quad \bar{\varepsilon} = \frac{E}{N} = \frac{3}{5} \varepsilon_F$$

Osserviamo come  $\bar{\varepsilon} > \frac{1}{2} \varepsilon_F$ , questo perche' la densita' degli stati  $W(E)$  aumenta al crescere di  $E$ , proporzionalmente a  $\sqrt{E}$ , cosicche' ci sono piu' stati a energie piu' alte che a energie piu' basse (figura 111). Per questo piu' di meta' delle particelle nel gas completamente degenerare hanno energia maggiore di  $\varepsilon_F/2$ .



**Figura 7.3**  
 Densità di orbitali in funzione dell'energia per un gas di elettroni liberi in tre dimensioni. La curva tratteggiata rappresenta la densità  $f(\epsilon)\mathfrak{D}(\epsilon)$  di orbitali occupati a una temperatura finita, ma tale che  $\tau$  sia piccola rispetto a  $\epsilon_F$ . L'area ombreggiata rappresenta gli orbitali occupati allo zero assoluto.

Figure 111: Distribuzione degli stati occupati

Riassumendo, fissato  $V$ , se consideriamo come variabili indipendenti  $(\mu, T)$ , e'  $\epsilon_F = \mu$  e  $N = N(\mu, T = 0)$  e' determinato in modo da riempire tutti gli stati fino a  $\epsilon_F$ . A  $\mu$  costante,  $N$  cresce al crescere di  $T$ , perche' si occupano piu' stati di quanti se ne liberino sotto  $\epsilon_F$ . Viceversa, se consideriamo come variabili indipendenti  $(N, T)$  o  $(\rho, T)$ , allora  $\epsilon_F$  e' determinato da  $N$ , e  $\mu(\rho, T) = \epsilon_F$  a  $T = 0$ , ma cambia (diminuisce, vedi avanti) al variare della temperatura.

Esprimendo quindi le proprieta' a  $T = 0$  (stato fondamentale) in funzione

di  $\rho$  e'

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{3}{8\pi} \rho \right)^{2/3} = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 \rho)^{2/3} \quad (g = 2)$$

$$p_F = \sqrt{2m\varepsilon_F} = \hbar(3\pi^2 \rho)^{1/3} \quad \text{momento di fermi} \quad (g = 2)$$

$$W(\varepsilon_F) = 3^{1/3} \pi^{-4/3} \frac{m}{\hbar^2} V \rho^{1/3} = \frac{3N}{\varepsilon_F}$$

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{5} \varepsilon_F$$

$$E_{TOT} = N\bar{\varepsilon} = \frac{3}{5} N \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 \rho)^{2/3} \quad (g = 2)$$

$$P = \frac{2}{5} \rho \varepsilon_F$$

Osserviamo come ad ogni  $\varepsilon$  corrispondono tutti gli stati che hanno un momento di modulo  $p = \sqrt{2m\varepsilon}$ , cioè che giacciono sulla superficie della sfera di raggio  $p$  (ricordiamo la distribuzione dei punti nello spazio dei momenti, relativo al calcolo della densità degli stati). Quindi nello stato fondamentale sono occupati tutti gli stati corrispondenti a momenti  $p \leq p_F$ , e sono racchiusi dalla superficie della sfera di raggio  $p_F$ , che è detta sfera di fermi. Questo perché abbiamo considerato particelle libere. Se nel calcolo degli stati di singola particella

$$h_{eff} \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i$$

si fosse adoperato un hamiltoniano efficace che include un potenziale (quello ad esempio del reticolo ionico in un cristallo) si avrebbe ancora la stessa situazione, solo che il momento massimo corrispondente a  $\varepsilon_F$  non descrive più una sfera, ma una superficie complicata, a causa del potenziale, che è detta superficie di fermi.

Vediamo anche come la pressione non si annulli a  $T = 0$ . Questo per il principio di Pauli, solo 2 elettroni possono occupare lo stato più basso, con momento  $\simeq 0$ , gli altri sono costretti a occupare stati con momento via via crescente.

Si può anche facilmente vedere che il prodotto  $Ts \rightarrow 0$  per  $T \rightarrow 0$

$$Ts = e + P - \mu\rho = \frac{5}{2}P - \mu\rho$$

per  $T \rightarrow 0$  e'  $P \rightarrow \frac{2}{5}\mu\rho$  e  $Ts \rightarrow 0$ . Per far vedere che non solo  $Ts = 0$  ma anche  $S = 0$  per il gas completamente degenerare occorre andare oltre la prima approssimazione per  $\log \Xi$  (vedi avanti).

## 27.6 Comportamento a basse temperature

Possiamo ottenere una stima della  $T$  a cui il parametro di degenerazione

$$A = \frac{N\Lambda^3}{V} \simeq 1$$

cioe' si ha la transizione tra regime classico e quantistico, per un gas di elettroni in un metallo. Assumendo un valore per  $\rho$  tipico di circa 1 elettrone per  $\text{\AA}$  cubico, otteniamo

$$\rho\Lambda^3 = 1 \quad \Lambda = 1\text{\AA} = 10^{-10} m$$

$$\frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}} = 10^{-10} \quad T = \frac{(6.626 \cdot 10^{-34})^2}{2\pi \cdot 9.109 \cdot 10^{-31} \cdot 1.38 \cdot 10^{-23} \cdot 10^{-20}} = 556000 K$$

come si vede e' una temperatura enorme e il gas di elettroni nel metallo e' sempre completamente degenerare. Pero' il comportamento degli elettroni diventa classico alle  $T$  molto alte, e densita' relativamente piu' basse, ad esempio nei plasmi (atmosfera stellari, o anche cluster riscaldati da radiazione molto intensa), dove possono venir trattati classicamente (ad esempio MD includente l'interazione elettromagnetica).

Possiamo ancora definire la temperatura di fermi  $T_F = \varepsilon_F/k$ . Alcuni valori per  $\varepsilon_F$  e  $T_F$  sono riportati in tabella:

Elemento	Li	Na	Al	Cu	Ag
$\varepsilon_F$ (eV)	4.7	3.2	11.7	7.0	5.5
$T_F$ ( $10^4 K$ )	5.5	3.8	13.6	8.2	6.4

Esercizio: dai dati in tabella

- Verificare che le densita' elettroniche  $\rho$  per *Li* e *Cu* sono rispettivamente  $4.7 \cdot 10^{28} m^{-3}$  e  $8.5 \cdot 10^{28} m^{-3}$
- Calcolare la distanza media tra gli elettroni in *Li* e *Cu*
- Stimare la  $\Lambda$  corrispondente a un elettrone all'energia  $\varepsilon_F$

**Tabella 7.1**  
Parametri dell'energia di Fermi calcolati per elettroni liberi

	Concentrazione $N/V$ degli elettroni di conduzione ( $\text{cm}^{-3}$ )	Velocità $v_F$ ( $\text{cm s}^{-1}$ )	Energia di Fermi $\varepsilon_F$ (eV)	Temperatura di Fermi $T_F = \varepsilon_F/k_B$ (K)
Li	$4,6 \times 10^{22}$	$1,3 \times 10^8$	4,7	$5,5 \times 10^4$
Na	2,5	1,1	3,1	3,7
K	1,34	0,85	2,1	2,4
Rb	1,08	0,79	1,8	2,1
Cs	0,86	0,73	1,5	1,8
Cu	8,50	1,56	7,0	8,2
Ag	5,76	1,38	5,5	6,4
Au	5,90	1,39	5,5	6,4

Figure 112: Parametri di fermi per lacuni metalli

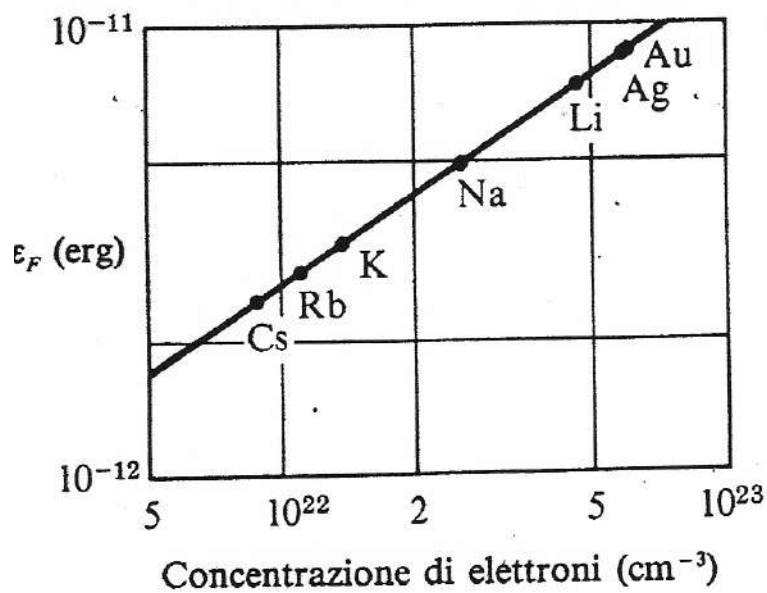


Figure 113: Energia di fermi in funzione della densita' di elettroni

- Confrontare  $\Lambda$  con la distanza interelettronica media trovata sopra

Ulteriori valori in tabella 112 e figura 113.

A  $T \ll T_F$  gli elettroni sono praticamente congelati nello stato fondamentale, e quindi anche a  $T$  ambiente si comportano come a  $T = 0$ . Di fatto per  $T \ll T_F$  solo una frazione molto piccola di elettroni, quella che dista da  $\varepsilon_F$  fino a circa  $kT$ ,  $\varepsilon \leq \varepsilon_F - kT$ , possono venir eccitati termicamente a stati con  $\varepsilon \leq \varepsilon_F + kT$ , e contribuire così alle proprietà termiche del sistema. Al contrario, quelli più profondi in energia hanno probabilità trascurabile di venir eccitati. Quindi solo una piccola frazione, dell'ordine di  $T/T_F$  (rapporto tra le due aree  $\sim kT$  e  $\varepsilon_F = kT_F$  in fig nn) degli  $N$  elettroni, ha una ragionevole probabilità di venir eccitata. Da qui ci attendiamo che il calore molare sia dell'ordine

$$C_V \sim N_{eff} k$$

con  $N_{eff}$  la frazione di elettroni eccitabili. Avremo

$$N_{eff} \sim N \frac{T}{T_F} \Rightarrow C_V \sim N k \frac{T}{T_F}$$

e quindi una dipendenza lineare da  $T$ , con coefficiente dell'ordine di  $R/T_F$ . Ad esempio per  $Cu$  a  $T < 1 K$   $C_V$  è dominato dal contributo degli elettroni, ed è  $C_V \simeq 0.8 \cdot 10^{-4} RT$ , in buon accordo da quanto stimato in base a  $T_F$ .

Questo assume che (a  $N$  fisso)  $\mu$  non cambi sensibilmente con  $T$  per  $T \ll T_F$ . Si può giustificare come segue. La probabilità che uno stato a singola particella sia vuoto è

$$1 - \bar{n}_\varepsilon = 1 - \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1} = \frac{1}{e^{\beta(\mu - \varepsilon)} + 1}$$

da cui si vede che per una data distanza di  $\varepsilon$  da  $\mu$ , la probabilità che una particella sia persa da uno stato sotto  $\mu$  è uguale a quella che uno stato sopra  $\mu$  sia occupato. Questo implica che l'area sotto la funzione a gradino a  $T = 0$  sia la stessa che sotto la curva arrotondata a  $0 < T \ll T_F$ , cioè che  $\bar{n}_\varepsilon$  sia una funzione simmetrica attorno a  $\mu$ . Assumendo ancora che  $W(E)$  sia pressoché costante nel piccolo intervallo attorno a  $\mu$  questo significa che il numero di elettroni persi per  $\varepsilon < \mu$  è lo stesso di quelli eccitati con  $\varepsilon > \mu$ . Questo a sua volta implica che si ha il numero corretto  $N$  di particelle senza bisogno di cambiare  $\mu$  dal valore a  $T = 0$ , cioè  $\mu = \varepsilon_F$ . Lo stesso ragionamento porta a concludere che  $\mu$  deve comunque decrescere (a  $N$  costante) all'aumentare



della  $T$ . Questo perché la densità degli stati  $W(\varepsilon)$  aumenta con  $\varepsilon$ , e quindi, per la simmetria della distribuzione  $\bar{n}_\varepsilon$  attorno a  $\mu$ , se  $\mu$  restasse fisso si avrebbe un eccesso di elettroni eccitati rispetto a quelli persi. Quindi bisogna spostare  $\mu$  a valori più bassi per conservare il corretto numero di elettroni, ovvero diminuire la probabilità di eccitazione sopra  $\varepsilon_F$ . Del resto sappiamo che a  $T$  molto alte, cioè al limite classico,  $\mu$  diventa negativo, e quindi ci deve essere una  $T$  a cui si annulla.

Si possono ottenere sviluppi delle grandezze termodinamiche per  $T \ll T_F$ , ma è un po' laborioso, e ci limitiamo a riportare qualche risultato

$$\log \Xi = \frac{V(2m)^{3/2}}{3\pi^2\hbar^3} \left[ \frac{2}{5}\mu^{5/2} + \frac{\pi^2}{4}(kT)^2\mu^{1/2} + \dots \right]$$

$$N = \frac{\partial \log \Xi}{\partial \mu} = \frac{V(2m)^{3/2}}{3\pi^2\hbar^3} \left[ \mu^{3/2} + \frac{\pi^2}{8}(kT)^2\mu^{-1/2} + \dots \right]$$

questo risultati sono in funzione di  $\mu$  come variabile indipendente. Si può invertire la seconda per ricavare  $\mu$  in funzione di  $N$  (di  $\rho$ ), ottenendo

$$\mu = \varepsilon_F \left( 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{T}{T_F} \right)^2 - \frac{\pi^4}{80} \left( \frac{T}{T_F} \right)^4 + \dots \right)$$

vediamo così che la variazione di  $\mu$  per  $T \ll T_F$  è quadratica con  $T$ , (quindi nulla al primo ordine, come già discusso). Si ottiene ancora

$$P(T) = \frac{2}{5}\rho\varepsilon_F \left( 1 + \frac{5\pi^2}{12} \left( \frac{T}{T_F} \right)^2 + \dots \right)$$

$$E(T) = \frac{3}{5}N\varepsilon_F \left( 1 + \frac{5\pi^2}{12} \left( \frac{T}{T_F} \right)^2 + \dots \right)$$

da cui

$$C_V = Nk \frac{\pi^2}{2} \frac{T}{T_F} + \dots$$

e

$$S = Nk \frac{\pi^2}{2} \frac{T}{T_F} + \dots$$

che si annulla correttamente per  $T \rightarrow 0$ .

Un esempio dell'andamento alle basse temperature di  $C_V$  per metalli monovalenti, dove il coefficiente della parte lineare si ricava dall'intercetta

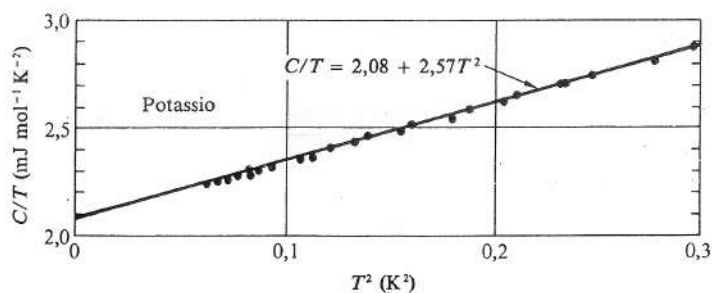


Figura 7.9  
Valori sperimentali della capacità termica del potassio rappresentati come  $C/T$  in funzione di  $T^2$ . (W.H. Lien e N.E. Phillips, Phys. Rev., 133, A1370, 1964)

Figure 114: Contributo lineare a  $C_V$  dei metalli monovalenti

Capacità termiche di metalli monovalenti

Metallo	$\gamma$ (sperimentale) (mJ mol <sup>-1</sup> K <sup>-2</sup> )	$\gamma_0$ (elettroni liberi) (nJ mol <sup>-1</sup> K <sup>-5</sup> )	$\gamma/\gamma_0$
Li	1,63	0,75	2,17
Na	1,38	1,14	1,21
K	2,08	1,69	1,23
Rb	2,41	1,97	1,22
Cs	3,20	2,36	1,35
Cu	0,695	0,50	1,39
Ag	0,646	0,65	1,00
Au	0,729	0,65	1,13

Figure 115: Contributo lineare a  $C_V$  dei metalli monovalenti

Valori sperimentali della costante di capacità termica elettronica  $\gamma$  dei metalli

Li 1,63	Be 0,17											B 1,35	C 1,35	N 1,35
Na 1,38	Mg 1,3											Al 1,35	Si 1,35	P 1,35
K 2,08	Ca 2,9	Sc 10,7	Ti 3,35	V 9,26	Cr 1,40	Mn 9,20	Fe 4,98	Co 4,73	Ni 7,02	Cu 0,695	Zn 0,64	Ga 0,596	Ge 0,596	As 0,19
Rb 2,41	Sr 3,6	Y 10,2	Zr 2,80	Nb 7,79	Mo 2,0	Tc —	Ru 3,3	Rh 4,9	Pd 9,42	Ag 0,646	Cd 0,688	In 1,69	Sn 1,78	Sb 0,11
Cs 3,20	Ba 2,7	La 10,	Hf 2,16	Ta 5,9	W 1,3	Re 2,3	Os 2,4	Ir 3,1	Pt 6,8	Au 0,729	Hg 1,79	Tl 1,47	Pb 2,98	Bi 0,008

Figure 116: Valori di  $\gamma$  per alcuni metalli

di un grafico di  $C_V/T$  in funzione di  $T^2$ , e' gia' stato illustrato in figura 65 . Un altro esempio e' riportato in figura 114

Valori per il coefficiente lineare  $\gamma$  per il  $C_V$  di metalli alle basse temperature sono riportati nelle tabelle 115 e 116

## 27.7 Note Sparse

- Stimare  $\mu$  per una mole di gas ideale monoatomico a  $TPS$  e mostrare che e'  $\mu \ll 0$ . Ad es. ricordando l'espressione  $\mu = kT \log \frac{N\Lambda^3}{V}$
- Per  $e^{\beta\mu} \ll 1$  una derivazione alternativa e'

$$\log(1 + e^{-x}e^{\beta\mu}) \simeq e^{-x}e^{\beta\mu}$$

$$\log \Xi \simeq \frac{2gV}{\sqrt{\pi}\Lambda^3} e^{\beta\mu} \int_0^\infty x^{1/2} e^{-x} dx = \frac{gV}{\Lambda^3} e^{\beta\mu}$$

e di qui

$$P = \frac{gkT}{\Lambda^3} e^{\beta\mu} \quad N = kT \frac{\partial}{\partial \mu} \frac{gV}{\Lambda^3} e^{\beta\mu} = \frac{gV}{\Lambda^3} e^{\beta\mu}$$

Per  $e^{\beta\mu} \gg 1$  e'

$$\log(1 + e^{-x}e^{\beta\mu}) \simeq \log(e^{-x}e^{\beta\mu}) \simeq -x + \beta\mu$$

ecc.

- Possiamo ritrovare l'entropia da

$$\begin{aligned}
 S(T, V, \mu) &= V \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V, \mu} = \frac{\partial}{\partial T} \left( kT \frac{gV}{\Lambda^3} e^{\beta\mu} \right) \\
 &= kgV \left( \frac{e^{\beta\mu}}{\Lambda^3} + T \left( \frac{d}{dT} \frac{1}{\Lambda^3} \right) e^{\beta\mu} + \frac{T}{\Lambda^3} e^{\beta\mu} \mu \frac{d\beta}{dT} \right) \\
 &= kgV e^{\beta\mu} \left( \frac{1}{\Lambda^3} + \frac{3}{2} \frac{1}{\Lambda^3} - \frac{\mu}{kT} \frac{1}{\Lambda^3} \right) = kN \left( \frac{5}{2} - \frac{\mu}{kT} \right) = kN \left( \frac{5}{2} - \log \frac{N\Lambda^3}{V} \right)
 \end{aligned}$$

e in definitiva

$$S = Nk \log \left[ \frac{V}{N} \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} e^{5/2} \right]$$

che e' la formula di Sackur-Tetrode

- Nel gas ideale classico e'  $\mu \ll 0$ . Questo e' determinato dal contributo dell'entropia. In  $(T, V, N)$  e'

$$\mu = \frac{\partial A}{\partial N} \simeq A(N+1) - A(N) = \Delta E - T\Delta S$$

Ora  $\Delta E = 3/2kT$  (l'energia cinetica aumenta), ma  $T\Delta S \gg \Delta E$  da cui  $\mu \ll 0$ .

$$\Delta S = S(N+1) - S(N) = k \log \left( \frac{V}{N\Lambda^3} \right) \gg k$$

Viceversa, nel gas di fermioni a  $T = 0$ , e'  $\mu > 0$ . In questo caso, a  $T = 0$  il contributo dell'entropia e' nullo  $T\Delta S = 0$ , e  $\Delta E > 0$  perche' per il principio di esclusione la prossima particella deve entrare nel primo stato vuoto, con  $E > 0$

- La relazione esatta

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

che vale per il gas ideale con qualunque statistica ad ogni  $T$ , dipende solo dalla relazione non relativistica  $E = p^2/(2m)$ , che fornisce la densita' degli stati.

Mostrare che per i fotoni

$$E = pc = \hbar kc$$

porta a

$$PV = \frac{1}{3}E$$

relazione tra energia e pressione per i fotoni di nuovo valida ad ogni  $T$  e consistente con le equazioni di Maxwell. Quindi la pressione esercitata dalla radiazione elettromagnetica è legata alla densità di energia da

$$P = \frac{1}{3}e$$

- Inversione numerica della relazione generale tra  $\rho$  e  $\mu$  per il gas ideale di fermi. Nella relazione

$$\rho = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{2\pi m}{h^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{E^{1/2}}{e^{\beta(E-\mu)} + 1} dE$$

ponendo

$$E = x\varepsilon_F, \quad \mu = \mu^*\varepsilon_F, \quad T^* = kT/\varepsilon_F$$

e'

$$\rho = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{2\pi m}{h^2} \right)^{3/2} \varepsilon_F^{3/2} \int_0^\infty \frac{x^{1/2}}{e^{(x-\mu^*)/T^*} + 1} dx$$

ovvero

$$1 = \frac{3}{2} \int_0^\infty \frac{x^{1/2}}{e^{(x-\mu^*)/T^*} + 1} dx$$

Integrando numericamente l'integrale per diversi valori di  $\mu^*$  a  $T^*$  fisso si ricava la dipendenza di  $\mu^*$  da  $T^*$  e quindi di  $\mu$  da  $T$  e da  $\rho$  attraverso  $\varepsilon_F$ . Ricordiamo che  $\mu^* = 1$  a  $T^* = 0$ , e che decresce all'aumentare di  $T^*$ .

- da fare: commento su gas di elettroni nei metalli, liquido di fermi, interazioni efficaci (HF, perché no per i liquidi reali, o la materia nucleare, hard core), applicazioni astrofisiche e fisica dei nuclei.

## 27.8 Gas di Bose

Riconsideriamo i numeri medi di occupazione per il gas ideale di bosoni

$$\bar{n}_\varepsilon = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} - 1}$$

Dalla condizione  $\bar{n}_\varepsilon > 0$ , ritroviamo  $\beta(\varepsilon - \mu) > 0$ , cioè  $\mu < \varepsilon_i$ , e in definitiva

$$\mu < 0$$

poiché per lo stato fondamentale (traslazionale) del sistema macroscopico e'  $\varepsilon_0 \simeq 0$ .

Quindi, a differenza del gas ideale FD o MB,  $\mu$  non può mai essere positivo. Questo limite fisico dei possibili valori di  $\mu$  per il gas di BE gli conferisce proprietà uniche nel limite quantistico. L'effetto principale è la cosiddetta condensazione di Bose-Einstein (BEC). A una temperatura critica  $T_E$ , si ha un accumulo macroscopico di particelle nello stato fondamentale, e l'occupazione degli stati eccitati diventa trascurabile. A temperature superiori  $T > T_E$  invece la distribuzione è suddivisa normalmente sui diversi stati, e l'occupazione del fondamentale è comparabile e piccola. Si ha quindi una sorta di transizione di fase da una fase normale a una fase "condensato di Bose".

Rivediamo le formule note per  $P$  e  $\rho$  per il gas perfetto, nel caso bosonico

$$P = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \frac{kT}{\Lambda^3} \int_0^\infty \frac{x^{3/2}}{e^{x-\beta\mu} - 1} dx$$

$$\rho = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\Lambda^3} \int_0^\infty \frac{x^{1/2}}{e^{x-\beta\mu} - 1} dx \quad N = \rho V$$

Come abbiamo visto  $\mu < 0$ , ma può avvicinarsi a 0 indefinitamente. Possiamo allora considerare il limite di  $\rho$  per  $\mu \rightarrow 0^-$ . In questo caso il fattore  $e^{-\beta\mu} \rightarrow 1$  e scompare dalla formula, ottenendo

$$\rho = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\Lambda^3} \int_0^\infty \frac{x^{1/2}}{e^x - 1} dx = \frac{1}{\Lambda^3} \zeta\left(\frac{3}{2}\right)$$

e analogamente

$$P = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \frac{kT}{\Lambda^3} \int_0^\infty \frac{x^{3/2}}{e^x - 1} dx = \frac{kT}{\Lambda^3} \zeta\left(\frac{5}{2}\right)$$

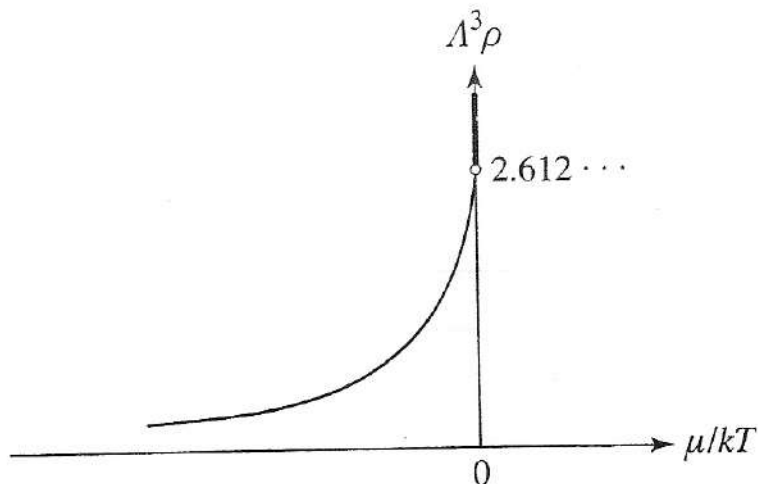


Figure 117: Andamento della densita' in funzione di  $\beta\mu$  per il gas ideale di Bose

dove gli integrali sono espressi attraverso i valori della funzione  $\zeta$  di Riemann

$$\zeta\left(\frac{3}{2}\right) = 2.612 \dots \quad \zeta\left(\frac{5}{2}\right) = 1.341 \dots$$

$\rho$  e' una funzione crescente di  $\mu$ , come si vede sia nell'integrale, dove al crescere di  $\mu$  cresce il denominatore, sia considerando (a  $T = cost$ )

$$\frac{\partial \rho}{\partial \mu} = \frac{\partial \rho}{\partial P} \frac{\partial P}{\partial \mu} = \frac{\partial \rho}{\partial P} P$$

ed entrambi i termini a destra sono positivi (la densita' aumenta sempre con la pressione). L'andamento di  $\rho$  in funzione di  $\mu$  e' riportato in figura 117. Come si vede, raggiunge il valore massimo  $\rho_M$

$$\Lambda^3 \rho_M = \zeta\left(\frac{3}{2}\right)$$

per  $\mu \rightarrow 0^-$ . Ma per un gas di particelle non interagenti non c'e' un limite fisico alla densita', e qualsiasi  $V$  puo' contenere un numero arbitrario di particelle. Quindi la curva  $\rho(T, \mu)$  non puo' che continuare lungo l'asse verticale, quando  $\rho$  supera il valore critico 2.6....

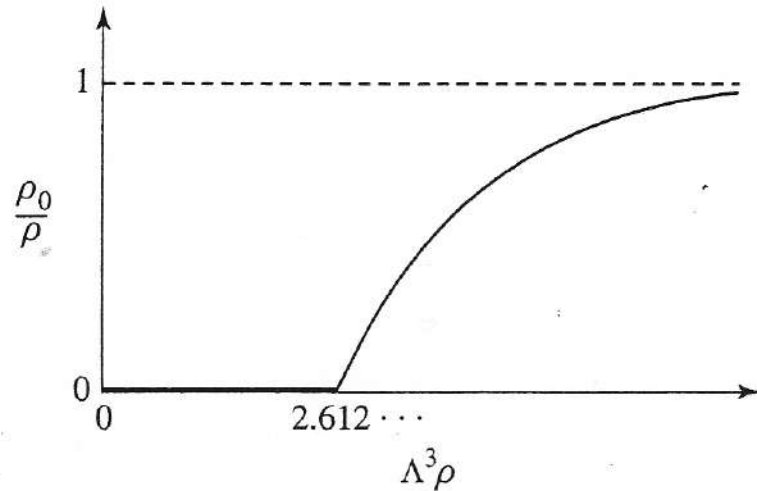


Figure 118: Frazione della densita' nello stato fondamentale all'aumentare della densita' per il gas ideale di Bose

Possiamo correggere l'espressione generale per  $\rho$  aggiungendo un nuovo termine  $\rho_0$

$$\rho = \rho_0 + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\Lambda^3} \int_0^\infty \frac{x^{1/2}}{e^{x-\beta\mu} - 1} dx$$

cosi'  $\rho$  puo' continuare a crescere mentre il secondo termine e' bloccato a 2.6.... E' quindi

$$\rho_0 \rightarrow \begin{cases} 0 & \text{per } \rho \leq \rho_M \\ \rho - \rho_M & \text{per } \rho > \rho_M \end{cases}$$

e quindi la frazione  $\rho_0/\rho$  ha l'andamento illustrato in figura 118. Vale 0 finche'  $\rho$  raggiunge  $\rho_M$ , e poi comincia a salire, fino ad avvicinarsi al valore totale di  $\rho$  quando  $\rho$  diventa molto grande.

Come mai la trattazione precedente cade in difetto? Questo deriva dall'aver approssimato la somma sugli stati con l'integrazione sulla densita' degli stati. La densita'  $W(\varepsilon) \sim \varepsilon^{1/2}$  va come la radice quadrata dell'energia, e vale zero per lo stato fondamentale  $\varepsilon = 0$ ,  $W(0) = 0$ . Questo non introduce un errore apprezzabile quando l'occupazione dello stato fondamentale e' un numero piccolo rispetto al valore di  $N$  macroscopico, ma perde il contributo



dello stato fondamentale quando questo abbia un'occupazione macroscopica. Ovvero  $W(\varepsilon) d\varepsilon$  descrive correttamente il numero degli stati in  $[\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon]$  per ogni  $\varepsilon > 0$ , ma non e' corretta per  $\varepsilon = 0$ . Quindi per calcolare

$$N = \sum_i \bar{n}_i = \bar{n}_0 + \int_0^\infty W(\varepsilon) \bar{n}_\varepsilon d\varepsilon$$

dobbiamo isolare il termine  $\bar{n}_0$ . Per densita' piccole, la sua occupazione e' macroscopicamente trascurabile, e tralasciarlo non comporta un errore, ma quando  $\rho$  supera il valore critico  $\rho_M$  la sua occupazione diventa macroscopica e fornisce la densita' aggiuntiva.

Consideriamo piu' in dettaglio il comportamento delle occupazioni. Prima di cio' conviene fare una stima delle energie in gioco. Prendiamo come esempio un gas di  ${}^4\text{He}$ , che ha massa piccola, e livelli traslazionali molto spaziatati, e calcoliamo la spaziatatura dei livelli in una scatola di lato  $10^{-2} m$ . E'

$$E_n = \frac{h^2}{8mL^2} n^2 \quad n^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$$

$$\Delta E/k = \frac{3h^2}{8mL^2k} = \frac{3(6.6 \cdot 10^{-34})^2}{8 \cdot 6.6 \cdot 10^{-27} \cdot 10^{-4} \cdot 1.38 \cdot 10^{-23}} = 1.80 \cdot 10^{-14} K$$

che e' la spaziatatura tra lo stato fondamentale 111 e il primo stato eccitato (triplamente degenere) 211, 121, 112. Come si vede questa spaziatatura e' incredibilmente piccola, molto minore delle piu' basse temperature raggiungibili. Quindi l'accumulo di particelle nello stato fondamentale, che per un gas di questo tipo avviene a temperature dell'ordine di  $1 K$ , non e' semplicemente dovuto a un fattore di Boltzmann  $kT \ll \Delta E$ , ma e' un effetto tipicamente quantistico, che avviene nonostante sia  $kT \gg \Delta E$ .

In ogni caso, per  $T$  sufficientemente basse, tutte le particelle si devono accumulare nello stato fondamentale. Avremo in tal caso

$$N = \bar{n}_0 = \frac{1}{e^{-\beta\mu} - 1}$$

Poiche'  $N$  e' grande, il denominatore deve essere molto piccolo, cioe'  $e^{-\beta\mu}$  molto vicino a 1, e si puo' al solito approssimare accuratamente  $e^{-\beta\mu} = 1 - \beta\mu$ , da cui si ricava subito

$$N = \frac{1}{-\beta\mu} \quad \frac{\mu}{k} = -\frac{T}{N}$$

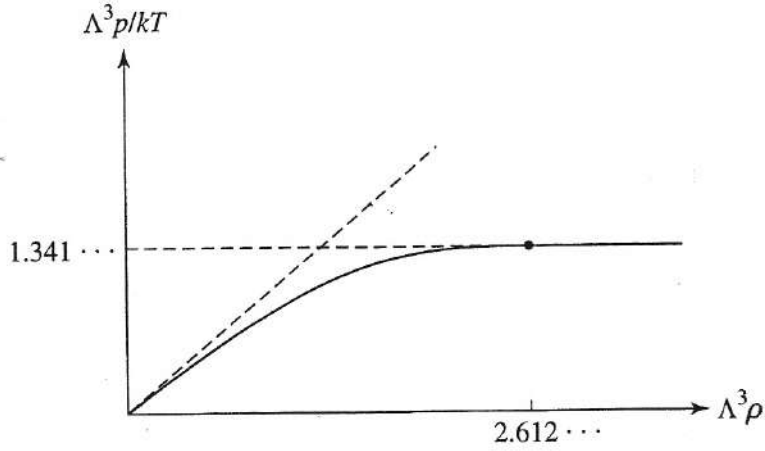


Figure 119: Andamento della pressione all'aumentare della densità per il gas ideale di Bose

Ad esempio, per  $N = 10^{22}$  e  $T = 1 \text{ mK}$ , e'

$$\frac{\mu}{k} = -10^{-25} \text{ K}$$

che è un valore incredibilmente piccolo, e molto minore di  $\Delta E$  considerato. È questo valore incredibilmente piccolo di  $\mu$  che determina l'accumulo di particelle nello stato fondamentale, già a  $T$  enormemente superiori alla spaziatura dei livelli traslazionali.

Come si è visto questo accumulo inizia quando  $\rho = \rho_M$ , ovvero

$$\Lambda^3 \rho = \zeta\left(\frac{3}{2}\right)$$

Possiamo ricavare da qui la  $T_E$  caratteristica della transizione

$$\left(\frac{h^2}{2\pi m k T_E}\right)^{3/2} \rho = \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \quad T_E = \frac{h^2}{2\pi m k} \zeta\left(\frac{3}{2}\right)^{-2/3} \rho^{2/3}$$

Di nuovo, nel nostro esempio,  $\rho = N/V = 10^{22}/10^{-6} = 10^{28}$ , si ottiene  $T_E = K$

A differenza di  $\rho$ , l'espressione per  $P$ , e quindi anche per  $E = 3/2PV$  resta corretta sempre. Infatti le particelle che si accumulano nello stato

fondamentale hanno energia  $\varepsilon = 0$  e non danno nessun contributo ne' alla pressione ne' all'energia. Quindi il valore di  $P$  aumenta fino al valore massimo

$$\frac{\Lambda^3 P_M}{kT} = \zeta\left(\frac{5}{2}\right)$$

quando  $\rho$  raggiunge il valore  $\rho_M$ , e poi resta costante (e cosi'  $E$ ), come in figura 119. A  $\rho$  molto basse si e' comunque nella regione di validita' del gas ideale classico, e la curva parte come una retta di pendenza 1,  $P = \rho kT$ , per poi raggiungere il suo valore asintotico e rimanere costante al crescere di  $\rho$ , nella regione del regime quantistico estremo. In questo regime adesso  $P$  e' indipendente da  $\rho$ , e dipende solo da  $T$ , esattamente al contrario di quanto accade nel regime quantistico del gas di fermi.

## 28 Appendici

### 28.1 Integrali Utili

Ricordiamo alcuni integrali che compaiono negli sviluppi di meccanica statistica

- Integrando per parti

$$\int x^n e^{-ax} dx = -\frac{1}{a} x^n e^{-x} + \frac{n}{a} \int x^{n-1} e^{-x} dx$$

da cui per l'integrale definito

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}}$$

- L'integrale fondamentale

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx$$

si puo' calcolare come segue, passando a coordinate polari nel piano, e ricordando che l'elemento di volume  $dx dy = \rho d\rho d\theta$

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx \int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2} dy = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(x^2+y^2)} dx dy =$$

$$\int_0^{\infty} \rho d\rho \int_0^{2\pi} d\theta e^{-\rho^2}$$

e con la sostituzione  $t = \rho^2$

$$\int_0^{\infty} e^{-\rho^2} \rho d\rho = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} e^{-t} dt = \frac{1}{2}$$

si ottiene il risultato

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi}$$

Da qui essendo l'integrando una funzione pari, e con le solite sostituzioni, anche

$$\int_0^{\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{2a}}$$

- Con gli stessi metodi anche

$$\int_0^{\infty} x^{2n+1} e^{-ax^2} dx = \frac{n!}{2a^{n+1}}$$

$$\int_0^{\infty} x^{2n} e^{-ax^2} dx = \frac{(2n-1)!!}{2^{n+1} a^n} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

Da qui anche, con la sostituzione  $x = t^2$

$$\int_0^{\infty} x^{\frac{2n-1}{2}} e^{-ax} dx = \frac{(2n-1)!!}{2^n a^n} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

## 28.2 Sviluppi in serie di potenze

Dallo sviluppo generale in serie di Taylor

$$f(x) = f(x_0) + f'(x_0)(x-x_0) + \frac{1}{2} f''(x_0)(x-x_0)^2 + \dots + \frac{1}{n!} f^{(n)}(x_0)(x-x_0)^n + \dots =$$

$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \frac{d^n f}{dx^n}(x_0) (x-x_0)^n$$

dove spesso e' conveniente adoperare  $x_0 = 0$  come origine dello sviluppo (serie di Mac Laurin), si ottengono i classici sviluppi

- Serie esponenziale

$$e^x = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} x^n = 1 + x + \frac{1}{2} x^2 + \dots$$

che converge ovunque.

- Serie geometrica

$$\frac{1}{1-x} = \sum_{n=0}^{\infty} x^n = 1 + x + x^2 + \dots$$

che converge per  $|x| < 1$

- Serie del logaritmo

$$\log(1+x) = - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-x)^n}{n} = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} + \dots$$

che converge per  $|x| < 1$

- Serie binomiale

$$(1+x)^\alpha = \sum_{n=0}^{\infty} \binom{\alpha}{n} x^n = 1 + \alpha x + \frac{\alpha(\alpha-1)}{2} x^2 + \dots$$

dove

$$\binom{\alpha}{n} = \frac{\alpha(\alpha-1)\dots(\alpha-n+1)}{n!}$$

che converge per  $|x| < 1$

### 28.3 La formula di Stirling per il fattoriale

La formula di Stirling e' il primo termine di uno sviluppo asintotico per la funzione fattoriale  $n!$ , nel limite di grandi  $n$ . Questa approssimazione e' fondamentale in molte applicazioni della meccanica statistica, dove e' praticamente esatta dato il valore enorme di  $n \sim 10^{23}$  per i sistemi macroscopici. E'

$$\log(n!) \sim n \log(n) - n + O(n)$$

da cui anche

$$\frac{d}{dn} \log(n!) \sim \log(n) + O(n)$$

dove  $O(n)/n \rightarrow 0$  per grandi valori di  $n$ .

E' il primo termine dello sviluppo della funzione  $\Gamma(z)$ , (funzione gamma di eulero) definita da

$$\Gamma(z+1) = z\Gamma(z)$$

che generalizza il fattoriale a qualunque argomento complesso, ed e' analitica (cioe' infinitamente derivabile) in tutto il piano complesso eccettuati i valori interi negativi, dove va all'infinito (poli semplici). Si dimostra che e'

$$\log\Gamma(z) \sim \log(\sqrt{2\pi} z^{z-1/2} e^{-z}) + \sum_{n=0}^{\infty} \frac{B_{2n}}{2n(2n-1)} \frac{1}{z^{2n-1}} =$$

$$\log(\dots) + \frac{1}{12z} - \frac{1}{360z^3} + \frac{1}{1260z^5} - \frac{1}{12z} + \frac{1}{1680z^7} + \frac{1}{1188z^9} + \dots$$

(i  $B_n$  sono i cosiddetti numeri di Bernoulli) dove l'errore ha lo stesso segno, ed in valore assoluto e' minore, del primo termine trascurato. Cosi' ad esempio, per  $z = 10$ , fermandosi al contributo in  $z^7$ , l'errore e'  $< 10^{-12}$ , e

$$\log(\sqrt{2\pi} z^{z-1/2} e^{-z}) = \log(\sqrt{2\pi}) + (z-1/2) \log z - z$$

che e' praticamente uguale a

$$z \log z - z$$

per  $z$  sufficientemente grande.

## **28.4 Costanti Fondamentali e fattori di conversione per l'energia**

Le costanti fondamentali sono in tabella 120, tratta dal sito NIST

Cosi' anche i fattori di conversione dell'energia in tabelle 121 e 122

Una scala di energie caratteristiche e' in tabella 123

### Fundamental Physical Constants — Frequently used constants

Quantity	Symbol	Value	Unit	Relative std. uncert. $u_r$
speed of light in vacuum	$c, c_0$	299 792 458	$\text{m s}^{-1}$	(exact)
magnetic constant	$\mu_0$	$4\pi \times 10^{-7}$ $= 12.566\,370\,614\dots \times 10^{-7}$	$\text{N A}^{-2}$ $\text{N A}^{-2}$	(exact)
electric constant $1/\mu_0 c^2$	$\epsilon_0$	$8.854\,187\,817\dots \times 10^{-12}$	$\text{F m}^{-1}$	(exact)
Newtonian constant of gravitation	$G$	$6.674\,28(67) \times 10^{-11}$	$\text{m}^3 \text{kg}^{-1} \text{s}^{-2}$	$1.0 \times 10^{-4}$
Planck constant	$h$	$6.626\,068\,96(33) \times 10^{-34}$	$\text{J s}$	$5.0 \times 10^{-8}$
$h/2\pi$	$\hbar$	$1.054\,571\,628(53) \times 10^{-34}$	$\text{J s}$	$5.0 \times 10^{-8}$
elementary charge	$e$	$1.602\,176\,487(40) \times 10^{-19}$	$\text{C}$	$2.5 \times 10^{-8}$
magnetic flux quantum $h/2e$	$\Phi_0$	$2.067\,833\,667(52) \times 10^{-15}$	$\text{Wb}$	$2.5 \times 10^{-8}$
conductance quantum $2e^2/h$	$G_0$	$7.748\,091\,7004(53) \times 10^{-5}$	$\text{S}$	$6.8 \times 10^{-10}$
electron mass	$m_e$	$9.109\,382\,15(45) \times 10^{-31}$	$\text{kg}$	$5.0 \times 10^{-8}$
proton mass	$m_p$	$1.672\,621\,637(83) \times 10^{-27}$	$\text{kg}$	$5.0 \times 10^{-8}$
proton-electron mass ratio	$m_p/m_e$	1836.152 672 47(80)		$4.3 \times 10^{-10}$
fine-structure constant $e^2/4\pi\epsilon_0\hbar c$	$\alpha$	$7.297\,352\,5376(50) \times 10^{-3}$		$6.8 \times 10^{-10}$
inverse fine-structure constant	$\alpha^{-1}$	137.035 999 679(94)		$6.8 \times 10^{-10}$
Rydberg constant $\alpha^2 m_e c/2\hbar$	$R_\infty$	10 973 731.568 527(73)	$\text{m}^{-1}$	$6.6 \times 10^{-12}$
Avogadro constant	$N_A, L$	$6.022\,141\,79(30) \times 10^{23}$	$\text{mol}^{-1}$	$5.0 \times 10^{-8}$
Faraday constant $N_A e$	$F$	96 485.3399(24)	$\text{C mol}^{-1}$	$2.5 \times 10^{-8}$
molar gas constant	$R$	8.314 472(15)	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	$1.7 \times 10^{-6}$
Boltzmann constant $R/N_A$	$k$	$1.380\,6504(24) \times 10^{-23}$	$\text{J K}^{-1}$	$1.7 \times 10^{-6}$
Stefan-Boltzmann constant $(\pi^2/60)k^4/h^3 c^2$	$\sigma$	$5.670\,400(40) \times 10^{-8}$	$\text{W m}^{-2} \text{K}^{-4}$	$7.0 \times 10^{-6}$
electron volt: $(e/C) \text{ J}$	eV	$1.602\,176\,487(40) \times 10^{-19}$	$\text{J}$	$2.5 \times 10^{-8}$
(unified) atomic mass unit	u	$1.660\,538\,782(83) \times 10^{-27}$	$\text{kg}$	$5.0 \times 10^{-8}$
$1 \text{ u} = m_u = \frac{1}{12} m(^{12}\text{C})$ $= 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}/N_A$				

Figure 120: Costanti fisiche fondamentali



## Energy Equivalents

	Relevant unit		
	kg	m <sup>-1</sup>	Hz
1 J	(1 J) =	(1 J)/hc =	(1 J)/h =
1 J	1.112 650 056... × 10 <sup>-17</sup> kg	5.034 117 47(25) × 10 <sup>24</sup> m <sup>-1</sup>	1.509 190 450(75) × 10 <sup>33</sup> Hz
1 J/mole	1.660 53 88 · 10 <sup>-24</sup>	8.359 34 73 c	2.506 069 27 · 10 <sup>9</sup>
1 kg	(1 kg) =	(1 kg)c/h =	(1 kg)c <sup>2</sup> /h =
1 kg	8.987 551 787... × 10 <sup>16</sup> J	4.524 439 15(23) × 10 <sup>41</sup> m <sup>-1</sup>	1.356 392 733(68) × 10 <sup>50</sup> Hz
1 m <sup>-1</sup>	(1 m <sup>-1</sup> )hc =	(1 m <sup>-1</sup> ) =	(1 m <sup>-1</sup> )c =
1 m <sup>-1</sup>	1.986 445 501(99) × 10 <sup>-25</sup> J	1 m <sup>-1</sup>	299 792 458 Hz
1 Hz	(1 Hz)h/c =	(1 Hz)/c =	(1 Hz) =
1 Hz	6.626 068 96(33) × 10 <sup>-34</sup> J	3.335 640 951... × 10 <sup>-9</sup> m <sup>-1</sup>	1 Hz
1 K	(1 K)k =	(1 K)k/hc =	(1 K)k/h =
1 K	1.380 6504(24) × 10 <sup>-23</sup> J	69.503 56(12) m <sup>-1</sup>	2.083 6644(36) × 10 <sup>10</sup> Hz
1 eV	(1 eV) =	(1 eV)/c <sup>2</sup> =	(1 eV)/h =
1 eV	1.602 176 487(40) × 10 <sup>-19</sup> J	1.782 661 758(44) × 10 <sup>-36</sup> kg	2.417 989 454(60) × 10 <sup>14</sup> Hz
1 u	(1 u)c <sup>2</sup> =	(1 u) =	(1 u)c <sup>2</sup> /h =
1 u	1.492 417 830(74) × 10 <sup>-10</sup> J	1.660 538 782(83) × 10 <sup>-27</sup> kg	2.252 342 7369(32) × 10 <sup>23</sup> Hz
1 E <sub>h</sub>	(1 E <sub>h</sub> ) =	(1 E <sub>h</sub> )/c <sup>2</sup> =	(1 E <sub>h</sub> )/h =
1 E <sub>h</sub>	4.359 743 94(22) × 10 <sup>-18</sup> J	4.850 869 34(24) × 10 <sup>-35</sup> kg	6.579 683 920 722(44) × 10 <sup>15</sup> Hz

The values of some energy equivalents derived from the relations  $E = mc^2 = hc/\lambda = h\nu = kT$ , and based on the 2006 CODATA adjustment of the values of the constants; 1 eV = (e/C) J, 1 u =  $m_u = \frac{1}{12} m(^{12}\text{C}) = 10^{-3}$  kg mol<sup>-1</sup>/N<sub>A</sub>, and  $E_h = 2R_{\infty}hc = \alpha^2 m_e c^2$  is the Hartree energy (hartree).

J/mole

6.022 141 74 · 10<sup>23</sup> (N<sub>A</sub>)

5.41 243 112 · 10<sup>40</sup>

0.119 626 565

3.690 312 7 · 10<sup>-10</sup>

8.314 472 47 (R)

9.648 533 48 · 10<sup>4</sup>

8.987 551 78 · 10<sup>13</sup>

2.625 499 62 · 10<sup>6</sup>

## Energy Equivalents

	Relevant unit		
	K	eV	u
1 J	(1 J)/k = 7.242 963(13) × 10 <sup>22</sup> K	(1 J) = 6.241 509 65(16) × 10 <sup>18</sup> eV	(1 J)/c <sup>2</sup> = 6.700 536 41(33) × 10 <sup>9</sup> u
1 J/mole	0.120 272 21	1.036 426 88 × 10 <sup>-5</sup>	1.112 650(1) × 10 <sup>-14</sup>
1 kg	(1 kg)c <sup>2</sup> /k = 6.509 651(11) × 10 <sup>39</sup> K	(1 kg)c <sup>2</sup> = 5.609 589 12(14) × 10 <sup>35</sup> eV	(1 kg) = 6.022 141 79(30) × 10 <sup>26</sup> u
1 m <sup>-1</sup>	(1 m <sup>-1</sup> )hc/k = 1.438 7752(25) × 10 <sup>-2</sup> K	(1 m <sup>-1</sup> )hc = 1.239 841 875(31) × 10 <sup>-6</sup> eV	(1 m <sup>-1</sup> )h/c = 1.331 025 0394(19) × 10 <sup>-15</sup> u
1 Hz	(1 Hz)h/k = 4.799 2374(84) × 10 <sup>-11</sup> K	(1 Hz)h = 4.135 667 33(10) × 10 <sup>-15</sup> eV	(1 Hz)h/c <sup>2</sup> = 4.439 821 6294(64) × 10 <sup>-24</sup> u
1 K	(1 K) = 1 K	(1 K)k = 8.617 343(15) × 10 <sup>-5</sup> eV	(1 K)k/c <sup>2</sup> = 9.251 098(16) × 10 <sup>-14</sup> u
1 eV	(1 eV)/k = 1.160 4505(20) × 10 <sup>4</sup> K	(1 eV) = 1 eV	(1 eV)/c <sup>2</sup> = 1.073 544 188(27) × 10 <sup>-9</sup> u
1 u	(1 u)c <sup>2</sup> /k = 1.080 9527(19) × 10 <sup>13</sup> K	(1 u)c <sup>2</sup> = 931.494 028(23) × 10 <sup>6</sup> eV	(1 u) = 1 u
1 E <sub>h</sub>	(1 E <sub>h</sub> )/k = 3.157 7465(55) × 10 <sup>5</sup> K	(1 E <sub>h</sub> ) = 27.211 383 86(68) eV	(1 E <sub>h</sub> )/c <sup>2</sup> = 2.921 262 2986(42) × 10 <sup>-8</sup> u

The values of some energy equivalents derived from the relations  $E = mc^2 = hc/\lambda = h\nu = kT$ , and based on the 2006 CODATA adjustment of the values of the constants; 1 eV = (e/C) J, 1 u =  $m_u = \frac{1}{12} m(^{12}\text{C}) = 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}/N_A$ , and  $E_h = 2R_\infty hc = \alpha^2 m_e c^2$  is the Hartree energy (hartree).

Figure 122: fattori di conversione per l'energia