

Appunti Fisica statistica

Tommaso Miliani

27-11-25

1 Ripassino

L'energia totale del sistema si può scrivere come la somma delle energie di tutti i sottosistemi e dunque ϵ dipende solamente dagli stati di ogni sottosistema. Si può verificare che la probabilità che si verifichi un certo stato per un singolo sottosistema come

$$\prod = \frac{e^{-\beta\epsilon_i}}{\sum_{\alpha} e^{-\beta\epsilon_{\alpha}}} \quad (1)$$

E dunque l'energia totale come

$$E = \sum_{i=1}^N \epsilon_i \quad (2)$$

Se si volesse calcolare il contributo all'energia media totale si utilizzerebbe una distribuzione del seguente tipo (con un determinato valore atteso del contributo dell'energia di ognuno dei sottosistemi):

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{\sum \epsilon_i e^{-\beta\epsilon_i}}{\sum e^{-\beta\epsilon_i}} \quad (3)$$

2 Somma dei contributi energetici interni e determinazione della funzione energetica

Una cosa utile è che la somma sopra è una somma su tutti i possibili stati microscopici e dunque può essere utile cercare di passare da una somma degli stati ad una somma sui singoli valori dell'energia. La somma sugli stati si esprime come

$$\sum e^{-\beta\epsilon_i}$$

Invece di sommare solamente i singoli stati, posso sommare rispetto a tutti i contributi energetici introducendo una funzione $g(\epsilon)$ che conta per ogni valore dell'energia quanti sono gli stati microscopici che hanno quel determinato valore dell'energia:

$$\sum g(\epsilon) e^{-\beta\epsilon_i}$$

Se invece di avere una somma continua di stati o di energie, ad un integrale su i possibili valori dell'energia in funzione della funzione $g(\epsilon)$, come

$$\sum g(\epsilon) e^{-\beta\epsilon_i} \rightarrow \int_{\epsilon_{min}}^{\epsilon_{max}} g(t) e^{-\beta\epsilon} d\epsilon$$

La funzione $g(\epsilon)$ $d\epsilon$ mi descrive il numero di stati nei quali l'energia varia tra ϵ e $\epsilon + d\epsilon$ e prende il nome di funzione di densità degli stati: è infatti una densità di energia. Dunque si può ottenere il valore atteso dell'energia dei singoli sottosistemi come

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{\int \epsilon g(\epsilon) e^{-\beta\epsilon} d\epsilon}{\int g(\epsilon) e^{-\beta\epsilon}}$$

Si osserva, da questa funzione, che ci siamo ricondotti a integrali definiti in funzioni ad una sola variabile. Questo è un problema che si risolve sempre (o si risolve analiticamente o con un calcolatore): quando l'integrale è ben definito allora lo si sa sempre calcolare e dunque l'energia sui sottosistemi è risolta purché io riesca a determinare la funzione $g(\epsilon)$, anche se non si deve conoscere totalmente in quanto si deve solo conoscere il suo valore a meno di una costante.

3 Determinazione della funzione $g(\epsilon)$ quando la funzione energetica dipende quadraticamente dalla variabile microscopica

E' possibile determinare questa funzione ponendoci nel caso in cui il singolo sottosistema abbia come energia

$$\epsilon = \frac{1}{2}mv_x^2$$

Posso definire, nello spazio della velocità v_x il numero di stati, e dunque lo stato infinitesimo all'interno dello spazio delle fasi è dato da

$$dN = \frac{dv_x}{\Delta v}$$

E dunque posso esprimere la funzione $g(\epsilon)$ come

$$g(\epsilon)d\epsilon = \frac{dN}{d\epsilon}d\epsilon = \frac{1}{\Delta v} \frac{dv_x}{d\epsilon}d\epsilon$$

Adesso non mi resta che calcolare la derivata della funzione v_x nella seguente maniera:

$$v_x = \sqrt{\frac{2\epsilon}{m}} \implies \frac{dx}{d\epsilon} = \frac{1}{d\epsilon} \sqrt{\frac{2\epsilon}{m}} = \frac{1}{\sqrt{2m\epsilon}}$$

E allora si è determinata la funzione $g(\epsilon)$ come

$$g(\epsilon) = \frac{1}{\Delta v \sqrt{2m}} \epsilon^{-\frac{1}{2}} + c$$

Si può quindi determinare il valore atteso di ϵ :

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{\int \epsilon^{\frac{1}{2}} e^{-\beta\epsilon} d\epsilon}{\int e^{-\frac{1}{2}\beta\epsilon} d\epsilon}$$

Risolvendo gli integrali:

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{\frac{\sqrt{\epsilon}}{2\beta^{\frac{3}{2}}}}{\frac{\sqrt{\epsilon}}{\sqrt{\beta}}} = \frac{1}{2\beta} = \frac{1}{2}k_B T$$

Se invece si volesse calcolare il contributo dell'energia media degli oscillatori armonici (e dunque l'energia non in funzione del tempo ma dello spazio), dovrebbe utilizzare una funzione energetica come

$$\epsilon = \frac{1}{2}kx^2$$

E dunque dire che

$$dN = \frac{dx}{\Delta x}$$

Dal punto di vista matematico questo calcolo è lo stesso di quello fatto prima, purché posso sostituire i dati che si hanno ora nelle espressioni di prima, posso dunque scrivere direttamente il risultato:

$$g(\epsilon) = \frac{1}{\Delta x \sqrt{2k}} \epsilon^{-\frac{1}{2}}$$

E dunque si ottiene di nuovo lo stesso risultato

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{1}{2}k_B T$$

Nel caso di un corpo rigido che ruota intorno ad un asse, il contributo all'energia di questo corpo è dato da

$$\epsilon = \frac{1}{2}I_c\omega^2$$

Questo è uguale all'esempio di prima purché si sostituiscano le costanti: si trova dunque che

$$g(\epsilon) = \frac{1}{\Delta\omega\sqrt{2I}}\epsilon^{-\frac{1}{2}}$$

Ottenendo lo stesso contributo energetico

$$\langle\epsilon\rangle = \frac{1}{2}k_B T$$

Questi tre casi hanno in comune il fatto che la dipendenza dalla variabile microscopica è al quadrato, dunque tutte le volte che si ha un sistema nel quale le variabili microscopiche contribuiscono in maniera additiva e quadratica allora si ha lo stesso contributo energetico come

$$\langle\epsilon\rangle = \frac{1}{2}k_B T$$

4 Teorema di equipartizione dell'energia e spiegazione capacità termiche per i gas mono, di e poli atomici

Il teorema di equipartizione non vale solamente se i contributi delle variabili microscopiche sono quadratiche, ma per semplicità si tratterà solamente il caso in cui la dipendenza dalla funzione energetica sia quadratica e additiva, allora ha la seguente espressione

$$\langle\epsilon\rangle = \frac{1}{2}k_B T \quad (4)$$

Questo risultato permette di risolvere il mistero dei calori specifici dei gas perfetti e perché dipenda dal fatto che siano monoatomici, diatomici o poliatomici. Il caso monoatomico è tale che

$$E = \sum k_i \quad k_i = \frac{1}{2}m(\vec{v})^2 = \frac{1}{2}m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)_i$$

Infine si trova, nel caso dell'energia interna è dato

$$U = \langle E \rangle = \sum k_i = N \langle k \rangle = N \frac{3}{2}k_B T$$

Si è trovato che l'energia interna del gas monoatomico è dato proprio dall'espressione sopra, dunque la capacità termica di un gas monoatomico è data esattamente da

$$C_V = \frac{dU}{dT} = \frac{3}{2}Nk_B$$

Nel caso in cui si abbia numero di moli $\mathcal{N} = 1$, allora si può dire che

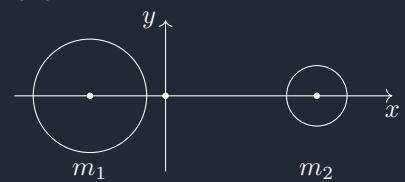
$$C_V = \frac{3}{2}R$$

L'estensione degli atomi fisicamente non ci interessa (anche se hanno una estensione ben definita) poiché la massa totale sta concentrata in una regione di spazio che è 5 volte più piccola dell'effettiva estensione dell'atomo. Si può dunque pensare che la massa totale possa essere tutta concentrata all'interno del nucleo per una molecola monoatomica (in buona approssimazione).

Per una molecola diatomica invece, questo oggetto è dato da due atomi e dunque in prima approssimazione posso considerarla come un corpo rigido: oscillando le molecole, in realtà non è ottima l'approssimazione di corpo rigido ma solamente se l'energia interna è piccola in quanto con poca energia gli atomi non oscillano molto. Si può dunque considerare la particella diatomica come se fossero due sferette collegate da una molla (con costante elastica molto grande approssimabile ad una sbarretta rigida) e massa zero. Dunque devo anche considerare i termini rotazionali delle molecole intorno al centro di massa:

$$K = K_{CM} + K_{ROT} = \frac{1}{2}m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) + \frac{1}{2}(I_x\omega_x^2 + I_y\omega_y^2 + I_z\omega_z^2)$$

Figura 1: Modellizzazione delle molecole diatomiche



I contributi energetici rotazionali per tutti gli assi non sono dello stesso ordine: I_x è molto più piccolo degli altri due e dunque l'energia cinetica è data da 5 pezzi quadratici additivi, ossia

$$U = N \frac{5}{2} k_B T \quad (5)$$

E dunque vale

$$\mathcal{C}_V = \frac{5}{2} R \quad (6)$$

Nel caso di un atomo poliatomico, non si ha più un asse rispetto al quale il momento di inerzia è molto minore degli altri due, dunque devo tenere anche conto della terza componente ottenendo esattamente per l'energia interna del sistema

$$U = 3Nk_B T \quad (7)$$

E dunque la capacità termica è data esattamente come

$$\mathcal{C}_V = 3R \quad (8)$$

Tuttavia, il contributo rispetto all'asse che passa dal centro di massa è trascurabile nel caso in cui le molecole poliatomiche è trascurabile e dunque ci si riconduce nel caso precedente come nel caso della CO₂ che è analogo all'energia della CO.

5 Schematizzazione energia del solido

E' possibile schematizzare l'energia interna di un solido come l'energia potenziale di tanti oscillatori armonici in quanto, quando si fornisce molta energia ad un reticolato, le molecole iniziano ad oscillare e dunque modificano la distanza tra di loro e la distanza dagli assi di rotazione (nel caso di e poli atomico). Dunque si ottiene l'energia attesa delle molecole come

$$E = \sum \frac{1}{2}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)_i + \frac{1}{2}(k_x x_i^2 + k_y y_i^2 + k_z z_i^2)$$

Allora l'energia interna del sistema è la somma di tutti i valori attesi dell'energia:

$$U = \langle E \rangle = 3Nk_B T \quad (9)$$

Allora la capacità termica di un solido è data da

$$\mathcal{C}_V \approx 3Nk_B = 3R \quad (10)$$

Per una mole di solido. Questa è nota come legge di Dulong-Petit. Questa è valida per temperature intermedie, infatti per temperature molto alte, le molecole non si comportano più come oscillatori armonici ma le vibrazioni diventano molto grandi. A basse temperature invece gli effetti quantistici diventano molto grandi e non è più valida.

6 Entropia in un sistema

Dato che si è detto che per ogni sistema l'entropia è tale che

$$S = Ns$$

Dove s è l'entropia dei singoli sottosistemi (atomi). Nella pratica questa funzione è meglio definita se N è molto grande. SI pul dunque determinare s :

$$s = -k_B \sum \pi_k \ln \pi_k \quad (11)$$

Dove si ha

$$\pi_k = \frac{e^{-\beta \epsilon_k}}{\sum_i e^{-\beta \epsilon_i}} = \frac{1}{z} e^{-\beta \epsilon_k}$$

Si ha dunque che

$$s = -k_B \sum \pi_k (\ln z + \beta \epsilon_k) = k_B \ln z \sum \pi_k + \beta k_B \sum \epsilon_k \pi_k = \\ k_B (\ln z + \beta \langle \epsilon \rangle)$$

Dato però, che per un gas monoatomico si ha che $\langle \epsilon \rangle = \frac{3}{2} k_B T = \frac{3}{2\beta}$, si ha che il contributo all'entropia di una singola particella è data esattamente da

$$s = k_B (\ln z + \frac{3}{2})$$

E allora il contributo totale all'entropia è data da

$$S = Ns = Nk_B (\ln z + \frac{3}{2})$$

Rimane dunque da definire solamente $\ln z$: questo si può fare attraverso la seguente funzione:

$$z = \sum e^{-\beta \epsilon_k} = \int \frac{dxdydz dv_x dv_y dv_z}{(\Delta x \Delta v)^3} e^{-\beta \epsilon(x,v)}$$

Dato che dipende solamente dalla velocità, si deve necessariamente avere che

$$\int_V \frac{dxdydz}{(\Delta x)^3} \int \frac{dv_x dv_y dv_z}{(\Delta V)^3} e^{-\beta \frac{1}{2} m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}$$

Il primo integrale è facile in quanto è solamente il seguente integrale:

$$\frac{V}{(\Delta x)^3} \left(\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\eta}{\Delta v} e^{-\frac{1}{2}\beta \eta^2} \right)^3$$

Allora, con la seguente sostituzione si ha che

$$x^2 = \frac{1}{2} m \beta \eta^2 \quad \frac{1}{\Delta v} \sqrt{\frac{2}{m \beta}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx = \frac{1}{\Delta v} \sqrt{\frac{2\pi}{m \beta}}$$

Si ottiene dunque che

$$z = \frac{V}{(\Delta x)^3} \frac{1}{(\Delta v)^3} \left(\frac{2\pi}{m \beta} \right)^{-\frac{3}{2}}$$

Allora si ottiene che

$$\ln z = \ln \frac{V}{(\Delta x)^3} + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi k_B}{m(\Delta v)^2} T \right)$$

Si definisce

$$\frac{m(\Delta v)^2}{2\pi k_B} = T_0 \quad (\Delta x)^3 = V_0$$

E dunque l'entropia totale è data da

$$S = Nk_B \left(\ln \left(\frac{V}{V_0} \right) + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) + \frac{3}{2} \right) \tag{12}$$

Questa espressione, che sembra valida, in realtà è molto sbagliata.