

Gas perfetto

Abstract

Come applicazione delle distribuzioni statistiche, ri-otteniamo le proprietà del gas perfetto che abbiamo studiato in Fisica Generale.

- Innanzitutto diciamo che utilizziamo dapprima una descrizione quantistica, ma poi rifacciamo una parte dei conti anche in formalismo classico (controllare).

- Il *modello* che usiamo è quello di un sistema di particelle identiche non interagenti confinate in una scatola di volume V .

Questo modello lo abbiamo già discusso più volte (ad esempio per il modello di Thomas - Fermi di atomo (gas di Fermi) (vedi), oppure per il modello di Einstein della radiazione (gas di fotoni)), e quindi già sappiamo come sono fatti i livelli, e come è fatta la densità degli stati, etc. (vedi Bowler pag 28 e segg.).

- Se il volume è abbastanza grande, questo sistema ha un continuo di livelli energetici che va da 0 a $+$, e una certa **densità degli stati**.

- Vedremo che bisogna calcolare la densità degli stati per poter esprimere le due condizioni sul numero totale di particelle e sull'energia totale.

Infatti queste due condizioni, nel caso di un sistema con livelli discreti si scriverebbero come :

$$\sum_{i=1}^n N_i = \sum_{i=1}^n e^{-\beta E_i} = N$$

$$\sum_{i=1}^n N_i E_i = \sum_{i=1}^n E_i e^{-\beta E_i} = E$$

(essendo particelle classiche usiamo la distribuzione di Maxwell-Boltzmann).

Nel nostro caso, se il volume è abbastanza grande, possiamo come già detto supporre che i livelli di energia siano pressoché continui, e quindi le sommatorie diventano integrali.

Tuttavia, integrando sull'energia, dobbiamo tenere conto della densità degli stati.

Dobbiamo cioè tenere conto del fatto che, sebbene la distribuzione delle componenti del sistema in energia, cioè il numero di **componenti** che si trova in ognuno degli *stati* del sistema, è espressa dalla distribuzione di Maxwell-Boltzmann (modello classico), nel nostro caso il numero di **stati** contenuti nell'intervallo di energia $[E, E+dE]$ varia con E .

Questa variazione è appunto espressa dalla densità degli stati in energia, e dunque prima di integrare sull'energia dobbiamo moltiplicare la distribuzione di Maxwell-Boltzmann per la densità degli stati in energia.

- Da queste due condizioni ricaviamo l'espressione di e e N in funzione di N e E .

Daltronde questo è lo scopo ultimo della meccanica statistica : raccordare grandezze 'macroscopiche' a grandezze 'microscopiche').

• Approccio quantistico

Introduzione

Vogliamo esprimere il numero totale degli stati e l'energia totale, sommando tutti i numeri di occupazione di tutti i livelli energetici e sommando tutti i numeri di occupazione di tutti i livelli energetici moltiplicati per l'energia di ogni stato rispettivamente.

Come detto nell'abstract, se il volume della scatola è sufficientemente grande, possiamo supporre che i livelli energetici siano talmente fitti da variare con continuità, e dunque possiamo passare dalle somme agli integrali.

Nel fare questo dobbiamo tenere però presente che, sebbene la distribuzione di Maxwell - Boltzmann esprima il numero di *componenti* del sistema (molecole) che stanno in un certo *stato* caratterizzato dall'energia E , il numero di *stati* che hanno energia compresa tra E e $E+dE$ non è costante, ma è espresso da una certa '*densità degli stati in energia*'.

Dunque per esprimere il numero totale di componenti (molecole) e l'energia totale, prima di integrare sull'energia la distribuzione di Maxwell - Boltzmann, la dobbiamo moltiplicare per questa distribuzione degli stati in energia.

Densità degli stati in energia

Vogliamo dunque calcolare il numero di stati (di ogni componente del sistema) che hanno un'energia compresa tra E e $E+dE$.

Per arrivare a questa quantità per semplicità calcoliamo dapprima il numero di stati che hanno momento lineare compreso tra p e $p+dp$.

Poi, consideriamo il fatto che abbiamo a che fare con particelle libere, e dunque la loro energia è solo energia cinetica, e si può esprimere in termini di momento lineare.

Quindi possiamo facilmente arrivare alla densità degli stati in funzione dell'energia.

- Cominciamo dunque col calcolare il numero di stati che posseggono un momento lineare compreso nell'intervallo $[p, p+dp]$.

Poiché quello che ci interessa è l'energia, ci riferiamo al modulo di p .

Mettiamoci nello spazio dei momenti, in cui ogni punto rappresenta uno stato del sistema con un certo momento. Allo stesso modo, una sfera di raggio p contiene tutti gli stati con momento minore o uguale a p , mentre uno strato sferico di raggio p e spessore dp contiene tutti gli stati con momento compreso tra p e $p+dp$.

Nello spazio dei momenti il volume di questo strato sferico è

$$4 \pi p^2 dp.$$

Se stabiliamo che in questo spazio delle p uno stato è rappresentato non da un punto, ma da un volumetto h^3 (possiamo pensare agli errori di misura, o al principio di indeterminazione), allora il rapporto tra il volume dello strato sferico appena calcolato e questo volumetto ci dice il numero di stati con momento compreso tra p e $p+dp$.

Infine, dobbiamo considerare che tutte le quantità che abbiamo adoperato, sono da considerarsi 'per unità di volume' (nel senso di volume dello spazio fisico). Dunque per avere il numero di stati con momento compreso tra p e $p+dp$ contenuti nella scatola di volume V dobbiamo appunto moltiplicare per V (ma io questo fatto qui non l'ho capito bene!) [hint: vedi alla fine del modello di Debye a tre dimensioni (vedi calori specifici)] :

$$dn = \frac{4}{h^3} p^2 V dp$$

(densità degli stati rispetto al momento lineare)

• Esprimendo il momento in funzione dell'energia (che è energia solo cinetica) possiamo arrivare alla densità degli stati rispetto alla variazione di energia:

$$p^2 = 2 m E$$

da cui

$$p = (2 m E)^{1/2} \quad dp = \frac{1}{2} (2m)^{1/2} E^{-1/2} = \frac{\sqrt{2m}}{2 \sqrt{E}}$$

Allora, se il numero di stati con momento compreso tra p e $p+dp$ è

$$dn = \frac{4}{h^3} p^2 V dp$$

il numero di stati con energia compresa tra E e $E+dE$ è

$$dn = \frac{4}{h^3} \frac{2mE}{2 \sqrt{E}} V \sqrt{2m} \frac{1}{2 \sqrt{E}} dE = \frac{4}{h^3} V m \sqrt{2m} \frac{1}{2} \frac{dE}{\sqrt{E}} = C \frac{dE}{\sqrt{E}}$$

(densità degli stati rispetto all'energia)

dove abbiamo posto

$$C = \frac{4}{h^3} V m \sqrt{2m}$$

Significato fisico di C (temperatura)

Per ottenere un'espressione di C in funzione di parametri macroscopici, adottiamo la seguente strategia. Calcoliamo l'energia media per particella in due modi diversi: la prima volta usando la meccanica statistica, e dunque in termini dei parametri microscopici m e h , e la seconda volta usando la termodinamica, a partire dal calore specifico, e dunque in termini di parametri macroscopici.

Confrontando le due espressioni ottenute per l'energia media ricaviamo una relazione tra parametri microscopici e macroscopici.

In seguito studieremo anche l'altro parametro microscopico: λ .

Vediamo come il 'ponte' tra modello microscopico e modello macroscopico è il calore specifico.

- prima espressione dell'energia media per particella

Ora abbiamo gli elementi per esprimere numero totale di particelle ed energia totale in forma integrale :

$$C \int_0^{\infty} \sqrt{e} e^{-e} de = N$$

$$C \int_0^{\infty} \sqrt{e} e^{-e} e de = E.$$

Queste due espressioni integrali esprimono la relazioni tra i parametri C e e (parametri microscopici), e il numero totale di stati e l'energia totale (parametri macroscopici).

Notiamo che e deve essere una costante negativa (sennò gli integrali non convergono). Allora pongo $e = -k$, con k costante positiva, e poi faccio un cambio di variabile : $e \rightarrow y^2$. Lasciando perdere le costanti e concentrandoci solo sugli integrali si ha :

$$\int_0^{\infty} e^{-1/2} e^{-e} de = 2 \int_0^{\infty} y e^{-ky^2} y dy$$

$$\int_0^{\infty} e^{-1/2} e^{-e} e de = 2 \int_0^{\infty} y^{6/2} e^{-ky^2} y dy$$

ed entrambi questi integrali si risolvono con gli integrali gaussiani :

$$2 \int_0^{\infty} y e^{-ky^2} y dy = \int_{-\infty}^{\infty} y^2 e^{-ky^2} dy = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{k^3}}$$

$$2 \int_0^{\infty} y^{6/2} e^{-ky^2} y dy = \int_{-\infty}^{\infty} y^4 e^{-ky^2} dy = -\frac{\partial^2}{\partial k^2} \left(\frac{\pi}{k} \right)^{1/2} = \frac{3}{4} \sqrt{\frac{\pi}{k^5}}.$$

Dunque, mettendo il risultato di questi integrali nelle due espressioni di N e E scritte prima, possiamo scrivere la relazione di C e e con N e E :

$$\frac{C}{2} \sqrt{e} e^{-e} = N$$

$$\frac{3C}{4} \sqrt{e} e^{-e} e = E.$$

Il rapporto tra queste due quantità rappresenta l'energia media per componente (energia per particella) :

$$\begin{aligned} \frac{E}{N} &= \frac{3 C \sqrt{e}}{4} \left(- \right)^{-\frac{5}{2}} \left(- \right)^{\frac{3}{2}} \frac{2}{C \sqrt{e}} = \\ &= \frac{3}{2} \left(- \right)^{-1} = -\frac{3}{2} \frac{1}{e}. \end{aligned}$$

- seconda espressione dell'energia media per particella (ottenuta termodinamicamente)

Adesso possiamo 'svelare' che il nostro modello di particelle libere nella scatola ci serviva per descrivere un gas perfetto.

Sappiamo dalla termodinamica che il calore specifico a volume costante per una mole di gas perfetto monoatomico è (vedi Mencuccini vol I pag 529) :

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

D'altra parte per definizione il calore specifico è il fattore di proporzionalità tra una certa variazione di temperatura e la quantità di calore (energia) legata a quella variazione di temperatura.

Allora, se poniamo lo zero dell'energia alla temperatura dello zero assoluto, l'energia totale (il calore) di una mole di gas perfetto monoatomico a volume costante è data dal prodotto del calore specifico per la temperatura assoluta :

$$E = \frac{3}{2} R T.$$

In realtà, più in generale, il calore specifico potrebbe essere una funzione della temperatura. Allora, più precisamente, dobbiamo definirlo come l'integrale sulla temperatura dell'energia totale.

Nel nostro caso dunque, più che di moltiplicazione del calore specifico per la temperatura, dovremmo parlare di integrazione.

Poichè la costante dei gas perfetti R è uguale alla costante di Boltzmann per il numero di Avogadro, abbiamo che l'energia media per particella di una mole di gas perfetto è

$$\langle E \rangle = \frac{E}{\mathcal{N}} = \frac{1}{\mathcal{N}} \frac{3}{2} \mathcal{N} K_B T = \frac{3}{2} K_B T$$

con K_B costante di Boltzmann.

Se adesso confrontiamo le due espressioni dell'energia media, ottenute la prima con la meccanica statistica e la seconda con la termodinamica, ri-otteniamo per il significato di inverso della temperatura :

$$\equiv -\frac{1}{K_B T}.$$

Commenti

- Quando abbiamo introdotto per la prima volta il parametro β , gli abbiamo attribuito il significato di inverso della temperatura. Tuttavia in quel caso lo abbiamo fatto ponendo l'ipotesi di livelli energetici equispaziati, e integrando sull'energia (vedi).

In questo caso, poiché gli stati hanno una distribuzione in energia che non è uniforme, bensì hanno una distribuzione che va come la radice dell'energia (vedi), non potevamo arrivare subito alla stessa conclusione sul significato di β .

La conseguenza è che l'energia media per particella in questo caso non è $K_B T$ come nel caso astratto con livelli equispaziati che abbiamo trattato come esempio quando abbiamo sviluppato le distribuzioni statistiche (vedi), ma $(3/2) K_B T$.

- Il conto appena visto è stato fatto partendo dai livelli energetici, e quindi è un approccio quantistico.

Un approccio classico partirebbe invece descrivendo lo stato del sistema come un punto dello spazio delle fasi, e cioè descritto da una coppia di valori p e q .

Allora bisogna usare una 'funzione peso'

e

dove anche questa volta l'energia è l'energia cinetica

$$\frac{p^2}{2m}$$

L'energia non dipende dunque dalla posizione della particella, ma solo dal suo momento p .

Tuttavia, in un contesto classico, la strategia non è quella di fare la media delle energie tenendo conto della densità dell'energia, ma è quella di integrare sullo spazio delle fasi, ritenendo che il peso statistico relativo ad un certo punto dello spazio delle fasi è ancora di $(3/2)$ (particella libera, cioè $(3/2)$ (questa frase è quasi inudibile)) cioè $e^{-(3/2)\beta E}$, con una costante davanti (\dots).

Significato fisico di μ (potenziale chimico)

Tra parentesi da qua si può ricavare μ .

Vi scrivo il risultato, perché questa è una cosa che ci servirà in seguito.

L' e lo scrivo come $e^{\mu/K_B T}$ (dove, aggiunta mia, μ è il potenziale chimico) :

$$e = e^{\frac{\mu}{K_B T}} = \frac{N}{V} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{m K_B T} \right)^{3/2}$$

Quindi questa è l'espressione del potenziale chimico μ per un gas perfetto, descritto (il gas) come delle particelle chiuse in una scatola.

Tale potenziale chimico è quindi assegnato dando il numero delle particelle N , la temperatura T , ...

Notare che \hbar interviene quando fissiamo il numero degli stati compresi tra E e $E+dE$. Infatti stiamo dando una descrizione quantistica della particella nella scatola.

Da un punto di vista classico questo \hbar non compariva. Poi capiremo perché il modello quantistico fa comparire \hbar .

• Approccio classico

Vogliamo adesso ri-ottenere un'espressione della densità degli stati rispetto all'energia, ma utilizzando un approccio classico.

Vediamo che la comparsa di \hbar è legata a questo approccio classico.

E' importante perché ad esso soggiace un teorema (enunciato da Maxwell) che si chiama "Teorema di equipartizione dell'energia".

Dunque affrontiamo il conto classicamente.

Lo stato del sistema è dunque rappresentato da un punto nello spazio delle fasi.

La probabilità che una componente del sistema stia in un certo punto dello spazio delle fasi, è pari all'esponenziale dell'energia associata a quel punto, diviso $K T$.

L'energia è infatti una funzione delle \mathbf{p} e delle \mathbf{q} .

Notiamo che adesso quindi stiamo usando una differente rappresentazione : lo stato del sistema non è individuato dall'energia, ma da \mathbf{p} e \mathbf{q} , e l'energia è una funzione di \mathbf{p} e \mathbf{q} .

Calcoliamo dunque l'energia media per particella lavorando nello spazio delle fasi e usando come fattore peso $e^{-E/KT}$ dove E è l'energia del punto dello spazio delle fasi in questione. Trattandosi di particelle libere, l'energia è energia cinetica.

L'energia media per particella è dunque :

$$\langle E \rangle = \int e^{-\frac{p^2}{2mKT}} \frac{p^2}{2m} dp_x dp_y dp_z dx dy dz.$$

Dobbiamo però normalizzare, dividendo per l'integrale del fattore peso :

$$\langle E \rangle = \frac{\int e^{-\frac{p^2}{2mKT}} \frac{p^2}{2m} dp_x dp_y dp_z dx dy dz}{\int e^{-\frac{p^2}{2mKT}} dp_x dp_y dp_z dx dy dz}.$$

L'integrazione sulle variabili di posizione \mathbf{x} , \mathbf{y} e \mathbf{z} fa comparire solo il volume V della scatola, in quanto gli integrandi dipendono solo dal momento. Questo volume compare poi sia al numeratore che al denominatore, e quindi si semplifica.

Inoltre possiamo separare gli integrali, in quanto $p^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2$:

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \frac{\int e^{-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mKT}} \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} dp_x dp_y dp_z}{\int e^{-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mKT}} dp_x dp_y dp_z} = \\ &= \frac{\int e^{-\frac{p_x^2}{2mK_B T}} \frac{p_x^2}{2m} dp_x}{\int e^{-\frac{p_x^2}{2mK_B T}} dp_x} + \frac{\int e^{-\frac{p_y^2}{2mK_B T}} \frac{p_y^2}{2m} dp_y}{\int e^{-\frac{p_y^2}{2mK_B T}} dp_y} + \frac{\int e^{-\frac{p_z^2}{2mK_B T}} \frac{p_z^2}{2m} dp_z}{\int e^{-\frac{p_z^2}{2mK_B T}} dp_z} \end{aligned}$$

(per i conti vedi file a parte)

Anche in questo caso possiamo usare gli integrali gaussiani (vedi conti espliciti).

Facendo i conti, ognuno dei tre termini dà un contributo pari a $(K_B T)/2$, e quindi in definitiva

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2} K_B T \text{ (energia media per particella).}$$

Abbiamo quindi ri-ottenuto lo stesso risultato anche con questo approccio classico (di meccanica statistica).

Commento

Ogni particella libera ha tre gradi di libertà.

Allora questo risultato si può leggere dicendo che in ogniuna delle tre direzioni coordinate, il moto di ogni particella è caratterizzato da una stessa energia media, pari a $(K_B T)/2$.

• Teorema di equipartizione dell'energia

Sistema di oscillatori armonici

Consideriamo ora un modello di gas perfetto fatto anziché da tante particelle libere, da tanti oscillatori armonici tridimensionali.

((?) il prof nella registrazione dice unidimensionale, e nell'Hamiltoniana scrive X . Ma da quello che segue io credo che sia tridimensionale!)

Per ognuno di esse l'Hamiltoniana è

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{m}{2} r^2.$$

I livelli energetici di ogni componente sono quindi

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \quad .$$

Eseguendo adesso dei passaggi analoghi a quelli appena fatti abbiamo :

$$\langle E \rangle = \frac{\int e^{-\left(\frac{p^2}{2m} + \frac{m}{2} \frac{x^2}{2}\right)/K_B T} \left(\frac{p^2}{2m} + \frac{m}{2} \frac{x^2}{2}\right) dp_x dp_y dp_z dx dy dz}{\int e^{-\left(\frac{p^2}{2m} + \frac{m}{2} \frac{x^2}{2}\right)/K_B T} dp_x dp_y dp_z dx dy dz} =$$

(vedi conti espliciti) (in realtà per ora i conti non ci sono ancora)

$$= \frac{\int e^{-\frac{p_x^2}{2mK_B T}} \frac{p_x^2}{2m} dp_x}{\int e^{-\frac{p_x^2}{2mK_B T}} dp_x} + \frac{\int e^{-\frac{p_y^2}{2mK_B T}} \frac{p_y^2}{2m} dp_y}{\int e^{-\frac{p_y^2}{2mK_B T}} dp_y} + \frac{\int e^{-\frac{p_z^2}{2mK_B T}} \frac{p_z^2}{2m} dp_z}{\int e^{-\frac{p_z^2}{2mK_B T}} dp_z} +$$

$$+ \frac{\int e^{-\frac{m}{2K_B T} \frac{x^2}{2}} \frac{m}{2} \frac{x^2}{2} dx}{\int e^{-\frac{m}{2K_B T} \frac{x^2}{2}} dx} + \frac{\int e^{-\frac{m}{2K_B T} \frac{y^2}{2}} \frac{m}{2} \frac{y^2}{2} dy}{\int e^{-\frac{m}{2K_B T} \frac{y^2}{2}} dy} + \frac{\int e^{-\frac{m}{2K_B T} \frac{z^2}{2}} \frac{m}{2} \frac{z^2}{2} dz}{\int e^{-\frac{m}{2K_B T} \frac{z^2}{2}} dz} =$$

e quindi, con l'aiuto degli integrali gaussiani, abbiamo 6 termini ognuno dei quali vale $(K_B T)/2$.

Possiamo dire che in questo caso per ogni grado di libertà ho un'energia media pari a

$K_B T$.

In definitiva il risultato è :

$$\langle E \rangle = 3 K_B T.$$

Sistema di rotatori rigidi

Se invece di considerare oscillatori armonici considerassimo rotatori rigidi, avremmo per ogni componente un Hamiltoniana :

$$H = \frac{l^2}{2 I}.$$

Se allora considero come variabili dinamiche gli angoli, posso sempre fare gli stessi passaggi di prima, separando tre termini, uno per ogni dimensione, e poi usare gli integrali gaussiani, ottenendo un contributo all'energia media pari a $(K_B T)/2$ per ogni componenti, e in totale

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2} K_B T.$$

Questi risultati così simili (che in effetti sono dovuti alla forma della distribuzione di Maxwell - Boltzmann)

portano ad enunciare il seguente teorema.

Teorema di equipartizione dell'energia

Ad ogni termine dell'Hamiltoniana (di singola componente) quadratico rispetto alle coordinate generalizzate compete un'energia media pari a $(k_B T)/2$ per ogni componente.

Possiamo infine portare avanti i conti per l'energia media per il sistema di oscillatori armonici anche in formalismo quantistico, pervenendo allo stesso risultato almeno nel limite ad alte energie.

Questa cosa l'ho messa nel file dedicato al calore specifico dei solidi.