

Distribuzioni statistiche dei gas perfetti

1. Proprietà dei sistemi di particelle identiche

In meccanica quantistica i sistemi di particelle identiche godono di importanti proprietà, che li differenziano dai sistemi classici ed hanno conseguenze osservabili al livello macroscopico. Il principio fisico fondamentale è il *principio di indistinguibilità*, che può essere formulato nel seguente modo: *il risultato di qualunque osservazione su un sistema di particelle identiche è indipendente dall'ordine delle particelle*. Questo principio si può ricondurre al principio di indeterminazione. Infatti da quest'ultimo segue che il concetto classico di traiettoria perde di significato e non è quindi possibile seguire una data particella lungo la sua traiettoria. Se a un dato istante si sono osservate le posizioni di N particelle nei punti $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N$ e a un istante successivo troviamo una particella nel punto \mathbf{x} , non si può stabilire di quale particella si tratti. Da questo segue che le particelle identiche risultano indistinguibili.

Il principio di indistinguibilità ha importanti conseguenze sugli operatori che rappresentano le osservabili del sistema e sui vettori di stato. Un operatore A , che rappresenta una data grandezza fisica, è generalmente una funzione delle coordinate delle N particelle: $A = A(q_1, \dots, q_N)$, dove con q_i si è indicato il set di tutte le variabili (coordinate, momenti coniugati, spin, ecc.) della particella i -esima. Allora il principio di indistinguibilità richiede che A sia simmetrica nelle variabili di tutte le particelle, ovvero che sia invariante per una qualunque permutazione di queste variabili. Altrimenti i risultati delle misure di A dipenderebbero dall'ordine delle particelle.

Riguardo ai vettori di stato, ovvero alle funzioni d'onda, è naturale pensare che gli stati fisici del sistema non dipendano dall'ordine delle particelle. Tuttavia è in linea di principio possibile che il vettore di stato $|\psi\rangle$ e il ket $P|\psi\rangle$, dove P è un operatore di permutazione delle particelle, siano linealmente indipendenti. In tal caso si avrebbero due (e in generale $N!$) stati quantici indipendenti, ma non distinguibili all'osservazione. Si avrebbe allora la cosiddetta *degenerazione di scambio*, che si ha in fisica classica. In questo caso è l'esperienza a dirci che non c'è degenerazione di scambio e che si ha un solo stato fisico. I vettori ket con permutazioni delle particelle possono quindi differire solo per un fattore di fase.

Se in particolare consideriamo lo scambio della particella i con la particella j e indichiamo con P_{ij} il corrispondente operatore di scambio, si ha

$$(1.1) \quad P_{ij}|\psi\rangle = \epsilon_{ij}|\psi\rangle$$

e dalla relazione $P_{ij}^2 = \mathbb{1}$ segue $\epsilon_{ij} = \pm 1$. Si dimostra poi facilmente che ϵ_{ij} non dipende dalla coppia delle particelle scambiate, né dagli stati quantici occupati, né dall'interazione, né dal numero N delle particelle, né dallo stato $|\psi\rangle$ del sistema. Essa può quindi dipendere solo dal tipo di particelle e si dimostra che dipende unicamente dallo spin. Ponendo allora $\epsilon_{ij} = \epsilon$, si verificano i due casi seguenti:

$$(1.2) \quad \begin{cases} \text{spin intero:} & \epsilon = +1, \quad \text{bosoni} \\ \text{spin semi-intero:} & \epsilon = -1, \quad \text{fermioni} \end{cases}$$

dove la denominazione di *bosoni* e *fermioni* deriva, come è noto, dalla statistica a cui obbediscono le due classi di particelle. In conclusione si ha il seguente importante risultato: *la funzione d'onda*

di un sistema di bosoni deve essere simmetrica nello scambio delle variabili di una qualunque coppia di particelle, mentre la funzione d'onda dei fermioni deve essere antisimmetrica.

Consideriamo un sistema di particelle indipendenti, come ad esempio un gas perfetto, di cui ci occuperemo più avanti. La funzione d'onda del sistema si può esprimere mediante il prodotto delle funzioni d'onda delle singole particelle. Questo prodotto andrà poi completamente simmetrizzato nel caso dei bosoni, o antisimmetrizzato nel caso dei fermioni. In quest'ultimo caso si verifica l'importante risultato espresso dal principio di Pauli: *due fermioni identici non possono occupare lo stesso stato quantico*. Infatti se α indica uno stato quantico di particella singola e $\phi_\alpha(q_i)$ e $\phi_\alpha(q_j)$ sono le funzioni d'onda di due fermioni i e j , il prodotto $\phi_\alpha(q_i)\phi_\alpha(q_j)$ è intrinsecamente simmetrico nello scambio di i con j , per cui antisimmetrizzando si ottiene una funzione identicamente nulla.

2. Condizioni di equilibrio e distribuzione statistica

Vogliamo applicare le proprietà di simmetria richiamate sopra per trovare le distribuzioni statistiche di un gas perfetto. Per arrivare al risultato nel modo più semplice, non useremo i metodi più generali della meccanica statistica, ma soltanto il calcolo combinatorio per valutare i modi di occupazione degli stati.

Il problema fondamentale della meccanica statistica consiste nel trovare la distribuzione dei diversi stati quantici di un microsistema (atomo, molecola o semplice particella), quando si ha un gran numero di microsistemi identici debolmente interagenti fra loro e in equilibrio termico alla temperatura T . Secondo la teoria di Boltzmann, l'equilibrio si realizza quando l'intero sistema si trova nello stato macroscopico più probabile, intendendo come stato macroscopico un insieme di stati quantici così vicini fra loro in energia da non essere distinguibili al livello macroscopico. Poiché gli stati quantici della stessa energia si considerano equiprobabili, la probabilità di realizzazione di un certo stato macroscopico è proporzionale al numero di stati quantici distinti che gli corrispondono. L'equilibrio termodinamico del sistema dipende quindi in maniera essenziale da questi numeri.

Affronteremo questo problema nel caso, facilmente trattabile, del gas perfetto, formato da N molecole di massa m molto debolmente interagenti fra loro e racchiuse in un volume V . Studieremo in particolare i tre casi seguenti:

- a) *gas ideale classico;*
- b) *gas di bosoni;*
- c) *gas di fermioni.*

Il gas ideale classico —detto anche gas di Boltzmann— è costituito da molecole distinguibili. Anche se questo non corrisponde a nessun sistema reale, esso è una buona approssimazione per i gas reali in condizioni normali di densità e temperatura, dove gli effetti quantistici dell'identità delle particelle sono generalmente trascurabili.

Siano ε_k gli autovalori dell'energia totale di una singola molecola, somma dell'energia cinetica del baricentro e dell'energia relativa, dovuta a sua volta ai modi di rotazione e di vibrazione della molecola e di eccitazione degli elettroni. Poiché il gas è contenuto in un volume finito, gli

ε_k formano uno spettro discreto¹, ma molto denso al livello macroscopico². Poniamo $\varepsilon_0 = 0$ per l'energia dello stato fondamentale e dividiamo il range dell'energia ε di una molecola in tanti intervallini di ampiezza $\delta_i\varepsilon$. Siano Q_i il numero di stati quantici indipendenti nell'intervallo i -esimo e N_i il numero di molecole con energia compresa fra ε_i e $\varepsilon_i + \delta_i\varepsilon$. Supporremo che sia $\delta_i\varepsilon \ll \varepsilon_i$ e che Q_i e N_i siano numeri molto grandi.

I numeri N_i sono soggetti alle condizioni

$$(2.1) \quad \begin{cases} \sum_i N_i = N \\ \sum_i N_i \varepsilon_i = E \end{cases}$$

dove E è l'energia totale del gas, che supponiamo fissata³. Notiamo che la seconda condizione è solo approssimata, in quanto si sono trascurate le energie di interazione fra le molecole e si è assegnata a tutte le N_i molecole del gruppo i la stessa energia ε_i .

Per una data ripartizione delle N molecole in gruppi di N_i , definiamo il *peso statistico* $W = W(N_i)$ come il numero di modi indipendenti con cui quella ripartizione può essere realizzata. Il problema della distribuzione di equilibrio corrisponde a trovare la ripartizione che rende massimo W , ovvero il suo logaritmo⁴ $\log W$, con le condizioni (2.1). Osserviamo che in meccanica statistica l'entropia del gas è definita da

$$(2.2) \quad S(V, E) = k \log W,$$

dove $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J } \cdot \text{K}^{-1}$ è la costante di Boltzmann. Quindi lo stato di equilibrio corrisponde a quello di massima entropia, in accordo col principio di Clausius.

La condizione di equilibrio è quindi quella di un massimo condizionato, che come è noto si riconduce a quella di trovare il massimo rispetto a tutte le variabili N_i considerate come indipendenti, introducendo dei moltiplicatori di Lagrange per le condizioni (2.1). L'espressione da massimizzare è allora

$$(2.3) \quad \log W(N_i) - \alpha \left(\sum_i N_i - N \right) - \beta \left(\sum_i N_i \varepsilon_i - E \right)$$

dove α e β sono i moltiplicatori di Lagrange. Considerando N_i come variabili continue, si ottengono per l'equilibrio le equazioni

$$(2.4) \quad \frac{\partial}{\partial N_i} \log W(N_i) = \alpha + \beta \varepsilon_i.$$

¹ L'energia del baricentro è data, nel modello della buca di potenziale a pareti rigide, da $\varepsilon_{cm} = \mathbf{p}^2/2m$, con $p_i = n_i \pi \hbar V^{-1/3}$, $n_i \in \mathbf{Z}$.

² Si può dimostrare che la densità degli stati va come $(1/\sqrt{N})e^{\alpha N}$, dove α è un numero positivo funzione dei parametri del gas e N è dell'ordine del numero di Avogadro $N_A = 6.022 \times 10^{23}$. Dal modello della buca rigida di potenziale si ricava $\alpha \geq 2.18$, mentre per una mole di O_2 in condizioni normali, dalla meccanica statistica si ricava $\alpha = 18.06$.

³ Secondo il linguaggio della meccanica statistica stiamo qui considerando un insieme microcanonico.

⁴ Con il simbolo \log indicheremo sempre il logaritmo naturale, generalmente indicato con \ln . Poiché in fisica non si usano altri tipi di logaritmo, non ci può essere ambiguità.

I parametri α e β hanno un notevole significato termodinamico, che si può ricavare partendo dall'entropia. Consideriamo il nostro gas perfetto come parte di un sistema più grande, in modo che le grandezze E e N possano variare⁵. L'energia E , intesa in questo caso come energia media, corrisponde all'energia interna. Inoltre l'entropia diventa funzione di tre variabili termodinamiche, e la scelta più naturale è di prendere V , E ed N . Calcoliamo la variazione dell'entropia dovuta a piccole variazioni δN_i della distribuzione di equilibrio, tenendo invece il volume V , e quindi le energie ε_i , fissati. Utilizzando le (2.2), (2.4) e (2.1) si ottiene

$$(2.5) \quad \begin{aligned} \delta S(V, E, N) &= \sum_i \frac{\partial S}{\partial N_i} \delta N_i = k \sum_i \left(\frac{\partial}{\partial N_i} \log W(N_i) \right) \delta N_i \\ &= k \sum_i (\alpha + \beta \varepsilon_i) \delta N_i = k (\alpha \delta N + \beta \delta E). \end{aligned}$$

Confrontando con le equazioni termodinamiche

$$(2.6) \quad \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T}, \quad \frac{\partial S}{\partial N} = -\frac{\mu}{T},$$

dove μ è il potenziale chimico⁶, si ricava

$$(2.7) \quad \alpha = -\frac{\mu}{kT}, \quad \beta = \frac{1}{kT}.$$

Come si è detto, i numeri N_i della ripartizione di equilibrio si ottengono risolvendo le equazioni (2.4). È intuitivo che essi risultino proporzionali ai numeri Q_i degli stati disponibili. Pertanto i rapporti N_i/Q_i saranno indipendenti da N_i e Q_i separatamente e quindi dagli intervallini di energia $\delta_i \varepsilon$, che infatti sono un puro artificio matematico utilizzato per il calcolo. I rapporti N_i/Q_i rappresentano fisicamente il numero medio di molecole per stato quantico all'energia ε_i e prendono il nome di *numeri di occupazione*. Si può definire il numero di occupazione n_k per un generico stato quantico k , senza fare riferimento ai numeri N_i . Esso sarà funzione dell'energia ε_k dello stato e dei parametri esterni α e β , ovvero di T e μ . La funzione $n_k = n(\varepsilon_k, T, \mu)$ rappresenta la *distribuzione statistica* che cerchiamo.

3. Distribuzione del gas di Boltzmann

Il peso statistico W può essere espresso in generale come un prodotto della forma

$$(3.1) \quad W = W_p \prod_i W_i,$$

dove W_p è il numero dei modi indipendenti di ripartire le N molecole in gruppi di N_i e W_i è il numero di modi con cui nel gruppo i -esimo le N_i molecole possono occupare i Q_i stati quantici.

⁵ Questo sistema è descritto in meccanica statistica dall'insieme gran canonico.

⁶ Il potenziale chimico $\mu = \mu(P, T)$ è una grandezza termodinamica che risulta data da $\mu = G/N$, dove $G = E + PV - TS$ è il potenziale termodinamico. Essendo una grandezza intensiva, esso è una funzione di T e della pressione P , ovvero della densità N/V .

Nel caso del gas di Boltzmann le molecole sono considerate distinguibili, per cui scambiando delle molecole fra gruppi N_i e N_j diversi si ottengono stati diversi, mentre le permutazioni all'interno degli stessi gruppi N_i non cambiano il modo della ripartizione. Pertanto W_p risulta dato da $N!/\prod_i N_i!$. Per quanto riguarda W_i , osserviamo che ogni singola molecola può stare in Q_i stati distinti, indipendentemente l'una dall'altra, e quindi si hanno complessivamente $Q_i^{N_i}$ modi di occupazione. In definitiva il peso statistico risulta

$$(3.2) \quad W(N_i) = N! \prod_i \frac{Q_i^{N_i}}{N_i!}.$$

L'equazione (2.4) ci dà allora

$$(3.3) \quad \begin{aligned} \frac{\partial}{\partial N_i} \log W(N_i) &= \frac{\partial}{\partial N_i} \left[\log N! + \sum_j (N_j \log Q_j - \log N_j!) \right] \\ &= \log Q_i - \frac{\partial}{\partial N_i} \log N_i! = \alpha + \beta \varepsilon_i. \end{aligned}$$

Poiché si ha $N_i \gg 1$, si può usare per $N_i!$ la formula di Stirling $N! \simeq N^N e^{-N} \sqrt{2\pi N}$, da cui si ottiene

$$(3.4) \quad \frac{\partial}{\partial N} \log N! \simeq \log N, \quad N \gg 1.$$

La (3.3) diventa allora

$$(3.5) \quad \log Q_i - \log N_i = \alpha + \beta \varepsilon_i$$

da cui si ottiene

$$(3.6) \quad \frac{N_i}{Q_i} = e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_i)}.$$

Il rapporto N_i/Q_i dà il numero di occupazione del gruppo i -esimo. La (3.6) può essere riscritta per un singolo stato quantico k nella forma

$$(3.7) \quad n_k = e^{-\beta(\varepsilon_k - \mu)},$$

dove si è indicato con n_k il numero di occupazione dello stato⁷ k , $\beta = 1/kT$ e si è posto $\alpha = -\beta\mu$, secondo la (2.7). L'equazione (3.7) rappresenta la distribuzione statistica del gas di Boltzmann. Il fattore $e^{\beta\mu}$ può essere visto come la costante di normalizzazione necessaria per soddisfare la condizione $\sum_k n_k = N$.

⁷ Talvolta si indica con n_k il numero di occupazione del livello ε_k . Se questo livello è degenere d_k volte, il numero di occupazione del livello si ottiene moltiplicando la (3.7) per d_k .

4. Gas di bosoni

Per trovare la distribuzione statistica di un gas di bosoni, dobbiamo per prima cosa calcolare il peso statistico W dato dalla (3.1). Nel caso di particelle identiche il fattore W_p è uguale a 1, poiché la funzione d'onda del gas deve essere simmetrica per una qualunque permutazione delle molecole e quindi una data ripartizione $\{N_i\}$ può essere realizzata quantisticamente in un solo modo. Per lo stesso motivo, per quanto riguarda W_i , si ha un solo stato quantico per ogni possibile ripartizione delle N_i molecole fra i Q_i stati disponibili. In altre parole si hanno stati diversi soltanto se sono diverse le distribuzioni delle molecole fra i vari stati quantici. Se allora indichiamo con n_1, n_2, \dots, n_{Q_i} i numeri di molecole negli stati $1, 2, \dots, Q_i$, il peso W_i è uguale al numero di soluzioni dell'equazione $n_1 + n_2 + \dots + n_{Q_i} = N_i$. Il calcolo combinatorio ci dice che questo numero è uguale⁸ al coefficiente binomiale $\binom{N_i + Q_i - 1}{N_i}$. Per il peso statistico complessivo si ottiene allora

$$(4.1) \quad W(N_i) = \prod_i \binom{N_i + Q_i - 1}{N_i} = \prod_i \frac{(N_i + Q_i - 1)!}{N_i! (Q_i - 1)!}.$$

Le equazioni (2.4), con l'approssimazione (3.4), ci danno

$$(4.2) \quad \begin{aligned} \frac{\partial}{\partial N_i} \log W(N_i) &\simeq \log(N_i + Q_i - 1) - \log N_i \simeq \log \left(1 + \frac{Q_i}{N_i} \right) \\ &= \alpha + \beta \varepsilon_i \end{aligned}$$

da cui si ricava

$$(4.3) \quad \frac{N_i}{Q_i} = (e^{\alpha + \beta \varepsilon_i} - 1)^{-1}.$$

Come per il gas di Boltzmann, la (4.3) si può riscrivere per il numero di occupazione n_k di un singolo stato k , ottenendo la formula

$$(4.4) \quad n_k = \left[e^{\beta(\varepsilon_k - \mu)} - 1 \right]^{-1},$$

che rappresenta la distribuzione statistica di Bose-Einstein.

⁸ Per trovare il numero delle ripartizioni di un numero N in Q interi $n_i \geq 0$, tali che $n_1 + n_2 + \dots + n_Q = N$, si può usare il seguente ragionamento. Consideriamo una fila di $N + Q - 1$ caselle e N pedine da disporre nelle caselle. In una data disposizione si hanno sequenze di n_1, n_2, \dots pedine separate da caselle vuote. Le caselle vuote sono in numero di $Q - 1$ e separano le N pedine in Q gruppi di n_i . Ad ogni disposizione delle pedine corrisponde quindi una ripartizione del numero N . Di conseguenza il numero $W(N, Q)$ di tali ripartizioni è uguale al numero dei modi in cui si possono scegliere le N caselle piene su un totale di $N + Q - 1$ caselle e questo è dato da

$$W(N, Q) = \binom{N + Q - 1}{N} = \frac{(N + Q - 1)!}{N! (Q - 1)!}.$$

Il numero W è dato infatti dal rapporto fra le $(N + Q - 1)!$ permutazioni di tutte le $N + Q - 1$ caselle e le $N!$ permutazioni delle caselle piene per le $(Q - 1)!$ permutazioni delle caselle vuote, che non cambiano la ripartizione $\{n_i\}$.

5. Gas di fermioni

Per calcolare il peso statistico W partiamo ancora dalla (3.1). Anche nel caso dei fermioni il fattore W_p è uguale a 1 per lo stesso motivo dei bosoni. Per calcolare W_i dobbiamo ora tener conto del principio di esclusione, secondo il quale ogni stato quantico può essere occupato al più da una molecola. Dovrà quindi essere $Q_i \geq N_i$. Possiamo allora suddividere i Q_i stati quantici in N_i stati occupati (da una molecola) e $Q_i - N_i$ stati non occupati. Ci sono $\binom{Q_i}{N_i}$ modi distinti di occupazione, per cui si ha $W_i = \binom{Q_i}{N_i}$. Il peso statistico risulta allora

$$(5.1) \quad W(N_i) = \prod_i \binom{Q_i}{N_i} = \prod_i \frac{Q_i!}{N_i! (Q_i - N_i)!}.$$

Dalle (2.4) e (3.4) si ottiene l'equazione

$$(5.2) \quad \frac{\partial}{\partial N_i} \log W(N_i) = -\log N_i + \log(Q_i - N_i) = \alpha + \beta \varepsilon_i,$$

da cui si ricava la relazione

$$(5.3) \quad \frac{N_i}{Q_i} = (e^{\alpha + \beta \varepsilon_i} + 1)^{-1}.$$

Questa può essere riscritta in termini del numero di occupazione n_k di un singolo stato k nella forma

$$(5.4) \quad n_k = \left[e^{\beta(\varepsilon_k - \mu)} + 1 \right]^{-1},$$

che rappresenta la distribuzione statistica di Fermi-Dirac. Osserviamo che dalla (5.4) segue $n_k \leq 1$, come è richiesto dal principio di esclusione.

6. Conclusioni

Per i gas normali in condizioni ordinarie si ha $\mu < 0$, $-\beta\mu \gg 1$, e quindi $e^{-\beta\mu} \gg 1$. Confrontando le tre distribuzioni (3.7), (4.4) e (5.4) si vede che in questo caso esse tendono a coincidere e che per qualsiasi ε_k si ha $n_k \ll 1$. È infatti da attendersi che per $n_k \ll 1$ le distribuzioni di Bose e di Fermi coincidano sostanzialmente con quella di Boltzmann, poiché in questo caso gli effetti quantistici dell'identità delle molecole sono trascurabili.

Nel caso invece che possa aversi $n_k \gtrsim 1$, le tre distribuzioni sono completamente diverse. In particolare in un gas di bosoni, quando $T \rightarrow 0$ si ha: $\beta \rightarrow +\infty$, ma $\beta\mu \rightarrow 0$, per cui dalla (4.4) risulta $n_0 \rightarrow \infty$ (in realtà $n_0 \rightarrow N$) per lo stato fondamentale e $n_k \rightarrow 0$ per tutti gli stati con $\varepsilon_k > 0$. Allo zero assoluto tutte le molecole vengono quindi a trovarsi nello stato fondamentale. Questo fenomeno si chiama *condensazione di Bose-Einstein*.

In un gas di fermioni, invece, per $T \rightarrow 0$ si ha $\mu > 0$ e dalla (5.4) risulta: $n_k = 1$ per $\varepsilon_k < \mu$ e $n_k = 0$ per $\varepsilon_k > \mu$. Pertanto allo zero assoluto le molecole del gas vanno ad occupare tutti gli stati di energia più bassa, una in ciascuno stato, fino all'energia $\varepsilon_F = \mu$, che prende il nome di *energia di Fermi*. Si parla in questo caso di gas di Fermi completamente degeneri.