

Distribuzione di Boltzmann

Nota

Tutto il soggetto trattato deve in realta' essere inserito nel quadro concettuale della meccanica statistica, che non e' trattato in questo corso. Questi cenni sono solo un breve richiamo sull'argomento

1. Descrizione statistica di un insieme di particelle

Come e' noto, lo *stato macroscopico (termodinamico)* di ogni corpo risulta definito una volta che siano stati fissati i valori di un certo numero di grandezze fisiche (come temperatura, energia interna, entropia,..., polarizzazione, magnetizzazione,...). Lo *stato microscopico* richiederebbe invece, per essere completamente specificato, che fossero noti i valori di posizione, velocita' e altri gradi di liberta' interni di tutte le molecole, conoscenza questa evidentemente impossibile da ottenere.

La struttura atomico-molecolare dei corpi macroscopici, costituiti da un grandissimo numero di molecole identiche, richiede per altro che le proprieta' macroscopiche siano giustificate e interpretate in termini delle caratteristiche molecolari: si rende dunque consigliabile l'uso di *metodi statistici* per la valutazione e la descrizione delle proprieta' d'insieme dei corpi stessi. In sostanza, si ritiene che le proprieta' macroscopiche si possano ottenere come *medie* su tutte le molecole delle corrispondenti proprieta' microscopiche, o come grandezze collegate alle medie suddette.

Ora, mentre il valore di ogni grandezza termodinamica ha un significato unico e non ambiguo per ogni stato macroscopico del corpo, il corrispondente stato microscopico non e' definito in maniera univoca: per un dato stato macroscopico ci sono di solito un certo numero di stati microscopici che forniscono lo stesso insieme di valori medi per tutte le grandezze termodinamiche. In altre parole, fissati i valori delle grandezze termodinamiche, l'insieme delle molecole puo' trovarsi in uno qualsiasi fra molti stati, microscopicamente diversi, e macroscopicamente uguali. La mancanza di una conoscenza completa dello stato microscopico porta a considerare il sistema da un punto di vista statistico: se consideriamo un insieme di sistemi identici, in eguali condizioni termodinamiche, ognuno di essi si trovera' in un particolare stato microscopico; la frazione di sistemi che si trovano nello stato microscopico k -esimo puo' essere interpretata come la *probabilita' statistica* che il sistema generico si trovi in quello stato. Nasce quindi la necessita' di studiare le proprieta' della distribuzione statistica delle molecole nei vari possibili stati microscopici.

2. Equilibrio statistico

In molti casi, l'informazione piu' importante sullo stato microscopico e' la sua energia totale. Per semplicita', si consideri un insieme isolato di N particelle, ognuna delle quali possa avere diversi valori di energia totale: $E_1, E_2, E_3, \dots, E_k, \dots$. L'insieme dei valori

puo' essere discreto o continuo. Ad ogni istante, la popolazione delle particelle e' distribuita sui possibili stati energetici in modo che ci sono n_1 particelle con energia E_1 , n_2 con energia E_2 , etc. Se il sistema e' isolato, si ha sempre:

$$\sum_k n_k = N \quad \text{n. totale di particelle}$$

$$\sum_k n_k E_k = U \quad \text{en. totale}$$

mentre in generale le quantita' n_i variano da un istante al successivo, in conseguenza di scambi di energia (p.es. per collisione) fra le particelle stesse. L'insieme degli n_i costituisce la *partizione* delle N particelle sui possibili stati energetici accessibili ad ognuna di esse; in generale, la partizione varia da un istante ad un altro.

Assumiamo che, fissati N ed U , esista per il sistema una partizione piu' probabile: se questo e' vero, si dice che il sistema e' in *equilibrio statistico*. Per un sistema in equilibrio, il valore di ognuno degli n_i rimane in media costante nel tempo: quindi il valore di ogni n_i che troveremmo, se potessimo effettivamente osservarlo, risulterebbe variabile da un istante all'altro solo per *fluttuazioni statistiche*, mentre medie eseguite su intervalli temporali sufficientemente lunghi darebbero sempre lo stesso risultato.

3. La distribuzione di Boltzmann

Se ci limitiamo a considerare sistemi in equilibrio, il problema centrale consiste dunque nel trovare la partizione piu' probabile: questo richiede che siano precisate alcune ipotesi aggiuntive, la piu' importante delle quali riguarda la *distinguibilita'*, o l'*indistinguibilita'* delle particelle del sistema. La statistica di Boltzmann (classica: diversa da quelle di Fermi-Dirac e Bose-Einstein, quantistiche) si applica a sistemi di molecole *identiche*, che inizialmente supporremo *distinguibili* (se la cosa suona contraddittoria, si e' sulla strada giusta: l'ipotesi e' solo provvisoria, e verra' presto rimossa). Una seconda ipotesi iniziale e' quella di *equiaccessibilita'* di tutti gli stati energetici (anche questa e' un'approssimazione, valida tutte le volte che la temperatura del sistema e' sufficientemente elevata..): anche questa ipotesi verra' corretta nel seguito.

Ci chiediamo: qual e' la frequenza statistica di ogni data partizione per le N particelle? Assumiamo che *la frequenza cercata sia proporzionale al numero di modi diversi in cui, per ogni data partizione, le particelle possono essere distribuite fra gli stati energetici disponibili*.

Se le particelle sono considerate distinguibili, il numero di modi di sistemare n_1 fra N particelle nello stato che ha energia E_1 e':

$$\frac{N!}{n_1!(N-n_1)!}$$

Infatti:

N modi di scegliere la prima

$N - 1$ modi di scegliere la seconda

....

$N - (n_1 - 1)$ modi di scegliere la n_1 -esima

$$\rightarrow \text{no.modi} = N(N - 1)(N - 2) \dots (N - (n_1 - 1)) = \frac{N!}{(N - n_1)!}$$

Tuttavia, in questo insieme di modi ci sono gruppi di modi equivalenti: infatti, essendo le particelle identiche, avere p.es. le 3 particelle a, b, c sul livello E_1 sistemate come $abc, bca, cab, bac, acb, cba$ produce lo stesso risultato. Quindi questo gruppo di modi deve in realta' essere contato come un solo modo, il che si ottiene, ovviamente, dividendo per il numero di permutazioni di n_1 oggetti:

$$\text{no.modi}(n_1; E_1) = \frac{N!}{n_1!(N - n_1)!}$$

Siamo ora rimasti con $N - n_1$ particelle; per lo stato con energia E_2 , possiamo rifare il ragionamento di prima, sostituendo naturalmente N con $N - n_1$, e cosi' via:

$$\begin{aligned} \text{no.modi}(n_2; E_2) &= \frac{(N - n_1)!}{n_2!(N - n_1 - n_2)!} \\ \text{no.modi}(n_3; E_3) &= \frac{(N - n_1 - n_2)!}{n_3!(N - n_1 - n_2 - n_3)!} \\ &\text{etc} \end{aligned}$$

Il numero totale di modi di realizzare la partizione data e' il prodotto di tutti questi fattori:

$$\begin{aligned} \text{no.modi}(n_1, n_2, n_3, \dots) &= \frac{N!}{n_1!(N - n_1)!} \frac{(N - n_1)!}{n_2!(N - n_1 - n_2)!} \frac{(N - n_1 - n_2)!}{n_3!(N - n_1 - n_2 - n_3)!} \dots \\ &= \frac{N!}{n_1!n_2! \dots} \end{aligned}$$

Questa espressione deve in realta' essere corretta per un fattore, per tenere conto della possibilita' che i diversi stati energetici abbiano un diverso *peso statistico*: questo accade perche', insieme all'energia, ci sono altre grandezze che definiscono lo stato dinamico della molecola, come p.es. il momento angolare: se la gamma di valori possibili per le altre grandezze e' piu' grande in certi stati, e' piu' probabile che questi stati siano

occupati. Quindi l'ipotesi di equiprobabilita' per tutti gli stati energetici deve essere corretta per il cosiddetto *fattore di degenerazione* g_i , che misura appunto la diversa probabilita' *intrinseca* di occupazione. Per trovare n_i molecole nello stato con energia E_i , la probabilita' intrinseca e' proporzionale a $g_i^{n_i}$. Quindi la probabilita' totale per la partizione si riscrive:

$$P = \frac{N! g_1^{n_1} g_2^{n_2} \dots}{n_1! n_2! \dots}$$

Se ora rimuoviamo l'ipotesi di distinguibilita', e consideriamo le molecole come indistinguibili, la probabilita' totale dovra' essere divisa per il numero delle permutazioni delle N particelle, ossia per $N!$:

$$P = \frac{g_1^{n_1} g_2^{n_2} \dots}{n_1! n_2! \dots}$$

Per trovare la partizione piu' probabile, dobbiamo ora massimizzare P rispetto all'insieme degli n_i , tenendo conto dei vincoli iniziali su N ed U . Poiche' P e' espressa come un *prodotto* di fattori, conviene passare al logaritmo di P , che sara' una *somma* dei logaritmi dei fattori, piu' facile da massimizzare:

$$\ln P = \frac{g_1^{n_1} g_2^{n_2} \dots}{n_1! n_2! \dots} \rightarrow \ln P = n_1 \ln g_1 + n_2 \ln g_2 + \dots - \ln n_1! - \ln n_2! - \dots$$

$\ln x! \approx x \ln x - x \quad x \gg 1$ approssimazione di Stirling

$$\rightarrow \ln P \approx n_1 \ln g_1 + n_2 \ln g_2 + \dots - n_1 \ln n_1 + n_1 - n_2 \ln n_2 + n_2 - \dots$$

$$= -n_1 \ln(n_1/g_1) + n_1 - n_2 \ln(n_2/g_2) + n_2 - \dots$$

$$= N - \sum_i n_i \ln(n_i/g_i)$$

Facendo il differenziale ($dN=0$):

$$\begin{aligned} \ln P &= N - \sum_i n_i \ln(n_i/g_i) \rightarrow d(\ln P) = -\sum_i dn_i \ln(n_i/g_i) - \sum_i n_i d[\ln(n_i/g_i)] \\ &= -\sum_i dn_i \ln(n_i/g_i) - \sum_i n_i dn_i/n_i = -\sum_i dn_i \ln(n_i/g_i) - \underbrace{\sum_i dn_i}_{=d \sum_i n_i = dN=0} = -\sum_i dn_i \ln(n_i/g_i) \end{aligned}$$

Per trovare il massimo di P , imponiamo $dP=0$, ossia:

$$d(\ln P) = -\sum_i dn_i \ln(n_i/g_i) = 0$$

La massimizzazione deve venire richiesta rispettando i due vincoli:

$$dN = 0 \rightarrow \sum_i dn_i = 0$$

$$dU = 0 \rightarrow \sum_i E_i dn_i = 0$$

La tecnica matematica che si puo' usare in questo caso, e che non viene esposta qui, e' quella dei *moltiplicatori di Lagrange*; si trova con essi che

$$n_i = \frac{N}{Z} g_i e^{-\beta E_i}$$

$$Z = \sum_i g_i e^{-\beta E_i} \quad \text{funzione di ripartizione per il sistema}$$

La partizione piu' probabile e' quella in cui gli n_i hanno i valori dati dalla formula; β , che e' un fattore arbitrario introdotto nel procedimento di massimizzazione di Lagrange, e' di fatto un parametro dello stato di equilibrio del sistema determinato dal valore di U e N : infatti risulta p.es.

$$\frac{U}{N} = -\frac{\partial}{\partial \beta} (\ln Z)$$

quindi β e' fissata dall'en. media di ogni molecola. Invece di β si preferisce usare la quantita'

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

in cui k e' una costante universale, chiamata *costante di Boltzmann*: la ragione per usare T invece di β e' che T si dimostra coincidere con la *temperatura assoluta* definita in termodinamica. Quindi, in definitiva, nella partizione di equilibrio la distribuzione delle molecole negli stati con le diverse energie e':

$$n_i = \frac{N}{Z} g_i e^{-E_i/kT} \quad \text{distribuzione di Boltzmann}$$

$$Z = \sum_i g_i e^{-E_i/kT}$$

La distribuzione cosi' ottenuta e' evidentemente normalizzata ad N ; se dividiamo per N , troviamo la probabilita' (normalizzata ad 1) di occupazione degli stati con le diverse energie:

$$p_i = \frac{g_i e^{-E_i/kT}}{Z} \quad \text{distribuzione di Boltzmann}$$

$$Z = \sum_i g_i e^{-E_i/kT}$$