APPUNTI PER IL CORSO DI MECCANICA STATISTICA

LA STATISTICA DI MAXWELL-BOLTZMANN

M. Falcioni, *2005*

A) Si consideri un gas di N particelle identiche e la seguente 'funzione' nello spazio delle fasi del sistema:

$$n\left(\{\mathbf{x}_j, \mathbf{p}_j\} |\, \mathbf{x}, \mathbf{p}\right) = \sum_{i=1}^{N} \delta\left(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}\right) \delta\left(\mathbf{p}_i - \mathbf{p}\right) \ . \tag{1}$$

La n, che contiene due vettori, $\mathbf{x}$ e $\mathbf{p}$, come parametri, conta quante particelle si trovano nella posizione $\mathbf{x}$ con impulso $\mathbf{p}$, quando il sistema è nello stato $\{\mathbf{x}_j, \mathbf{p}_j\}$. Assumiamo che il gas sia in equilibrio termodinamico e calcoliamo il valor medio di n usando l' insieme canonico:

$$n\left(\mathbf{x}, \mathbf{p}\right) \equiv \left\langle n\left(\{\mathbf{x}_j, \mathbf{p}_j\} |\, \mathbf{x}, \mathbf{p}\right)\right\rangle = \frac{\int \mathrm{d}\Gamma \ \left(\sum_{i=1}^{N} \delta\left(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}\right) \delta\left(\mathbf{p}_i - \mathbf{p}\right)\right) \mathrm{e}^{-\beta H_T}}{\int \mathrm{d}\Gamma \ \mathrm{e}^{-\beta H_T}} \ . \tag{2}$$

Poiché l' Hamiltoniana del gas $H_T\left(\{\mathbf{x}_j, \mathbf{p}_j\}\right)$ è simmetrica rispetto allo scambio di particelle, gli N integrali nella (2) sono uguali, quindi si può scrivere:

$$n\left(\mathbf{x}, \mathbf{p}\right) = N \frac{\int \mathrm{d}\Gamma \ \left(\delta\left(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}\right) \delta\left(\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}\right)\right) \mathrm{e}^{-\beta H_T}}{\int \mathrm{d}\Gamma \ \mathrm{e}^{-\beta H_T}} \ ; \tag{3}$$

infine, assumendo di trattare un gas perfetto, per cui $H_T = \sum_i H\left(\mathbf{x}_i, \mathbf{p}_i\right)$, gli integrali su tutte le variabili diverse da $\mathbf{x}_1$ e $\mathbf{p}_1$ si semplificano e, eseguendo al numeratore l' integrazione contenente delle delta, si arriva a scrivere:

$$n\left(\mathbf{x}, \mathbf{p}\right) = N \frac{\mathrm{e}^{-\beta H(\mathbf{x}, \mathbf{p})}}{\int \mathrm{d}\mathbf{x}_1 \mathrm{d}\mathbf{p}_1 \ \mathrm{e}^{-\beta H(\mathbf{x}_1, \mathbf{p}_1)}} \ . \tag{4}$$

La quantità $n\left(\mathbf{x}, \mathbf{p}\right) \ \mathrm{d}\mathbf{x}\mathrm{d}\mathbf{p}$ rappresenta quindi il numero di particelle del gas che, in media, sono contenute in un volumetto $\mathrm{d}\mathbf{x}\mathrm{d}\mathbf{p}$ dello spazio delle fasi di singola particella, intorno al punto di coordinate $(\mathbf{x}, \mathbf{p})$. Se, invece del volume infinitesimo $\mathrm{d}\mathbf{x}\mathrm{d}\mathbf{p}$, consideriamo il volumetto h^3 (che, in base a considerazioni di meccanica quantistica, possiamo interpretare come la massima risoluzione con cui può essere determinato uno stato di singola particella e quindi come il volume che individua lo stato nello spazio delle fasi) otteniamo che:

$$n\left(\mathbf{x}, \mathbf{p}\right) \ h^3 = N \frac{\mathrm{e}^{-\beta H(\mathbf{x}, \mathbf{p})}}{\int \frac{\mathrm{d}\mathbf{x}_1 \mathrm{d}\mathbf{p}_1}{h^3} \ \mathrm{e}^{-\beta H(\mathbf{x}_1, \mathbf{p}_1)}} = N \frac{\mathrm{e}^{-\beta H(\mathbf{x}, \mathbf{p})}}{z} \equiv n\left(\mathbf{x}, \mathbf{p}\right)_{MB} \tag{5}$$

dà il numero medio di particelle che occupano un singolo stato. La $n\left(\mathbf{x}, \mathbf{p}\right)_{MB}$ definisce la *statistica di Maxwell-Boltzmann.* Dato che in un gas ideale vale la relazione $\mu = -kT \ln(z/N)$, si scrive più comunemente

$$n\left(\mathbf{x},\mathbf{p}\right)_{MB} = \exp\left[\beta(\mu - H(\mathbf{x},\mathbf{p}))\right] . \tag{6}$$

Partendo da $n\left(\mathbf{x},\mathbf{p}\right)_{MB}$ possiamo ricavare le condizioni di applicabilità della statistica classica, come è stata sviluppata fino ad ora. Dobbiamo infatti richiedere che il numero medio di occupazione di uno stato sia molto minore di 1, per garantirci che, nella maggior parte degli stati che contribuiscono significativamente alla media, in un dato stato di singola particella si trovi al più una particella. Se questa condizione è soddisfatta, l' indistinguibilità delle particelle è adeguatamente tenuta in conto dividendo per $N!$ i volumi di spazio delle fasi coinvolti. Altrimenti (cioè: quando l'occupazione dello stesso stato da parte di più particelle non è più un fatto eccezionale) la statistica di Maxwell-Boltzmann non è più fisicamente appropriata e si dovranno studiare separatamente i due diversi tipi di particelle (bosoni o fermioni). Dovendo essere:

$$\exp\left[\beta(\mu - H(\mathbf{x},\mathbf{p}))\right] \ll 1 \qquad \forall\left(\mathbf{x},\mathbf{p}\right) \tag{7}$$

otteniamo che la condizione generale per trattare un gas (approssimabile come) ideale mediante la statistica classica è che si abbia:

$$\exp\left[\beta\mu\right] \ll 1 \quad \Rightarrow \quad \mu < 0 \quad \mathrm{e} \quad |\mu| \gg 1 \, .$$

Vediamo che cosa significa questa condizione nel caso particolare, e importante, di $H = \mathbf{p}^2/2m$. Per questa hamiltoniana

$$\exp\left[\beta\mu\right] = \frac{N}{z} = \frac{N}{V}\,\lambda^3 \, ,$$

e quindi, introducendo il volume specifico $v = V/N$, la condizione di applicabilità della statistica classica diventa:

$$\frac{\lambda^3}{v} \ll 1 \, ;$$

cioè, il volume termico deve essere molto minore del volume specifico. Ricordando la definizione della lunghezza d' onda termica, questo si può ottenere aumentando sufficientemente la temperatura oppure diminuendo abbastanza la densità del gas.

B) Consideriamo un gas ideale nel regime classico, o di Maxwell-Boltzmann, e ritorniamo all' eq. (4). Il rapporto $n\left(\mathbf{x},\mathbf{p}\right)/N$, cioè la frazione media di particelle, per unità di volume, intorno allo stato $(\mathbf{x}, \mathbf{p})$, è anche la densità di probabilità che una particella si trovi in quello stato, ed è nota come *distribuzione di Maxwell-Boltzmann*:

$$\rho\left(\mathbf{x}, \mathbf{p}\right)_{MB} = \frac{\mathrm{e}^{-\beta H(\mathbf{x},\mathbf{p})}}{\int \mathrm{d}\mathbf{x}_1 \mathrm{d}\mathbf{p}_1 \ \mathrm{e}^{-\beta H(\mathbf{x}_1,\mathbf{p}_1)}} \ . \tag{8}$$

Dalla ρ_{MB}, ponendo $H = \mathbf{p}^2/2m + V(\mathbf{x})$ e integrando sulle posizioni, si può ricavare la distribuzione degli impulsi:

$$\rho\left(\mathbf{p}\right) = \left(2\pi mkT\right)^{-3/2} \exp[-\beta \frac{\mathbf{p}^2}{2m}] \ ; \tag{9}$$

oppure, passando a coordinate sferiche, integrando sull' angolo solido e introducendo la velocità $\mathbf{v} = \mathbf{p}/m$, la più nota distribuzione (dei moduli) delle velocità di Maxwell:

$$\rho\left(v\right) = \frac{4\pi m^3}{\left(2\pi mkT\right)^{3/2}} \, v^2 \ \exp[-\beta \frac{mv^2}{2}] \ . \tag{10}$$

Dalla (10), determinandone il massimo, possiamo ricavare che la velocità più probabile, $\hat{v}$, è

$$\hat{v} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \ .$$

Abbiamo visto sopra che, se la temperatura è *abbastanza* alta, possiamo trascurare gli effetti quantistici legati al tipo di particelle coinvolte (bosoni o fermioni). Tuttavia, se la temperatura è *troppo* alta, cosicché la velocità più probabile diventa confrontabile con la velocità della luce, dobbiamo necessariamente tener conto degli effetti relativistici. Ciò avviene quando $\hat{v} \approx c$, ovvero $kT \approx mc^2$.

Se si integra la ρ_{MB} sugli impulsi, invece che sulle posizioni, si ottiene la distribuzione di probabilità per le posizioni di una particella:

$$\rho\left(\mathbf{x}\right) = \frac{\exp[-\beta V\left(\mathbf{x}\right)]}{\int \mathrm{d}\mathbf{x}_1 \exp[-\beta V\left(\mathbf{x}_1\right)]} \ , \tag{11}$$

che si riduce a quella uniforme (1/V) se non ci sono campi esterni. Si noti che la quantità

$$d\left(\mathbf{x}\right) = N \frac{\exp[-\beta V\left(\mathbf{x}\right)]}{\int \mathrm{d}\mathbf{x}_1 \exp[-\beta V\left(\mathbf{x}_1\right)]} = N\rho\left(\mathbf{x}\right)$$

è il numero medio di particelle per unità di volume in $\mathbf{x}$, cioè la densità di particelle in $\mathbf{x}$.

C) Un' importante osservazione finale è la seguente. La statistica (o la distribuzione) di Maxwell-Boltzmann, per come è stata ricavata, descriverebbe una proprietà media degli stati microscopici del sistema in equilibrio. In realtà si può vedere che, per la quasi totalità di questi stati microscopici, il modo in cui le particelle sono distribuite nello spazio delle fasi di singola particella è ben descritto dalla Maxwell-Boltzmann. Questo si può ricondurre al fatto che gli stati microscopici rilevanti all' equilibrio sono concentrati in uno strato energetico intorno al valore $\langle H_T \rangle$ e, su questo, la funzione somma (1) ha valore pressoché costante (per una discussione quantitativa si può leggere il paragrafo 4.3 del libro di K. Huang).