

MECCANICA STATISTICA

Principi della meccanica a sistemi di molte particelle da cui si ottengono proprietà macroscopiche senza considerare il moto di ciascuna particella: questa è la meccanica statistica.

La stima dello stato dinamico di sistemi a molte particelle avviene attraverso il concetto di probabilità di distribuzione fra i diversi stati dinamici in cui si possono trovare le particelle.

Sistema isolato, grande numero N di particelle, stati disponibili di energia E_1, E_2, \dots, E_n (discreti o continui): n_1 con energia E_1 ; n_2 con energia E_2 ;...; n_n con energia E_n .

$$N = n_1 + n_2 + n_3 = \sum n_i = n^\circ \text{ tot particelle} \quad (1)$$

dove N costante.

L'energia totale è:

$$U = n_1 E_1 + n_2 E_2 + n_3 E_3 + \dots = \sum n_i E_i \quad (2)$$

Particelle non interagenti, cosicché $E_i = E_i(x_i, y_i, z_i)$, con x_i, y_i, z_i coordinate delle particelle.

Se ci sono interazioni si aggiungono termini tipo $E_{p_{12}} + E_{p_{13}} + \dots + E_{p_{23}} + \dots$

Semplificando con il metodo del self-commitment field: $E_i = E_{k_i} + E_{p_{iave}}$ con $E_{p_{iave}}$ media dell'interazione dell' i -esima particella con tutte le altre.

Se il sistema è isolato allora $U =$ costante, però la distribuzione delle varie particelle fra i vari stati di energia può variare (in un gas una molecola da lenta a veloce e viceversa). n_1, n_2, \dots possono quindi variare, però una "partizione" di n_i particelle su E_i è favorita rispetto ad altre. Date le condizioni fisiche del sistema delle particelle, c'è una partizione più probabile. Quando questa partizione è raggiunta il sistema è in equilibrio statico. Un sistema può fluttuare attorno alla partizione senza cambiarla. Per scostarlo dall'equilibrio invece ci vuole un'azione esterna.

Il problema chiave della m.s. è trovare la partizione (o legge di distribuzione) più probabile (o no).

Da questa partizione si devono poi trovare le proprietà macroscopiche.

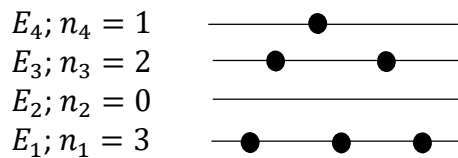
Le partizioni più probabili più note sono:

- Maxwell- Boltzmann statistica classica
- Fermi- Dirac statistica quantistica
- Bose- Einstein statistica quantistica

Legge di distribuzione di Maxwell- Boltzmann

Consideriamo un sistema composto da un grande numero di particelle identiche (per struttura e compattazione) e distinguibili.

Esempio di partizione:



- ❖ **Prima assunzione:** tutti gli stati di energia hanno eguale probabilità di essere occupati.
- ❖ **Seconda assunzione** (segue dalla prima): la probabilità di una particolare partizione è proporzionale al numero di modi diversi in cui le particelle possono essere distribuite fra i diversi stati di energia per produrre la partizione. Per diversi stati si intende che $n_1, n_2, n_3 \dots$ sono fissati ma le $n_1, n_2, n_3 \dots$ particelle per ogni stato possono cambiare.

Esempio:

-particella a in E_1 particella p in E_3
 -particella a in E_3 particella p in E_1

sono due partizioni diverse (se fossero particelle indistinguibili sarebbero due partizioni identiche).

Alla fine, per il calcolo combinatorio, il n° di modi diversi distinguibili per realizzare la partizione $n_1, n_2, n_3 \dots$ è:

$$P = \frac{N!}{n_1! n_2! n_3! \dots} \quad (3)$$

- ❖ **Terza assunzione:** la probabilità di ottenere la partizione $n_1, n_2, n_3 \dots$ è proporzionale a P .

Supponiamo adesso invece che ogni stato abbia una probabilità diversa e intrinseca di essere occupato (g_i). Quindi:

$$P = \frac{N! g_1^{n_1} g_2^{n_2} g_3^{n_3} \dots}{n_1! n_2! n_3! \dots} \quad (4)$$

Ora rimuoviamo le condizioni di distinguibilità, cioè le particelle sono **identiche e indistinguibili**, quindi tutte le $N!$ permutazioni fra le particelle occupanti i diversi stati danno la stessa partizione. Perciò:

$$P = \frac{g_1^{n_1} g_2^{n_2} g_3^{n_3} \dots}{n_1! n_2! n_3! \dots} = \prod_{i=1}^N \frac{g_i^{n_i}}{n_i!} \quad (5)$$

che è la probabilità di una distribuzione nella statistica di Maxwell- Boltzmann.

Per trovare lo stato di partizione più probabile (equilibrium state), dobbiamo trovare il massimo di P con $N =$ costante, $U =$ costante. La partizione con probabilità massima risulta:

$$n_i = g_i e^{-\alpha - \beta E_i} \quad (6)$$

dove:

$$N = n_1 + n_2 + n_3 + \dots = g_1 e^{-\alpha - \beta E_1} + g_2 e^{-\alpha - \beta E_2} + \dots = e^{-\alpha} (g_1 e^{-\beta E_1} + g_2 e^{-\beta E_2} + \dots) = e^{-\alpha} Z$$

con $Z = \sum_i g_i e^{-\beta E_i}$ da cui $e^{-\alpha} = N/Z$

Quindi:

$$n_i = \frac{N}{Z} g_i e^{-\beta E_i} \quad (7)$$

che è la legge di distribuzione di Maxwell- Boltzmann.

Usando la (7), si può definire il valore medio (per una data partizione) di una proprietà fisica $F(E)$:

$$F_{ave} = \frac{1}{N} \sum_i n_i F(E_i) \quad (8)$$

da cui il valor medio di una proprietà fisica per la partizione più probabile (o di equilibrio) è:

$$F_{ave} = \frac{1}{Z} \sum_i g_i F(E_i) e^{-\beta E_i} \quad (9)$$

Osservazione: ricordiamo che si può identificare $\beta = 1/k_B T$ se il sistema è in equilibrio (fuori dall'equilibrio c'è una temperatura "effettiva" per ogni porzione di sistema se esso è in equilibrio).

Temperatura

Ricordiamo che all'equilibrio statico: $U = n_1 E_1 + n_2 E_2 + n_3 E_3 = \frac{N}{Z} \sum_i g_i E_i e^{-\beta E_i}$, usando la definizione di Z abbiamo:

$$U = -\frac{N}{Z} \frac{d}{d\beta} \left(\sum_i g_i e^{-\beta E_i} \right) = -\frac{N}{Z} \frac{dZ}{d\beta} = -N \frac{d}{d\beta} (\ln Z) \quad (10)$$

Da cui:

$$E_{ave} = \frac{U}{N} = -\frac{d}{d\beta} (\ln Z) \quad (11)$$

cioè Z, E_{ave}, U sono $f(\beta)$.

Se adesso introduciamo $\beta = 1/k_B T$ si ha:

$$Z = \sum_i g_i e^{-E_i/k_B T} \quad (12)$$

$$n_i = \frac{N}{Z} g_i e^{-E_i/k_B T} \quad (13)$$

$$U = k_B N T^2 \frac{d}{dT} (\ln Z) \quad (14)$$

con $d\beta = -\frac{dT}{k_B T^2}$, da cui:

$$\frac{U}{N} = E_{ave} = k_B T^2 \frac{d}{dT} (\ln Z) = \text{energia media per particella} \quad (15)$$

Dalle relazioni sopra si può concludere che la temperatura di un sistema in equilibrio statico è una quantità correlata all'energia media per particelle del sistema, e la relazione dipende dalla struttura del sistema. Si ha anche:

$$F_{ave} = \frac{1}{Z} \sum_i g_i F(E_i) e^{-E_i/k_B T} \quad (16)$$

Poiché nella (13) l'esponenziale diminuisce all'aumentare di $E_i/k_B T$, diminuisce il numero di occupazione n_i . A temperature fissate, al crescere di E_i diminuisce n_i . A $T = 0$ solo lo stato fondamentale è occupato. Al crescere di T aumenta la popolazione degli stati ad energia più alta. Inoltre:

$$\frac{n_j}{n_i} = \frac{g_j}{g_i} e^{-\frac{(E_j - E_i)}{k_B T}} = \frac{g_j}{g_i} e^{-\Delta E/k_B T} \quad (17)$$

con $\Delta E =$ differenziale di energia fra i 2 livelli. Quindi $n_i \sim n_j$ solo se $\Delta E/k_B T \ll 1$.

Equilibrio termico

Consideriamo un sistema composto da 2 gruppi diversi di particelle cioè 2 sottosistemi (2 solidi, mix fra 2 gas, un liquido con un solido immerso, ...). Per collisioni ed altre interazioni, l'energia può essere scambiata fra i 2 sottosistemi ma $E_{tot} = \text{costante}$. Per i due sottosistemi si ha:

1. $N; E_1, E_2, E_3$
2. $N'; E'_1, E'_2, E'_3$

dove, se non ci sono "reazioni", N ed N' sono costanti.

$$N = \sum_i n_i = \text{cost}; \quad N' = \sum_i n'_i = \text{cost}' \quad (18)$$

$$U = \sum_i n_i E_i + \sum_i n'_i E'_i = \text{cost}'' \quad (19)$$

La probabilità di una data partizione (o distribuzione) è:

$$P = \left(\frac{g_1^{n_1} g_2^{n_2} g_3^{n_3} \dots}{n_1! n_2! n_3! \dots} \right) \times \left(\frac{g_1^{m'_1} g_2^{m'_2} g_3^{m'_3}}{n'_1! n'_2! n'_3!} \right) \quad (20)$$

All'equilibrio P è massima quindi: $n_i = \frac{N}{Z} g_i e^{-\beta E_i}$; $n'_j = \frac{N'}{Z} g'_j e^{-\beta E'_j}$ con $\beta = 1/k_B T$. Questo si traduce anche nel principio zero della termodinamica.

Applicazione al gas ideale

Consideriamo un gas monoatomico.

$$E_i = \frac{1}{2m} p_i^2 = \frac{1}{2} m v_i^2 \quad (21)$$

Siccome l'energia di un gas ideale può essere considerata come uno spettro continuo di energia:

$$Z = \sum_i g_i e^{-E_i/k_B T} \quad \Rightarrow \quad Z = \int_0^\infty e^{-E/k_B T} g(E) dE \quad (22)$$

dove $g(E) dE$ è il numero di stati molecolari con energia E ed $E + dE$ (per esempio da diverse orientazioni del momento \vec{p} ad energia data).

In meccanica quantistica si può far vedere che per un gas (h = costante di Planck):

$$g(E) dE = \frac{4\pi V (2m^3)^{1/2}}{h^3} E^{1/2} dE. \quad (23)$$

con V = volume occupato dal gas.

La (23) è valida per un gas di particelle in una "large potential box" di lato a , cioè in cui

l'interazione fra molecole è tendente a zero ($p = \frac{nh}{2a}$; $h = \frac{2ap}{n}$; n = intero; p = quantità di moto).

Da cui, per un gas ideale monoatomico:

$$Z = \frac{4\pi V(2m^3)^{1/2}}{h^3} \int_0^\infty E^{1/2} e^{-E/k_B T} dE = V \frac{(2\pi m k_B T)^{3/2}}{h^3} \quad (24)$$

Segue quindi: $\ln Z = \ln C + \frac{3}{2} \ln k_B T$, con $C = \text{costante}$.

Sostituendo $\ln Z$ nella (15):

$$E_{ave} = \frac{3}{2} k_B T \quad (25)$$

$$\Rightarrow U = N E_{ave} = \frac{3}{2} N k_B T \quad (26)$$

come già trovato nella teoria cinetica dei gas.

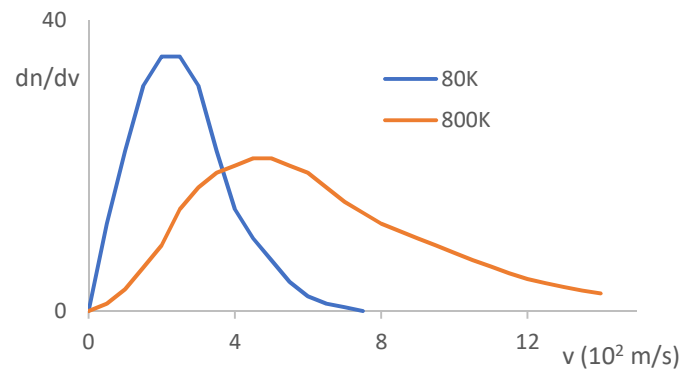
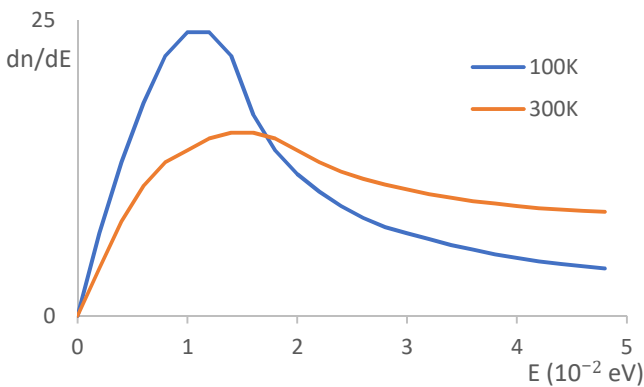
Nel gas perfetto monoatomico si può anche considerare che:

$$dn = \frac{N}{Z} e^{-E/k_B T} g(E) dE = \frac{N}{Z} \frac{4\pi V(2m^3)^{1/2}}{h^3} E^{1/2} e^{-E/k_B T} dE \quad (27)$$

dove $n_i = \frac{N}{Z} g_i e^{-E_i/k_B T}$ e dn è il numero di particelle con energia compresa tra E ed $E + dE$.

Dalla (27) e dalla (24) si ricava:

$$\frac{dn}{dE} = \frac{2\pi N}{(\pi k_B T)^{3/2}} E^{1/2} e^{-E/k_B T} dE \quad (28)$$



$$\frac{dn}{dv} = \frac{dn}{dE} \frac{dE}{dv} = mv \frac{dn}{dE} = 4\pi \frac{dn}{dE} = 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} \quad (29)$$

$$\text{con } \frac{dE}{dv} = \frac{d(1/2 mv^2)}{dv} = mv$$

Entropia di un sistema in equilibrio che obbedisce alla statistica di Maxwell- Boltzmann

Ricordiamo che:

$$S = k_B \ln P = k_B \left(\sum_i n_i \ln g_i - \sum_i n_i \ln n_i + \sum_i n_i \right) = -k_B \sum_i n_i \ln n_i/g_i + k_B N \quad (30)$$

avendo usato la:

$$\ln P = - \sum_i n_i \ln n_i/g_i \quad (31)$$

dedotta da $\ln P = n_1 \ln g_1 + n_2 \ln g_2 + \dots - \ln n_1! - \ln n_2! - \dots$ e approssimando $\ln x! \approx x \ln x - x$ (formula di Stirling per x grandi) per cui

$$\ln P = n_1 \ln g_1 + n_2 \ln g_2 + \dots - (n_1 \ln n_1! - n_1) - (n_2 \ln n_2! - n_2) \dots = N + \sum_i n_i \ln g_i/n_i$$

Usando la (13):

$$\ln n_i/g_i = -\frac{E_i}{k_B T} - \ln \frac{Z}{N} \quad (32)$$

la (30) diviene

$$\begin{aligned} S &= k_B \left(\sum_i n_i \ln \frac{E_i}{k_B T} + \sum_i n_i \ln \frac{Z}{N} + \sum_i n_i \right) = \frac{1}{T} \sum_i n_i E_i + k_B \ln \frac{Z}{N} \sum_i n_i + k_B N \\ &= \frac{U}{T} + k_B N \ln \frac{Z}{N} + k_B N = \frac{U}{T} + k_B \ln \frac{Z^N}{N!} \end{aligned}$$

Entropia, lavoro e calore

Vediamo come l'entropia è correlata alle altre grandezze termodinamiche concernenti l'energia. Supponiamo una trasformazione infinitesima per un sistema all'equilibrio statico. Si ha:

$$U = \sum_i E_i dn_i + \sum_i n_i dE_i \quad (33)$$

Limitiamoci alle trasformazioni reversibili (in ogni istante il sistema è in equilibrio statico).

Esaminiamo il 2° termine della (33). Si può far vedere in meccanica quantistica che gli stati (stazionari) di energia di una particella in un box di potenziale 1D di larghezza a sono dati da

$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2 n^2}{2ma^2}$, quindi dE_i corrisponde a "da" cioè variazione del volume del contenitore, cioè lavoro effettuato. Quindi, ricordando che $dU = \delta Q + \delta L$, si ha:

$$\delta L = - \sum_i n_i dE_i \quad (34)$$

Possiamo allora dedurre che:

$$\delta Q = \sum_i dn_i E_i \quad (35)$$

Quindi la quantità statistica "calore" corrisponde al cambiamento di energia che avviene a causa di scambi con l'ambiente che indicano salti di particelle da un livello energetico all'altro (che provocano una variazione di dn_i).

Essendo $S = k_B \ln P$, segue che:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (36)$$

Infatti: $S = \frac{U}{T} + k_B N \ln \frac{Z}{N} \neq k_B N$ e con $d(\ln Z) = \frac{dZ}{Z}$ si ha:

$$dS = \frac{dU}{T} - \frac{U}{T^2} dT + k_B N \frac{dZ}{Z} \quad (37)$$

Ricordando che $Z = \sum_i g_i e^{-E_i/k_B T}$, segue:

$$dZ = - \sum_i \frac{dE_i}{k_B T} g_i e^{-E_i/k_B T} + \sum_i \frac{E_i}{k_B T^2} g_i e^{-E_i/k_B T} dT \quad (38)$$

Quindi, usando $E_{ave} = k_B T^2 \frac{d}{dT} (\ln Z)$, e la (35) si ha:

$$k_B N \frac{dZ}{Z} = \frac{\delta L}{T} + \frac{U}{T^2} dT \quad (39)$$

(per il dettaglio dei calcoli si veda *Alonso-Finn, esempio 11.6 p.483*).

Sostituendo la (39) nella (37) si ha:

$$dS = \frac{\delta L}{T} + \frac{U}{T^2} dT + \frac{dU}{T} - \frac{U}{T^2} dT = \frac{\delta L}{T} + \frac{dU}{T} \quad \Rightarrow \quad \delta Q = T dS$$

Dalla (36) si ha per processi reversibili:

$$dU = T dS - \delta L = T dS - p dV$$

Se si ha $V = \text{costante}$, segue:

$$(dU)_V = T (dS)_V \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{T} = k_B \frac{\partial}{\partial U} (\ln Z)_V$$

Troviamo così una relazione fra U, T e la probabilità P . Può essere dimostrato che P è una funzione crescente dell'energia.

Equazione di stato di un gas ideale

Ricordiamo che (vedi (39)):

$$k_B N \frac{dZ}{Z} = \frac{\delta L}{T} + \frac{U}{T^2} dT \quad \Rightarrow \quad k_B N d(\ln Z) = \frac{pdV}{T} + \frac{U}{T^2} dT$$

Se $T = \text{costante}$ allora si ha $dT = 0$, quindi:

$$p = k_B N \pi \left[\frac{\partial(\ln Z)}{\partial V} \right]_T$$

Questa è una forma del tipo $f(p, V, T) = 0$ e relaziona p, V, T a Z , cioè alla struttura interna del sistema.

Abbiamo già visto che per un gas:

$$Z = V \frac{(2\pi m k_B T)^{3/2}}{h^3} \quad e \quad \ln Z = \ln V + \ln(2\pi m)^{3/2} + \ln(k_B T)^{3/2} - \ln h^3$$

$$\Rightarrow \quad p = \frac{k_B N T}{V} \quad \Rightarrow \quad pV = k_B N T$$

Quindi, con $R = k_B N_A = \frac{k_B}{n}$ dove $n = \frac{N}{N_A} = n^\circ \text{ moli}$, troviamo:

$$pV = nRT$$

che è l'equazione di stato di un gas perfetto.

Quantum statistics: legge di Fermi-Dirac

La statistica di Fermi-Dirac si ottiene assumendo:

- 1) Particelle identiche e indistinguibili
- 2) Le particelle obbediscono al principio di esclusione di Pauli, cioè due particelle non possono essere nello stesso stato dinamico e la funzione d'onda complessiva deve essere antisimmetrica.

Tali tipi di particelle sono dette "fermioni".

Si vedrà che in meccanica quantistica g_i corrisponde ai differenti stati quantistici aventi la stessa energia, cioè corrisponde alla "degenerazione" del livello di energia. Naturalmente g_i (massimo numero di fermioni che possono essere accomodati su un livello) deve avere un valore tale da non violare il principio di esclusione di Pauli.

Supponiamo di avere n_i particelle, il numero di modi di arrangiare n_i particelle su g_i stati di energia E_i è:

$$g_i(g_i - 1) \dots (g_i - n_i + 1) = \frac{g_i!}{(g_i - n_i)!} \quad (40)$$

Se le particelle sono indistinguibili, la (40) diventa:

$$\frac{g_i!}{n_i! (g_i - n_i)!} \quad (41)$$

Se ora disponiamo le particelle sui diversi livelli E_i , si ha:

$$P = \frac{g_1!}{n_1! (g_1 - n_1)!} \cdot \frac{g_2!}{n_2! (g_2 - n_2)!} \cdot \frac{g_3!}{n_3! (g_3 - n_3)!} \dots = \prod_i \frac{g_i!}{n_i! (g_i - n_i)!} \quad (42)$$

La partizione più probabile si ottiene cercando il massimo di $\ln P$. Il risultato è:

$$n_i = \frac{g_i}{e^{\alpha + \beta E_i} + 1} \quad (43)$$

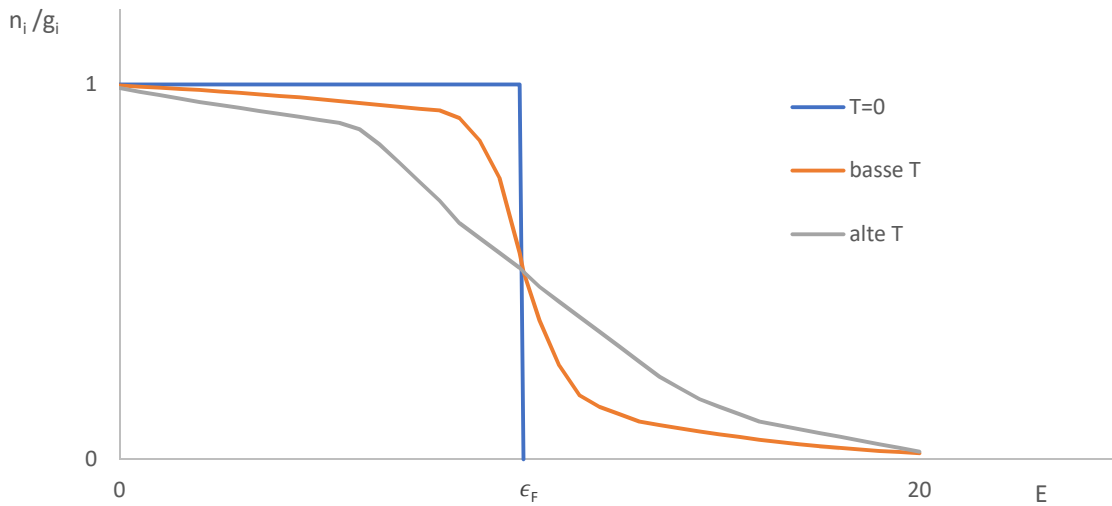
che è la legge di distribuzione di Fermi-Dirac.

Se definiamo $\epsilon_F = -\alpha k_B T$, si ha ($\beta = \frac{1}{k_B T}$):

$$n_i = \frac{g_i}{e^{(E_i - \epsilon_F)/k_B T} + 1}$$

Per $T = 0$, tutti gli stati di energia fino a $E = \epsilon_F$ sono occupati ($n_i = g_i$), mentre quelli con $E > \epsilon_F$ sono vuoti ($n_i = 0$); questo segue da:

$$\lim_{T \rightarrow 0} e^{(E_i - \epsilon_F)/k_B T} = \begin{cases} 0 & \text{per } E_i - \epsilon_F < 0 \\ \infty & \text{per } E_i - \epsilon_F > 0 \end{cases}$$



Un esempio di sistema che obbedisce alla legge (43) è il gas di elettroni.

Quantum statistics: legge di Bose-Einstein

Esistono particelle identiche e indistinguibili che non obbediscono al principio di esclusione di Pauli. Tali particelle sono dette “bosoni”. I nuclei di He , la molecola H_2 , i mesoni e i fotoni sono bosoni. Per i bosoni esiste ancora una degenerazione g_i , numericamente eventualmente diversa da quella di un sistema fermionico, ma agli stati di energia E_i corrisponde una funzione d’onda simmetrica.

Per calcolare la partizione $B-E$ si pensi di distribuire n_i particelle in g_i scatole, senza limiti al numero di particelle per scatola. Si ottiene (effettuando tutte le permutazioni):

$$\frac{(n_i + g_i - 1)!}{(g_i - 1)!} \quad (44)$$

Siccome le particelle sono indistinguibili, la (44) diviene:

$$\frac{(n_i + g_i - 1)!}{n_i! (g_i - 1)!}$$

che fornisce:

$$P = \frac{(n_1 + g_1 - 1)!}{n_1! (g_1 - 1)!} \times \frac{(n_2 + g_2 - 1)!}{n_2! (g_2 - 1)!} \dots = \prod_i \frac{(n_i + g_i - 1)!}{n_i! (g_i - 1)!} \quad (45)$$

da cui si ottiene la partizione più probabile (cercando il massimo di $\ln P$):

$$n_i = \frac{g_i}{e^{\alpha + \beta E_i} - 1} \quad (46)$$

che è la distribuzione di Bose- Einstein.

Nel caso di $B-E$, α non ha un significato speciale (come per $F-D$), e quindi la distribuzione si può scrivere:

$$n_i = \frac{g_i}{e^{\alpha + E_i/k_B T} - 1} \quad (47)$$

con $\sum_i n_i = N$ e $\beta = \frac{1}{k_B T}$

nel caso del gas di fotoni (particelle di momento h/λ ed energia $h\nu$, dove h e ν sono lunghezza d’onda e frequenza della radiazione elettromagnetica), si ha che lo spettro di energia del corpo nero può essere trattato come un continuo e quindi:

$$dn = \frac{g(E)}{e^{E/k_B T} - 1} \quad (48)$$

Si può dimostrare (si veda Alonso- Finn, Eq.(2.20) “particella in very large potential”) che il numero di stati nella radiazione di corpo nero con frequenza compresa fra ν e $\nu + d\nu$ è:

$$g(E)dE = g(\nu)d\nu = \frac{8\pi V}{c^3} \nu^2 d\nu \quad (49)$$

con $V = \text{volume}$.

Unendo la (48) e la (49) si ha (se $E = h\nu$):

$$dn = \frac{8\pi V}{c^3} \frac{\nu^2 d\nu}{e^{h\nu/k_B T} - 1} \quad (50)$$

Definendo la (distribuzione di) densità di energia del corpo nero come:

$$\rho(\nu) = \frac{h\nu}{V} \frac{dn}{d\nu} \quad (51)$$

$(\rho(\nu)d\nu)$ è l'energia per unità di volume corrispondente a radiazione di frequenza fra ν e $\nu+d\nu$ si ha la famosa formula di Planck:

$$\rho_E(\nu) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu/k_B T} - 1} \quad (52)$$

Alcune osservazioni finali

La formula (52) superava un problema che sorgeva nella trattazione termodinamica- statistica classica di Rayleigh- Jeans. Infatti Rayleigh- Jeans, pur partendo dalla (49), considerando ciascuna particella che componeva la radiazione come un oscillatore armonico classico, trovavano:

$$\frac{di}{d\nu} = \frac{2\pi}{c^2} k_B T \nu^2 \quad \text{con } k_B T = E_{ave} \quad \text{del singolo oscillatore armonico.}$$

$(\frac{di}{d\nu} d\nu = \text{intensità di irraggiamento})$, cioè potenza per unità di superficie per raddoppiare fra ν e $\nu+d\nu$), dalla quale segue:

$$I_{tot} = \int_0^\infty \frac{di}{d\nu} d\nu = \int_0^\infty \frac{2\pi}{c^2} k_B T \nu^2 d\nu = \infty \quad (53)$$

cioè una intensità totale emessa dal corpo nero pari a ∞ , condizione non fisica. Il risultato (53) fu noto come "catastrofe ultravioletta".

L'intuizione di Planck fu quella di considerare l'energia media degli oscillatori armonici come:

$$E_{ave} = \lim_{E \rightarrow 0} \frac{\sum_{n=0}^\infty n E e^{-\frac{nE}{k_B T}}}{\sum_{n=0}^\infty e^{-\frac{nE}{k_B T}}} = \lim_{E \rightarrow 0} \frac{E}{e^{E/k_B T} - 1} \quad (54)$$

cioè come se essi avessero dei livelli di energia discreti dati da nE (se non si considera l'operazione di limite). Non effettuando il limite $E \rightarrow 0$ (per il quale la (54) tende a $k_B T$), si poteva scrivere:

$$\frac{dI}{d\nu} = \left(\frac{2\pi}{c^2}\right) \nu^2 \frac{E}{e^{E/k_B T} - 1} \quad (55)$$

che conduce alla (52) ponendo $E = h\nu$, l'ipotesi di quantizzazione di Planck, e osservando che:

$$\rho_E(\nu) = \frac{4}{c} \frac{dI}{d\nu}$$

valido per onde stazionarie in cavità.