

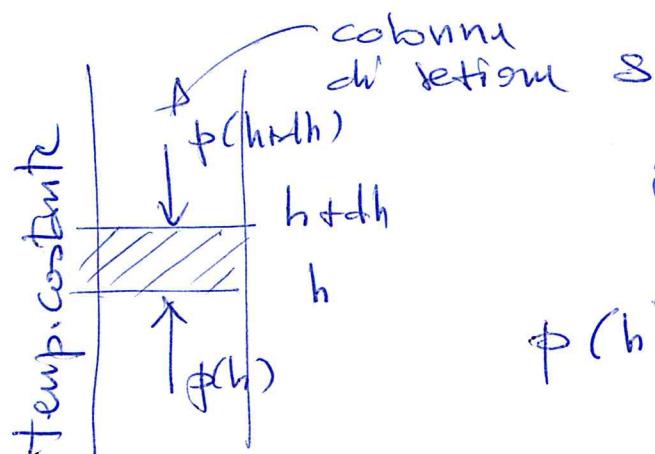
(12)

Meccanica statistica: calcolo di proprietà medie
~~microscopiche applicate~~ i derivare dal modello
 microscopico in condizioni di equilibrio termico

- distribution di velocità
- libero cammino medio
- velocità di trasporto
- diffusion e random walk

Non facciamo dotteghi, ma calcolo per un
 caso specifico, una relazione con validità generale:

VARIATIONE SENSITA' DI UN GAS CON LA QUOTA?



gas, molecole di massa m

$$p(h) = p(h+dh) + \frac{Nmg}{S}$$

$\underbrace{\hspace{1cm}}$
 peso delle molecole
 per unità di superficie

$$p(h+dh) - p(h) = - mg \frac{N dh}{S dh}$$

$$\frac{dp}{dh} = - mg \rho$$

$$\rho = \frac{N}{S dh} = \frac{N}{V} = \text{densità}$$

Per l'eq. di stato dei gas perfetti:

$$pV = NkT \Rightarrow p = \rho kT$$

$$\Rightarrow dp = kT d\rho$$

Sostituito:

$$\frac{dD}{dh} = - \frac{mg}{kT} D$$

→ derivata pop. a se^a mediana

$$D(h) = D(0) e^{-\frac{mgh}{kT}}$$

⇒ legge esp.

energia pot. grav.

→ Fattore di Boltzmann (energia termica)

La distribuzione spaziale dipende dall'en. pot. e dalla Temp.

Qs. relazione che in generale per forze conservative

Evaporation liquido

$$F_{ij} = - \frac{dV_{ij}}{dr_{ij}}$$

← Forza di legame interpretabile in termini di en. p. con $V = V(r_{ij})$



distribuzione media

$$e^{-E_p/kT}$$

$$= \exp\left[-\frac{Z' V(r_{ij})}{kT}\right]$$

$$kT \gg V(r_{ij})$$

$$\exp(-) \sim 1$$

— mediana prob a tutte

per

Altm. prob. max e fo blo le distorte per $V(r_{ij}) \sim 0$ — minimo

FATTORE DI BOLZ MAXW

$$\frac{1}{2} k_B T = 2.1 \times 10^{-21} \text{ J} = \underline{\underline{1.3 \cdot 10^{-2} \text{ eV}}}$$

$$\frac{3}{2} k_B T = \cancel{A.3} \quad 25 \text{ meV} \quad \left[\begin{array}{l} \text{?} \\ \text{a } 300 \text{ K} \end{array} \right]$$

$$\boxed{k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}}$$

$$\begin{aligned} \frac{3}{2} k_B T &= 1.38 \times 1.5 \times 300 \times 10^{-23} = \\ &= 1.38 \times 4.5 \times 10^{-21} \text{ J} = \underline{6.21 \times 10^{-21} \text{ J}} \end{aligned}$$

$$\begin{array}{r} 1.38 \times \\ 4.5 \\ \hline 6.210 \\ 552 - \\ \hline 6.210 \end{array}$$

$$2.07 \times 10^{-21} \text{ J}$$

$$\frac{6.21 \times 10^{-21} \text{ J}}{1.6 \times 10^{-19} \text{ J/eV}} = \frac{6.21}{1.6} \cdot 10^{-2} \text{ eV}$$

$$\approx 40 \text{ meV}$$

$$6.21 : 1.6 = 3.88 \times 10^{-2} \text{ eV}$$

48

141

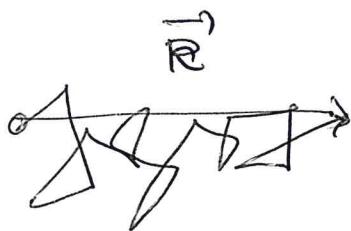
128

130

$$\underline{\underline{dT_{amb.}}}$$

Moto Browniano - Random Walk e Diffusione

14



Particella in sospensione
oppure molecole di gas
in un liquido -

$$\langle \vec{R} \rangle = 0$$

$$\langle \vec{R}^2 \rangle \neq 0$$

$$\frac{\sum_i \vec{r}_i}{N} = 0$$

$$\frac{\sum_i r_i^2}{N} > 0$$

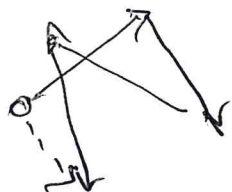
perché di
casuali

r^2 def. positivo

Legge di evoluzione di $\langle R^2 \rangle$ con t :

- URTI CASUALI ELASTICI
- DISTANZA MEDIA TRA DUE URTI COSTANTE
PASSO r
- Urti per unità di tempo costanti Δt
 $\rightarrow \Delta t \cdot N_{urti} = T = N_{urti} \cdot \Delta t$

RANDOM WALK



$$\vec{R}_N = \vec{r}_1 + \vec{r}_2 + \dots + \vec{r}_N \quad N = N_{urti} \cdot \Delta t$$

$$|\vec{R}_N|^2 = \vec{r}_1 \cdot \vec{r}_1 + \vec{r}_2 \cdot \vec{r}_2 + \dots + 2\vec{r}_1 \cdot \vec{r}_2 + \dots$$

$$= N |\vec{r}|^2 + 2 \sum_{i,j} \vec{r}_i \cdot \vec{r}_j$$

$$= N |\vec{r}|^2 + 2 r^2 \sum_{i,j} \cos \alpha_{ij}$$

Per l'ipotesi di casualità, ~~tutte~~ la
direzioni di $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N+1}$ relative a $\vec{r}_n$
è casuale

$$\Rightarrow \sum_{i,j} \cos \alpha_{ij} = 0 \quad \text{per } N \text{ grande}$$

$$|\vec{R}_N|^2 = N r^2 = \frac{r^2}{\tau} \cdot t$$

$$\langle \vec{r}^2 \rangle = \sqrt{3 D t} \quad D = \text{coeff. di diffusione.}$$

La distanza cresce quadraticamente con la
radice del tempo (rispetto moto eff
del moto libero)

— Es $\underline{D(O_2) \text{ in } H_2O} = 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
 $\approx \langle d^2 \rangle \sim 50 \mu \text{ in } 1 \text{ s}$

Commento su emoglobina e alveoli
Tempo di transito del sangue nei
polmoni $\approx$ tempo di diffusione
dell'ossigeno attraverso gli alveoli

NON FATTO !

(14/15)

Relazione tra D e teoria cinetica.

— risposta in regime viscoso

$$m\vec{a} + \eta \vec{v} = F_{\text{est}}$$

$\underbrace{\quad}_{\text{forza viscosa di attrito}}$

in equilibrio
—> moto traslatorio $\boxed{v_{\text{cost}} = \frac{F_{\text{est}}}{\eta}}$

Nel caso del moto Browniano o diff. F_{est} è la forza media interna dovuta agli urti.

Stiamo interessando $\frac{d\langle R^2 \rangle}{dt}$ —> caso monodim
 x — (Mendel
con fattore 3)

$$\frac{dx^2}{dt} = 2x \frac{dx}{dt} \quad \text{in media}$$

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + \underbrace{\eta x \frac{dx}{dt}}_{\text{media nulla in eq. } F \text{ è impulsiva}} = x F$$

media nulla — v diretta in modo casuale rispetto a x

$$\langle \frac{d\langle x^2 \rangle}{dt} \rangle$$

NON FATTO

$$m \times \frac{d^2 x}{dt^2} = m \frac{d}{dt} \left(x \frac{dx}{dt} \right) - m \left(\frac{dx}{dt} \right)^2$$

15 hrs

$$\left\langle m x \frac{d^2 x}{dt^2} \right\rangle = 0$$

$$\left\langle m \frac{d}{dt} \left(x \frac{dx}{dt} \right) \right\rangle - \left\langle m \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 \right\rangle = 0$$

$$\underbrace{\frac{m}{2} \frac{d}{dt} \left(x^2 \right)}_{\text{null.}}$$

$$= m v^2$$

q.e.d.

$$\rightarrow \frac{d \langle x^2 \rangle}{dt^2} = 2 \frac{m v^2}{\eta} = \frac{2 (kT)}{\eta}$$

$$\frac{d \langle R^2 \rangle}{dt} = 6 \frac{kT}{\eta}$$

misura di k

$$\langle R^2 \rangle = \frac{6 (kT)}{\eta} t$$

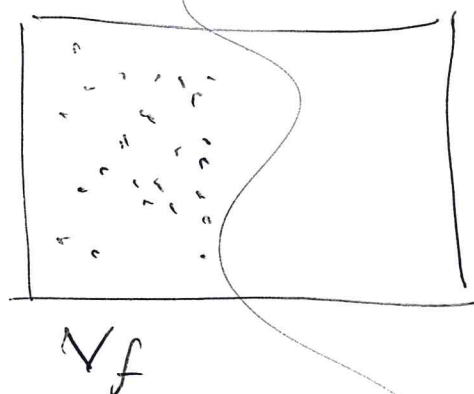
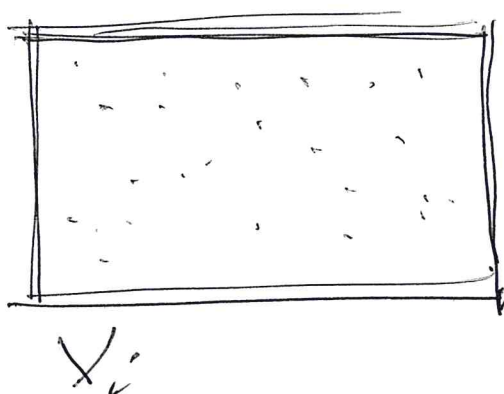
Esempio 14.16

Interpretazione Statistica dell'Entropia

(45)

"Il gas occupa tutto il volume a disposizione"

→ mostriamo che se non fosse vero (cioè se avvenisse una trasf. spontanea che riduce il Volume del gas, con $\Delta U = 0$ e $Q = 0$) allora sarebbe violato il 2° principio della Termodin.



Recipiente
Adiab. e
senza
scambio
esterno

~~Per~~ $W = 0$ e $Q = 0 \Rightarrow \Delta U = 0$

Dunque $T = \text{cost}$

POTREBBE
ESSERE
PLAUSIBILE

La variazione di entropia di questa trasformazione è (isoterma reversibile tra i due stati)

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_f}{V_i} = \Delta S_u \quad \left(\Delta S_{\text{Amb}} = 0 \text{ perché il s.s. è il s.s.} \right)$$

Per il secondo principio

$$\Delta S \geq 0 \Rightarrow \ln \frac{V_f}{V_i} \geq 0 \quad V_f \geq V_i$$

Interp. stat. dell'entropia

(17)

Stato di un sist. tramite oss. macroscopica

→ MACROSTATO

Stato di un sist. descritto dagli stati dinamici dei singoli costituenti

→ MICROSTATO (es. gas ideale e teoria cinetica)

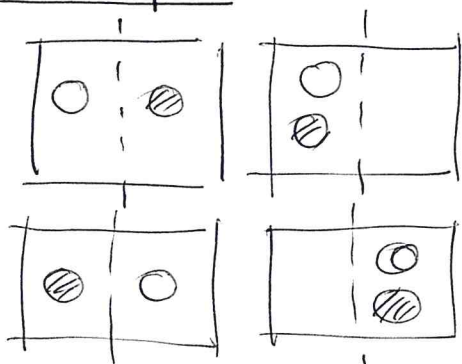
Molti stati dinamici differenti w_i possono corrispondere ad un medesimo macrostato

Mecc. stat. permette di relazionare il n° di stati microscopici che corrisp. a med. stato macro

Boltzmann: relazione tra entropia (variabile macroscopica di stato) e il numero di stati microscopici ad esso corrisp.

$\Delta S \geq 0 \Rightarrow$ tendenza ad evolvere verso stati di maggior prob. termodyn.

Esempio:



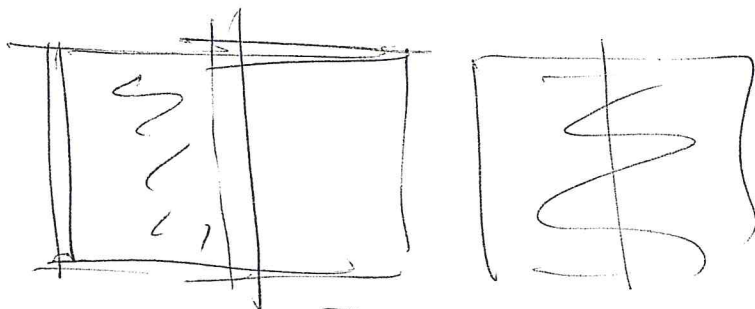
4 micro-stati - 3 macro-stati

→ macrostato strettamente più probabile

Se N molecole e 2 componenti

$$2^N \text{ comb.} \quad w_n = \frac{N!}{n!(N-n)!}$$

Es Es, liben



0	0
	0

0-3

1-2

2-1

3-0

1-3

2-2

3-1

1-1

2-3

3-3

1-1

1

18

$$m) \quad S = K \ln w + \underline{S_0}$$

Eq. di Boltzmann

S è additiva (variabile di stato estensiva)

w è moltiplicativa (prob.)

→ relazione logistica.

Trasformazioni di un gas

Es 2



$$dQ = dU + dW$$

$$dQ = nC_V dT + p dV$$

$$dQ = nC_V dT + nRT \frac{dV}{V}$$

$$S_B - S_A = \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{rev}} = \int_A^B nC_V \frac{dT}{T} + \int_A^B nR \frac{dV}{V}$$

$$S_B - S_A = \begin{cases} nC_V \log\left(\frac{T_B}{T_A}\right) + nR \log\left(\frac{V_B}{V_A}\right) \\ nC_V \log\left(\frac{p_B V_B}{p_A V_A}\right) + nR \log\left(\frac{V_B}{V_A}\right) = nC_V \log\left(\frac{p_B}{p_A}\right) + nC_P \log\left(\frac{V_B}{V_A}\right) \\ nC_P \log\left(\frac{T_B}{T_A}\right) - nR \log\left(\frac{p_B}{p_A}\right) \end{cases}$$

Reversibili

isocora $nC_V \log\left(\frac{T_B}{T_A}\right) = nC_V \log\left(\frac{p_B}{p_A}\right)$ [ai solidi]

isobara $nC_P \log\left(\frac{T_B}{T_A}\right) = nC_P \log\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$

isoterma $nR \log\left(\frac{V_B}{V_A}\right) = -nR \log\left(\frac{p_B}{p_A}\right)$

adiab. rev. $S_A = S_B$ — barotropica

adiab. irr. $\Delta S \neq 0$ Esp. libera $\Delta S = nR \log\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$
isoterma