

Meccanica statistica classica: calcolo di proprietà medie derivate dal modello microscopico in condizioni di equilibrio termico -

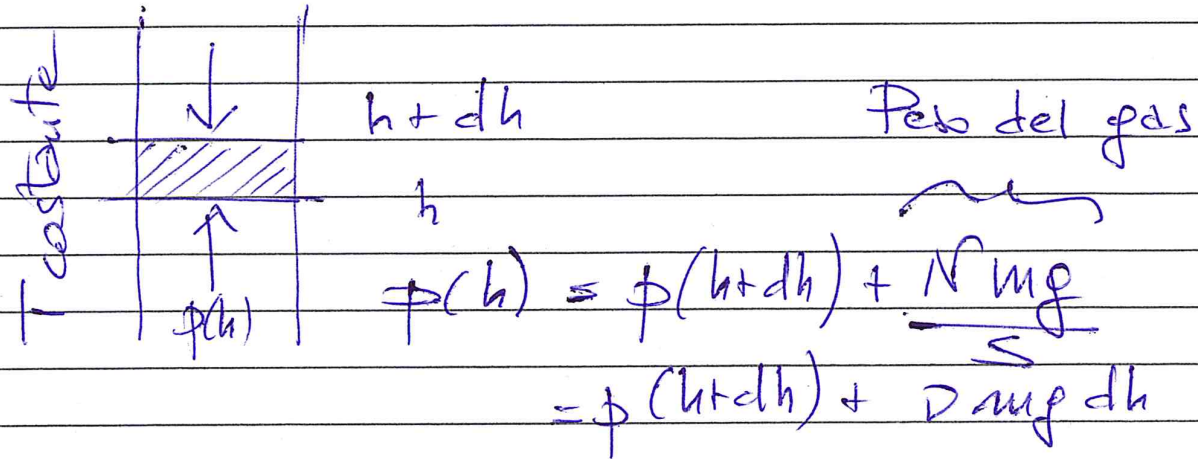
- 1) Distribuzione delle velocità
→ misurabile per via specim.
- 2) Libero cammino medio tra urti
→ " " "
- 3) velocità media di risposta
→ " " "
- 4) Fenomeni di diffusione
→ " " "

Il primo caso è un caso particolare di un problema più generale: qual è la distribuzione (statistica) di occupazione di stati microscopici di un sistema. Analizziamo un caso semplice (nel limite continuo cioè con un numero elevato di particelle t.c. la densità $D = D(x)$ di molecole per unità di volume è una funzione continua di una variabile x , di posizione

In generale in condizioni di EQ. termico, la densità è associata alla pressione e la variazione (GRADIENTE) di ~~velocità~~ densità al gradiente di pressione:

$$\left[\begin{array}{l} pV = NkT \Rightarrow p = DkT \\ \text{per } T = \text{costante} : dp = kT dD \end{array} \right]$$

VARIAZIONE DI ρ CON LA QUOTA (Forza di gravità) :



Da qui : $p(h+dh) - p(h) = - \rho mg dh$

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

Dalla relazione tra p e ρ in condizioni di equilibrio termico:

$$kT \frac{d\rho}{dh} = - \rho mg \quad \Rightarrow \quad \underbrace{\rho mg dh}_{\text{lavoro della f. gravit.}} = - kT \frac{d\rho}{\rho}$$

Integrando:

$$\rho(h) = \rho(0) e^{-\frac{mgh}{kT}} \quad \text{profilo esponenziale}$$

Se $\frac{mgh}{kT} \ll 1$ $\rho(h) \sim \rho(0)$
 Se $\frac{mgh}{kT} \gg 1$ $\rho(h) \simeq 0$

(19)

$$\underline{\text{massa}} = A \cdot u \cdot m \cdot d.$$

$$H_2 = 2 \times 1.66 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

$$O_2 = 16 \times 1.66 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

$$N_2 = 14 \times 1.66 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

← più pesante
adatta

Nell'atm. 30 km:

$$mgh \approx 10 \cdot 1.66 \times 10^{-27} \text{ kg} \cdot \frac{10 \text{ m}}{\text{s}^2} \cdot 3 \times 10^4 \text{ m}$$

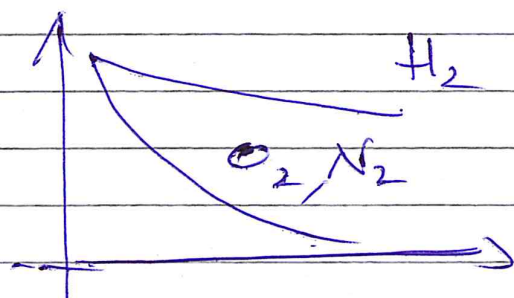
$$\approx 3 \times 1.66 \cdot 10^{-21} \text{ J}$$

$$kT \approx 1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \cdot 300 \text{ K}$$

$$\approx 3 \cdot 1.38 \times 10^{-21} \text{ J}$$

Se un'atmosfera di 30 km mgh e kT
sono confrontabili

$$D(30 \text{ km}) \approx \frac{1}{e} D(0) \quad \text{per } A \approx 10$$



In realtà, ~~do~~ a causa degli urti, c'è un mescolamento continuo. Inoltre l'atmosfera non è isotermica (un modello appross.

Ma conetto lo scale più piccole - (stenta: il gas occupa tutto il volume in modo uniforme)

LEGGE DI BOLTZMANN

Abbiamo notato $-dpdx = dE_p$
 Notiamo inoltre che
 il risultato finale può essere espresso
 come

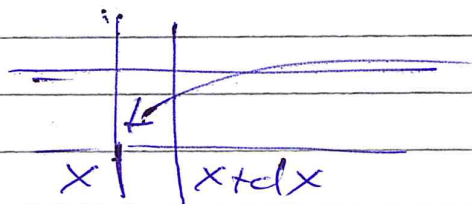
$$\text{Densità in un punto} \div e^{-E_p(x)/kT}$$

Questo risultato è vero in generale,
 per qualunque forza conservativa in
 condizioni di equilibrio termico

Immaginiamo che le molecole siano soggette
 ad una forza cons. \vec{F} (gravità, f.
 elettrica tra i piatti di un cond., forze
 elettriche di attrazione reciproca, ...)

Per schematizzare il problema, immaginiamo
 - molecole uguali
 - forze uguali (stessa legge di forza)
 - caso mono dimensionale (x)

Similmente al caso precedente, la forza
 agente tra due piani // a distanza dx
 è associata alla variazione di pressione



$$\frac{F_{\text{Tot}}}{S} = \frac{\sum F_i}{S} = F \downarrow dx$$

$$p(x) - p(x+dx) = F \downarrow dx$$

$$dP = F \downarrow dx$$

Analogamente al caso prec. per kT_{sust}

$$F dx = dP = kT dD$$

$$\underbrace{F dx}_{\text{Lavoro della forza}} = kT \frac{dD}{D}$$

Lavoro della forza = $-dE_p$

$$-dE_p = kT \frac{dD}{D}$$

$$-dE_p = kT d(\log D)$$

Integrando:

$$D = k e^{-E_p/kT}$$

Fattore di Boltzmann

Legge della meccanica stat. esprime le probabilità di trovare le molecole in una definita distribuzione spaziale

$$\propto \exp(-E_p/kT)$$

* Si noti che esprime una proprietà media, le molecole, individualmente hanno velocità diverse e possono trovarsi in posizioni diverse

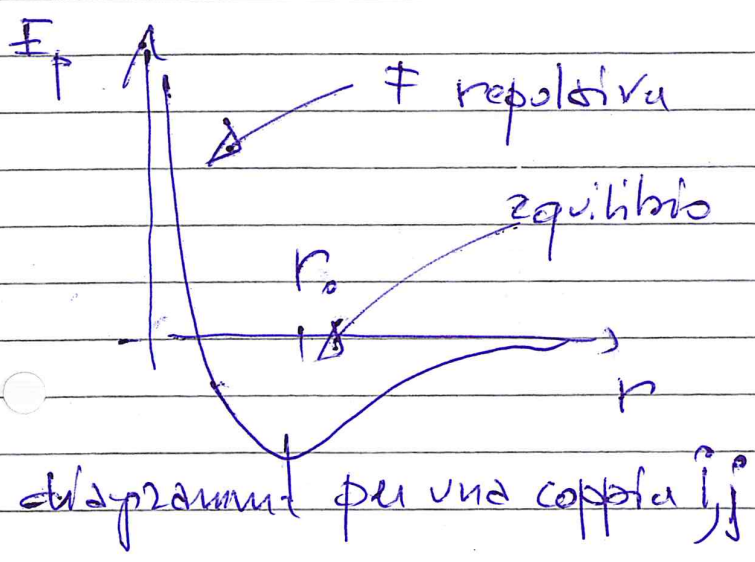
* Se F NON CONSERVATIVA NON POSSIAMO DIRE NULLA - L'eq. non ha soluzione, non l'è condizione di Eq. TERMICO - Moto su linee di un $\Delta E \neq 0$, ma sist. forma nello stesso stato termico.

Evaporation di un liquido

Motiv interaction

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

$$V_{ij} = V(r_{ij})$$



- Natura elettrica della forza
 con F gravit. E_p
 $e' - \infty$ per $r=0$

fattore di Boltzmann = $\exp\left[-\sum_{ij} V(r_{ij}) / kT\right]$

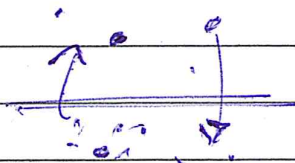
dove $V(r_{ij}) > 0$ $\exp \rightarrow 0$ poco probabile (repulsiva)

$r_{ij} = r_0$ stato più probabile

Se kT piccolo $kT \ll E_p$
 molecole in "stati" confinate
 attorno a r_0 (occluso,
 non è un sistema a 2 corpi
 stiamo parlando in analogia)

Se $kT \gg E_p$ \Rightarrow molecole non confinate
Evaporation del liquido

Equilibrio liquido - vapore



molecole con $\frac{1}{2} m v^2 > kT$
 $\langle E_k \rangle$

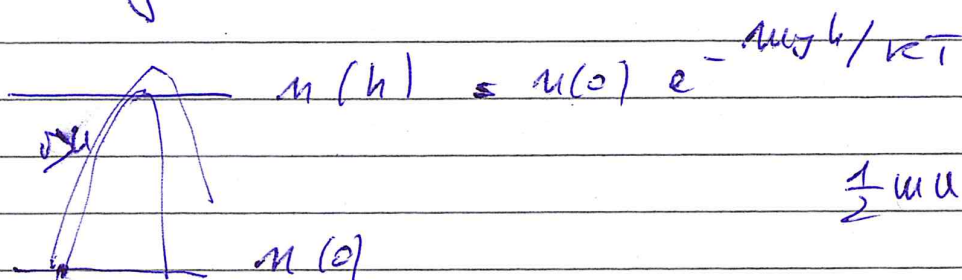
abbandonano il liquido e
 passano in fase vapore

- molecole con $\frac{1}{2} m v^2 < kT$
 abbandonano il vapore e
 passano alla fase liquida

Le fasi coesistono in Equilibrio termico, poiché
 non tutte le molecole hanno la stessa velocità!

Qual è la distribuzione della velocità?

Il calcolo è abbastanza laborioso e non lo
 svolgiamo -



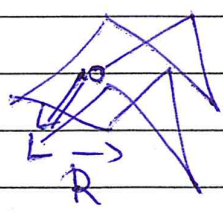
$$\frac{1}{2} m v^2 = mgh$$

$$\frac{n_{v>u}(0)}{n_{v>0}(0)} = \frac{n(h)}{n(0)} = e^{-mgh/k} = e^{-\frac{1}{2} m v^2 / kT}$$

$$F(\frac{E_k}{kT}) = e^{-\frac{E_k}{kT}}$$

← distrib.
 integrale di E_k

Moto browniano, random walk, diffusion



La posizione media non cambia

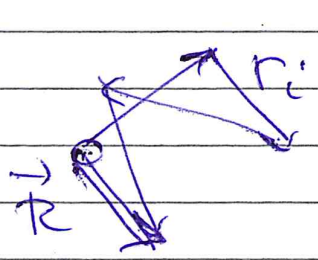
$$\langle \vec{R} \rangle = \frac{\sum \vec{r}_i}{N} = 0$$

La posizione quadratica media evolve nel tempo

$$\langle R^2 \rangle \neq 0 \quad \text{def. positivo}$$

Relazioni quantitative: MODELLO RANDOM WALK

- Urti casuali elastici
→ diffusioni equiprobabili in tutte le direzioni
- Passo costante = stesse distanze (molti) tra urti successivi
- Ritmo (urti nell'unità di tempo) costante



$$\vec{R}_N = \vec{r}_1 + \vec{r}_2 + \dots + \vec{r}_N$$

N = N° di urti

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

$$= r_1^2 + r_2^2 + \dots + \vec{r}_1 \cdot \vec{r}_2 + \vec{r}_1 \cdot \vec{r}_3 + \dots$$

$$\approx Nr^2 + 2 \sum_{i < j} \vec{r}_i \cdot \vec{r}_j$$

$$|R_N|^2 = N r^2 + 2 r^2 \sum_{ij} \cos \alpha_{ij}$$

Per ipotesi di casualità nella direzione usate dopo ogni urto

$$\sum_i \cos \alpha_{ij} = N \left[\frac{1}{N} \sum_i \cos \alpha_{ij} \right] = 0$$

media su tutte le direzioni
= valore medio della funzione $\cos \alpha_{ij}$ uniforme tra $[-\pi, \pi]$

Dunque $|R_N|^2 = N r^2$

$$\sqrt{|R_N|^2} = \sqrt{N} r$$

D'altronde per ritmo costante $N = \frac{t}{\tau}$

dove t e' il tempo totale del processo e τ e' il tempo medio tra due urti

$$\langle \vec{R}_N \rangle = \sqrt{t}$$

la particella si allontanano dalla posizione iniziale al ritmo prop. a \sqrt{t}

~~stato~~

→ Fai anche le pincince

Si introduce un coeff di Diffusione

$$\langle R^2 \rangle = \sqrt{2Dt} \quad [D] = L T^{-1}$$

Es. $D(O_2)$ in $H_2O \approx 10^{-9} m s^{-1}$

→ trasporto nel sangue
e emoglobina

→ Diffusione al vedere $d \approx 50 \mu m$
 $t \approx 1 s$
calibrato sul tempo di transito
del sangue nei polmoni

→ È possibile dimostrare un relazione
tra il coefficiente di diffusione e
la velocità di trascinamento nel
trasporto in regime viscoso

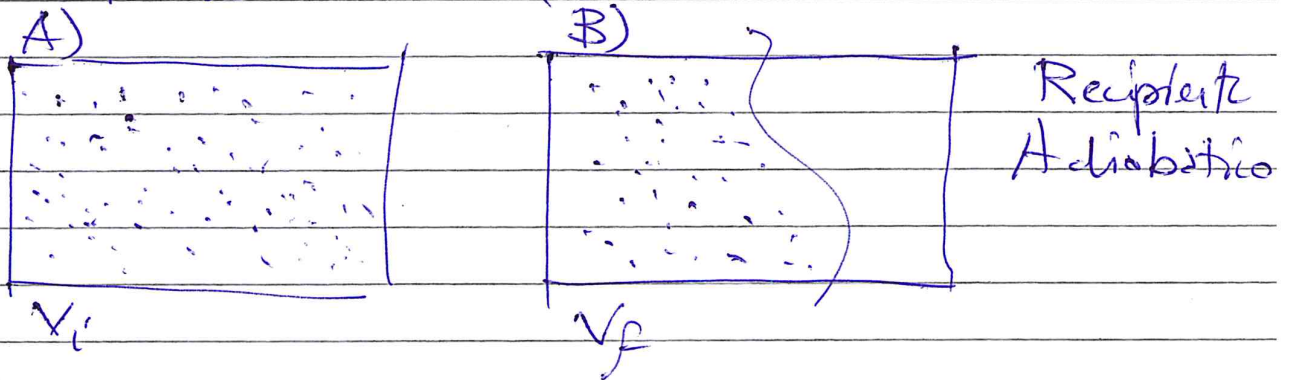
→ misura di D permette la
misura di K_B

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

Interpretazione statistica dell'entropia (conti)

"Il gas occupa tutto il volume a disp."

→ Mostriamo che se non fosse vero (cioè se avvenisse una trasformazione spontanea che riduce il volume del gas con $W=0$ e $Q=0$) allora sarebbe violato il 2° principio della termodinamica



$$\Delta U = 0 \quad \text{poiché } W = 0 \text{ e } Q = 0$$

Dunque $T = \text{cost}$, calcolo dell'entropia
 e sistema che connette gli stessi stati

$$\Delta S_{\text{Sist}} = nR \log\left(\frac{V_f}{V_i}\right) = \Delta S_{\text{U}} \quad \left(\Delta S_{\text{Sist}} = 0 \text{ poiché Sist. isolato} \right)$$

Per il secondo principio $\Delta S_{\text{U}} \geq 0$

che implica $V_f \geq V_i$

D'altronde la configurazione zapp. in Fig. B
non è impossibile a livello microscopico:

— non possiamo escludere che
 il moto casuale delle molecole
 porti ad una configurazione
 non bilanciata

Interpretazione Stat. Entropia:

MACROSTATO — descritto da ess. termodin.
 Macroscopici

MICROSTATO — descritto da stati ~~termodin.~~
 dei singoli costituenti

Molti stati dinamici diff. \times ; possono
 corrispondere al medesimo Macrostatto

Es. $T \div \langle E_K \rangle$, ma $\langle E_K \rangle$ può
 essere ottenuto da molte configurazioni
 di E_{K_i} differenti

MECCANICA STAT. Permette di valutare il n° di
 stati microscopici che corrispondono al
 medesimo stato macroscopico

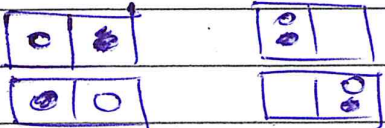
- Stati macroscopici cui corrispondono
 molte configurazioni microscopiche
 sono più probabili

Boltzmann: Relazione tra entropia (variabile di stato macroscopica) e il n° di stati microscopici ad esso corrispondenti

$\Delta S \geq \implies$ Tendenza all'evoluzione spontanea verso stati di probabilità termodinamica maggiore

Esempio (esp. libera)

Contenitori con due comparti



4 microstati
3 macrostati

indistinguibili

• livello macroscopico \longrightarrow

livello simmetrico più probabile

N° molecole

Stati

Prob.

2

0-2; 1-1; 2-0

1 2 1

3

0-3; 1-2; 2-1; 3-0

1 3 3 1

4

0-4; 1-3; 2-2; 3-1; 4-0

1 4 6 4 1

N

2^N config.

$$W_n = \frac{N!}{n!(N-n!)}$$

coef. binomiali

Eq. di Boltzmann

$$S = \ln w_i + S_0$$

S è additiva (variabile di stato estensiva)
 w_i è moltiplicativa - probabilità

→ relazione logaritmica