

● Meccanica statistica classica

Calcolo (probabilistico) di proprietà medie o di distribuzioni microscopiche basate sul modello cinetico

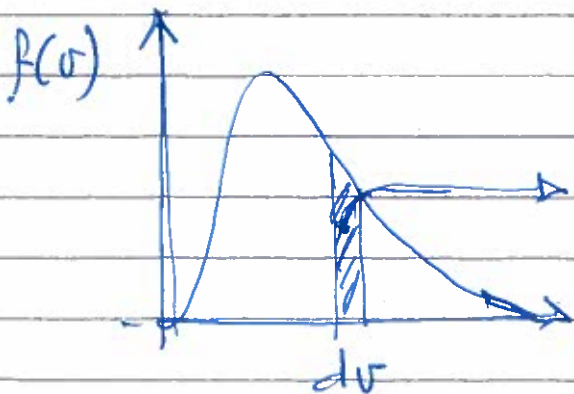
- x Condizioni di equilibrio termico
- x Evoluzione di stati

Esempi:

- 1) Distribuzione delle velocità
- 2) Libero cammino medio tra urti
- 3) Velocità media di trasporto in presenza di F_{ext}
- 4) Fenomeni di diffusione

→ Verificabili per via sperimentale: conti =
danno la teoria cinetica

1) Distribuzione (di Maxwell) delle velocità delle particelle di un gas ideale



$f(v)$ = densità di probabilità
 $f(v)dv$ = prob. di trovare una particella con $v = |\vec{v}|$ compresa tra v e $v+dv$

● $f(v)$ è il limite continuo di $\frac{1}{N} \frac{dN}{dv}$ = frazione di particelle comprese tra v e $v+dv$

Affinche' $f(v)dv$ sia una probabilita':

$$(*) \int_0^{+\infty} f(v)dv = 1$$

prob. totale = 1

$$f(v) \geq 0$$

prob. non sono
negative

Molte dalla teoria cinetica sappiamo che
per un gas monoatomico

$$(**) \left\langle \frac{1}{2} m v^2 \right\rangle = \frac{3}{2} kT \Rightarrow \langle v^2 \rangle = \frac{3kT}{m}$$

Dalle proprietà delle distribuzioni di probabilita'
(vedere lezioni di statistica di altri corsi)
sappiamo che:

$$\langle v^2 \rangle = \int_0^{+\infty} v^2 f(v)dv = \frac{3kT}{m}$$

Le relazioni (*) e (**) definiscono la
normalizzazione della funzione $f(v)$ - Cioe',
se troviamo per via di ragionamento sulla
base del modello cinetico la forma
funzionale di $f(v)$ in dipendenza da
 v e da alcuni parametri, le due
relazioni indicate (*) e (**) fissano
i valori dei parametri -

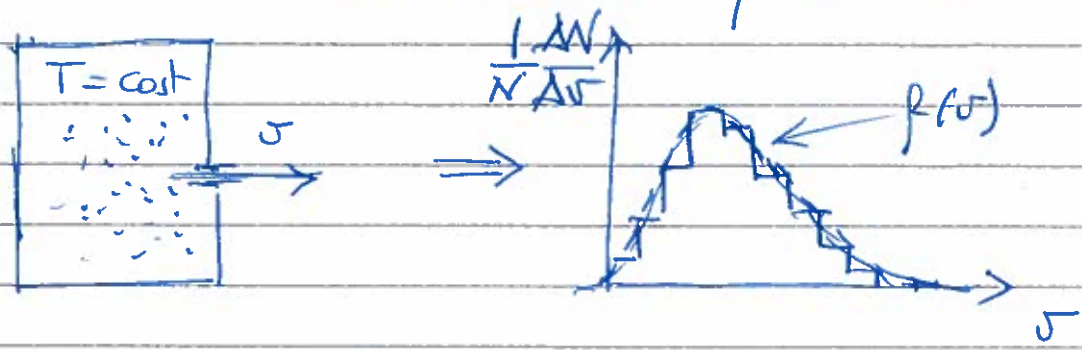
Risultato di Maxwell;

$$f(v)dv = Av^2 e^{-bv^2}$$

con A e b fissati da (*) e (**)

$$= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{1}{2} m v^2 / kT \right) dv$$

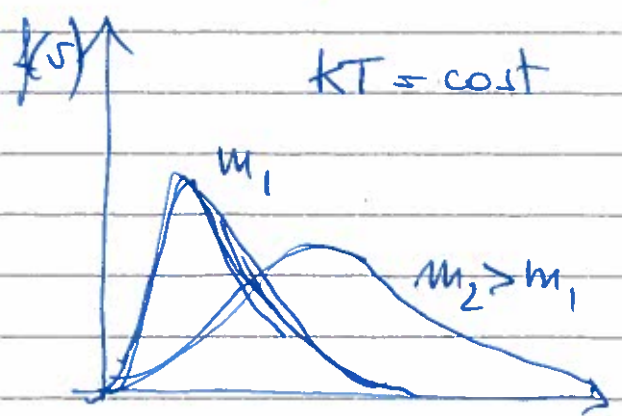
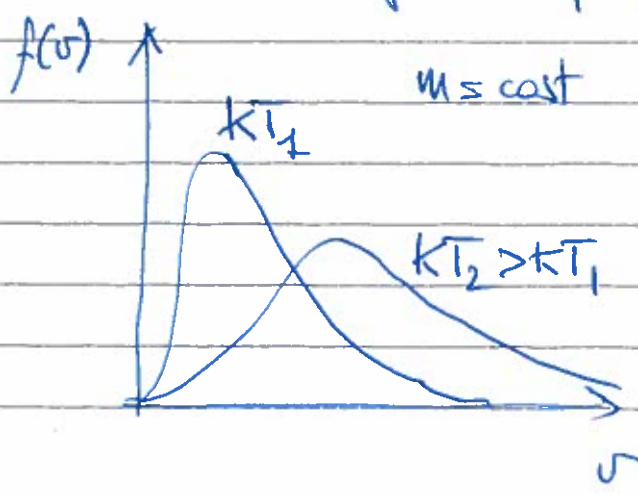
in accordo con misure sperimentali



Aspetti notevoli;

- dipendenza da v^2 per $v \rightarrow 0$
- dipendenza \exp per $v \rightarrow \infty$
- termine di energia cinetica nell'esponente

- ⊗ A $kT = \text{cost}$, velocità maggiori per gas leggeri
- ⊗ Per $kT \rightarrow 0$, $v \rightarrow 0$ per ogni valore di m
- ⇒ tutti i gas liquefanno a $T \rightarrow 0$



Dimostrazione di Maxwell

Hip. della teoria cinetica:

x gas in moto caotico nello spazio isotropo
x tutte le direzioni equivalenti

Sia $g(v_x)$ la densità di probabilità di trovare una particella con ~~velocità~~ componente x della velocità v_x

$g(v_x)dv_x \equiv$ prob. che v_x sia tra v_x e $v_x + dv_x$

Per ipotesi di isotropia (equivalenza delle direzioni) la funzione di probabilità deve essere indipendente dall'asse, ossia g è la medesima per le componenti x , y e z :

$$g(v_x) = g(v_y) = g(v_z)$$

Con:

$$\begin{aligned} g(v_x)dv_x &\equiv \text{prob. che } v_x \in [v_x, v_x + dv_x] \\ g(v_y)dv_y &\equiv \text{prob. che } v_y \in [v_y, v_y + dv_y] \\ g(v_z)dv_z &\equiv \text{prob. che } v_z \in [v_z, v_z + dv_z] \end{aligned}$$

Cerchiamo la probabilità combinata che la particella abbia le tre componenti della velocità v_x , v_y e v_z contemporaneamente comprese tra v_x e $v_x + dv_x$, v_y e $v_y + dv_y$ e v_z e $v_z + dv_z$.

Qs. probabilità è espressa da una funzione di tre variabili: $F(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z$ —

Poiché nel modello cinetico il moto e le direzioni del moto sono completamente casuali, la prob. di trovare una particella con $v_x \in [v_x, v_x + dv_x]$, ossia $g(v_x) dv_x$, è indipendente del valore delle componenti y e z della velocità, v_y e v_z .

La probabilità combinata che cerchiamo è perciò uguale alla probabilità che ciascuna componente, indipendentemente dalle altre, abbia valore v_x o v_y o v_z nell'intervallo desiderato.

Le probabilità di fenomeni indipendenti sono moltiplicative —

Esempio - Prob. di ottenere 6 con 1 dado è $1/6$
 " " " " 12 con 2 dadi è $1/36$

Dunque:

$$F(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = g(v_x) dv_x \cdot g(v_y) dv_y \cdot g(v_z) dv_z$$

Prob. per $\vec{v} \in [\vec{v}, \vec{v} + d\vec{v}]$ Prob. per $v_x \in [v_x, v_x + dv_x]$
 con $\vec{v} = (v_x, v_y, v_z)$ " " "
 $d\vec{v} = (dv_x, dv_y, dv_z)$

Poiché lo spazio è isotropo e l'orientazione degli assi arbitraria, si deve avere il medesimo risultato per qualsiasi orientazione degli assi.

Ciò significa che $F(\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z) = F(\vec{\sigma})$ non può dipendere dalla direzione di $\vec{\sigma}$, ma deve dipendere solo dal suo modulo, ossia da $\sigma^2 = \sigma_x^2 + \sigma_y^2 + \sigma_z^2$.

Quindi $F = F(|\vec{\sigma}|)$ non dipende da σ_x, σ_y e σ_z separatamente, ma solo dalla somma dei quadrati di σ_x, σ_y e σ_z .

In definitiva:

$$F(\sigma_x^2 + \sigma_y^2 + \sigma_z^2) = f(\sigma_x) g(\sigma_y) g(\sigma_z)$$

La funzione esponenziale è l'unica funzione con le proprietà cercate:

$$\exp(a+b) = \exp(a) \cdot \exp(b)$$

Funzione delle somme di variabili uguali al prodotto di una funzione delle stesse variabili

Nel caso specifico:

$$g(v_x) = g(v_y) = g(v_z) = B e^{-b v_i^2} \quad i = x, y, z$$

$$F(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = B^3 e^{-b(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} = \cancel{A} e^{-b v^2}$$

Per fissare le costanti:

$$(*) \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} F dv_x dv_y dv_z = 1$$

$$(**) \langle v^2 \rangle = \frac{3kT}{m}$$

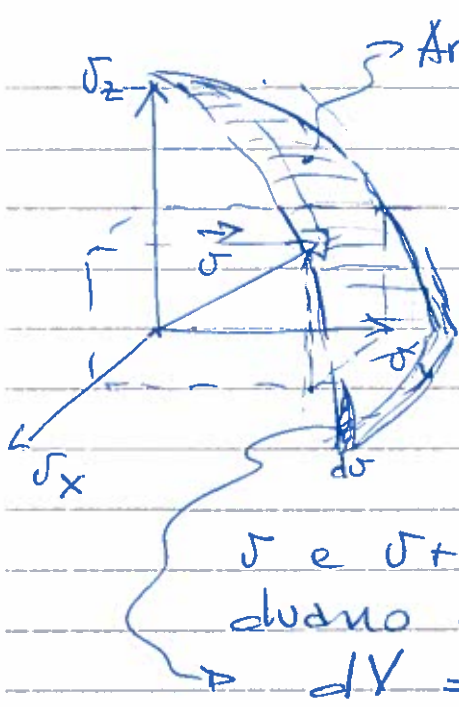
Fatto (che non dimostriamo):

$$(\dagger) F(v^2) dv_x dv_y dv_z = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{1}{2} m v^2 / kT} dv_x dv_y dv_z$$

Note:

+ Anche senza risolvere gli integrali, è ovvio che la condizione (*) implica $b < 0$. Altrimenti l'integrale di un esponenziale divergente non sarebbe finito.

+ Qs. non è ancora la distribuzione cercata. Non siamo interessati a conoscere le componenti differenziali $dv_x dv_y dv_z$, ma solo quando il modulo di v è compreso tra v e $v + dv$. Ossia $f(v) dv$



$$\rightarrow \text{Area} = 4\pi v^2$$

- I vettori velocità \vec{v} con $v^2 = \text{cost}$ (e dunque $F(v^2) = \text{cost}$) individuano una superficie sferica di area $4\pi v^2$

- Tutte le particelle con velocità in modulo compresa tra v e $v+dv$ (ossia $|\vec{v}|$ e $|\vec{v}+d\vec{v}|$) individuano una colona sferica di volume

$$dV = 4\pi v^2 dv$$

Dunque l'elemento di volume $dV = dv_x dv_y dv_z$ dell'equazione (II) cui corrisponde una velocità in modulo compresa tra v e $v+dv$ (se non sono interessati alle direzioni) è

$$dv_x dv_y dv_z = 4\pi v^2 dv$$

Sostituendo in (II) si trova la relazione cercata

$$f(v)dv = F(v)4\pi v^2 dv$$

$$= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{mv^2}{kT} \right) v^2 dv$$

Il termine in v^2 dipende dalla «~~spazio fasi~~» geometria dello spazio delle fasi: il volume cui corrisponde $|\vec{v}| = \text{cost}$ cresce con v^2

Distribuzione delle particelle (densità) in presenza di forza (conterativa) -

- Nell'analisi di Maxwell le particelle in eq. termico non sono soggette a f. esterne (eccetto pareti della scatola) - È un caso particolare di un pb. più generale: qual è la distribuzione (statistica) di occupazione di stati microscopici di un sistema?

▣ Caso semplice monodimensionale: variazione di densità $\rho = \rho(z)$ con la quota z in presenza di forza peso

Hp. numero elevato di particelle t.c. $\rho = \rho(z)$ (densità di molecole per unità di volume) è funzione continua delle variabili di posizione z -

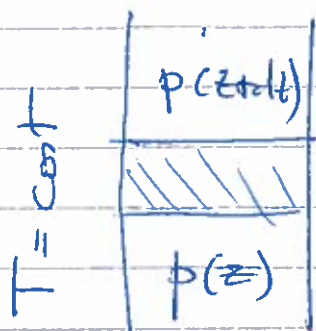
- In condizioni di EQ. TERMICO la densità e le sue variazioni sono legate a p, V, T dall'eq. di stato:

$$pV = N k_B T \quad \Rightarrow \quad p = \rho k_B T$$

- Nel caso (semplificativo) di $T = \text{cost}$

$$dp = d\rho k_B T$$

Colonna di gas (aria) verticale in equilibrio meccanico e termico a $T = \text{costante}$



$z + dz$

Eq. meccanico:

z

$$F(z) = F(z+dz) + \underbrace{N mg}_{\sum f_i =}$$

forza peso
su tutte le
molecole

In termini di pressione

$$p(z) = p(z+dz) + \frac{N mg}{S dz} dz$$

$$dp = - \rho mg dz$$

Dalla relazione tra p e ρ a $T = \text{cost.}$ e in condizioni di eq. termico (vale l'eq. di stato):

$$\frac{dp}{p} = - \frac{mg dz}{k_B T} = - \frac{dE_p}{k_B T}$$

LAVORO DELLA
FORZA PESO
SUL GAS

Integrando:

$$p(z) = p(0) e^{-\frac{mgz}{k_B T}} = p(0) e^{-\frac{E_p(z)}{k_B T}}$$

se $mgz/k_B T \ll 1$ $p(z) \approx p(0)$

se $mgz/k_B T \gg 1$ $p(z) \approx 0$

massa del gas = $A \cdot u.m.a.$

$$\left. \begin{aligned} He &= 4 \times 1.66 \times 10^{-27} \text{ kg} \\ O_2 &= 16 \times 1.66 \times 10^{-27} \text{ kg} \\ N_2 &= 14 \times 1.66 \times 10^{-27} \text{ kg} \end{aligned} \right\} A = 0(10)$$

Su 30 km di atmosfera:

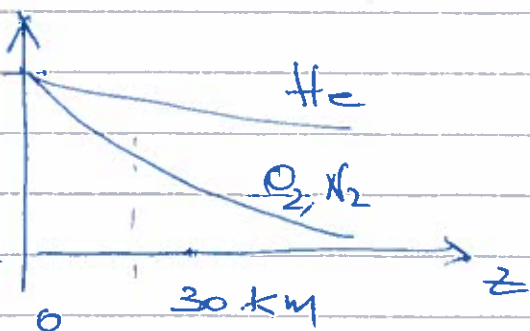
$$m g z \approx 10 \cdot 1.66 \times 10^{-27} \text{ kg} \cdot 10 \frac{W}{s^2} \cdot 30 \times 10^3 \text{ m}$$

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

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

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

Mentre in un contenitore di gas al suolo la f. peso è trascurabile, sulla scala dell'atmosfera mgh e kT sono confrontabili

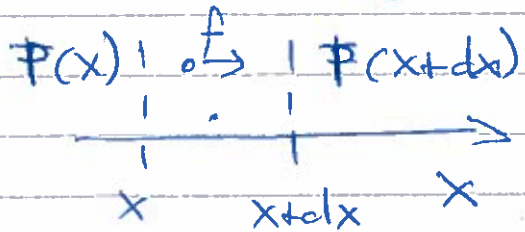


$$D(30 \text{ km}) \approx \frac{1}{e} D(0)$$

→ modello approx - Atmosfera non è isoterma - Ma su scale piccole è ragionevole dove $\Delta T \ll T$

Fattore di Boltzmann

Il risultato vale in generale nel caso monodimensionale, per ogni forza conservativa



$$dp = -\nabla f dx$$

↳ lavoro delle forze

Se f conservativa :

$$P(x) = P(0) e^{-\frac{E_p(x)}{kT}}$$

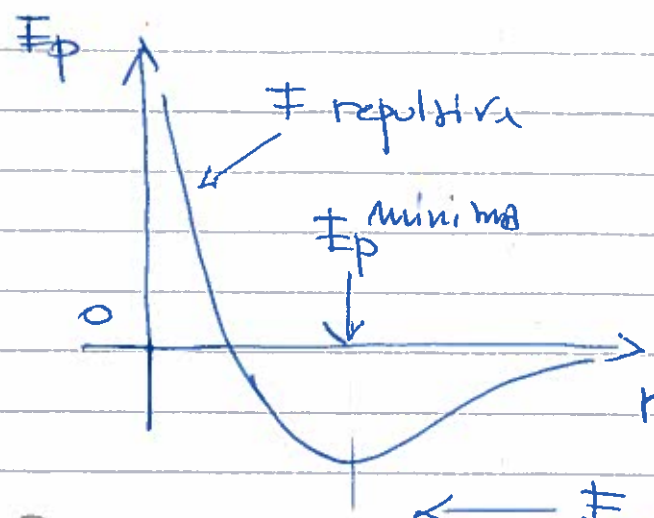
Fattore di Boltzmann associato alle prob. di popolazione di uno stato termodinamico (microscopico)

= Nel caso multidimensionale si deve tener conto anche dei termini di spazio fedi (vedi legge di Maxwell in 3D) -

Per $kT \rightarrow 0$ stato più popolato coincide con il minimo di E_p

Per $kT \rightarrow \infty$ (en. cinetica elevata) tutti gli stati sono equiprobabili

Esempio: Evaporazione di un liquido



Mutua interazione:

$$F_{ij} = - \frac{dE_p^{ij}}{dr_{ij}}$$

r = distanza tra atomi

← $E_p < 0$

sistema "legato" - le molecole si muovono all'interno del volume del liquido

- se kT piccolo, le molecole si trovano tipicamente ad una distanza reciproca corrispondente a E_p minima -

- se $kT \gg E_p^{min}$

$$D(r_{ij}) \propto \exp \left[- \frac{\sum_{ij} E_p(r_{ij})}{kT} \right]$$

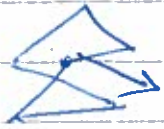
diventa equiprobabile per tutti i valori di r_{ij} -

Le molecole non sono confinate attorno al minimo \Rightarrow Evaporazione

Molecole con $E_m > 0$, abbandonano il liquido -

4) Moto browniano, random walk e diffusione

- Urti casuali in tutte le direzioni



La posizione media non cambia

$$\langle \vec{R} \rangle = \frac{\sum_i \vec{r}_i}{N_{urti}} = 0$$

La posizione quadratica media (dispersione RMS) evolve nel tempo $\langle \vec{R}^2 \rangle \neq 0$ def. positivo

Relazione quantitativa: MODELLO RANDOM WALK

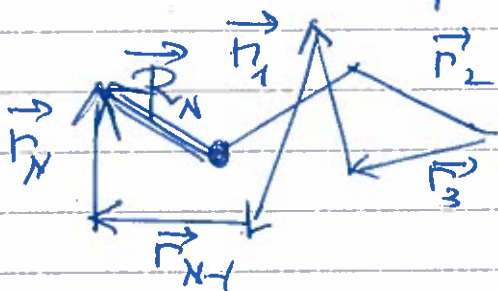
• Urti casuali elastici

→ diffusioni equiprobabili in tutte le direzioni

• Passo costante = stessa distanza $|\vec{r}|$ (in media) tra urti successivi

• Ritmo (urti nell'unità di tempo) costante

Posizione dopo N passi:



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

$N = N^{\circ}$ di urti

$$\begin{aligned} |\vec{R}_N|^2 &= |\vec{r}_1 + \vec{r}_2 + \dots + \vec{r}_N|^2 = \\ &= r_1^2 + r_2^2 + \dots + r_N^2 + 2 \sum_{i < j} \vec{r}_i \cdot \vec{r}_j \\ &= N r^2 + 2 \sum_{i < j} \vec{r}_i \cdot \vec{r}_j \end{aligned}$$

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

Per ipotesi di casualità nella direzione orientata dopo ogni urto

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

Media su tutte le direzioni = valore medio delle funzioni $\cos \alpha$, uniforme ~~tra~~ in $[-1, 1]$

Dunque, in termini statistici, dopo un numero grande di urti =

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

Poiché il ritmo è costante $N = t/\tau$, dove t è il tempo totale del processo e τ è il tempo medio tra due urti -

Le particelle si allontanano (diffondono) dalla posizione iniziale con un ritmo proporzionale a \sqrt{t} -

$\sqrt{\langle R_N^2 \rangle} \propto \sqrt{t}$ nei fenomeni di diffusione

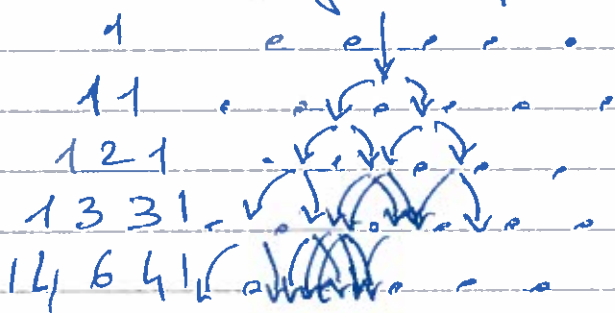
[Nei fenomeni di trasporto $\mu \propto t$ $v = c \omega t$
 $\propto t^2$ $a = c \omega^2 t$]

Esempio illustrativo: in una dimensione

→ Chiodi distribuiti a quincice su piano inclinato

- Biglia può scattare a SX o DX ad

ogni livello, con probabilità 0,5.



Distribuzione finale?

→ La distribuzione si allarga $\sqrt{\langle R^2 \rangle} \propto \sqrt{N}$
il valor medio rimane nullo

Per via empirica si introduce il coeff. di Diffusione

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

Es. $D(O_2) \text{ in } H_2O \sim 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$

→ trasporto nel sangue \Rightarrow EMOGLOBINA

→ Diffusione al redone $\Rightarrow d = 50 \mu\text{m}$
 $t \sim 1 \text{ s}$

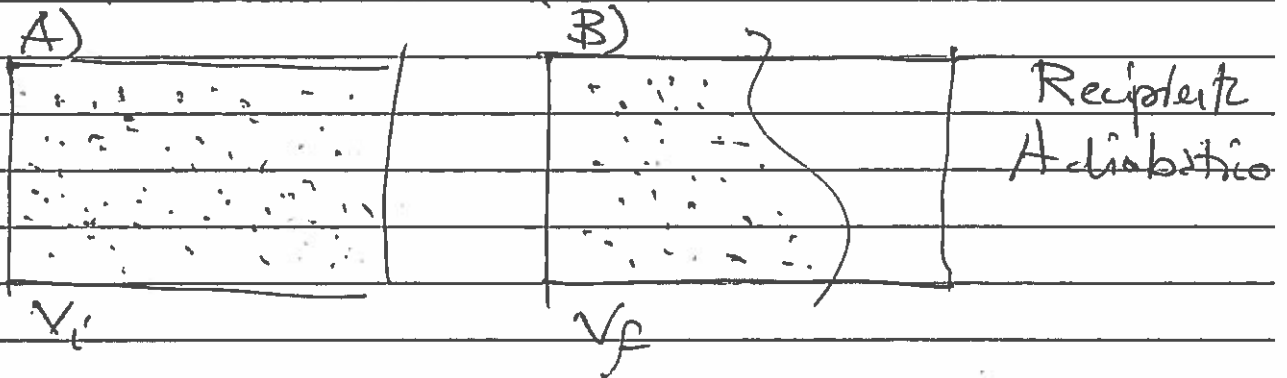
calibrato sul tempo di transito del sangue nei polmoni

La relazione tra D e la viscosità η , calcolabile in meccanica stat., permette la misura di k_B

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



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

Donque $T = \text{cost}$, calcolo dell'entropia su l'insieme che connette gli stessi stati

$$\Delta S_{\text{tot}} = nR \log\left(\frac{V_f}{V_i}\right) = \Delta S_{\text{tot}} \quad \left(\Delta S_{\text{sub}} = 0 \text{ poiché sist. isolata}\right)$$

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

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 ~~partic.~~
 dei singoli costituenti

Molti stati dinamici diff. \times possono
 corrispondere al medesimo Macrostat

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)

Contenitore con due comparti



4 microstati



3 macrostati

indistinguibili

• livello macroscopico \implies 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.

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

coeff. binomiali

Eq. di Boltzmann

$$S = \ln w_i + S_0$$

S è additiva (variabile di stato estensiva)

w_i è moltiplicativa - probabilità

→ relazione logaritmica