

Physics 3

March 18, 2022

Contents

1	Introduzione	1
2	Corpuscolarità della materia	2
2.1	Distribuzione	5
2.2	Conferme sperimentali	7
2.3	Meccanica statistica	18

Lecture 1

mar 01 mar
2022 15:30

1 Introduzione

Si trattano i costituenti della materia.

- Corpuscolarità della materia. Si osserva la teoria cinetica dei gas, la cui trattazione è statistica. Si accenna alla meccanica statistica. Si individuano alcuni problemi della trattazione classica.
- Corpuscolarità della carica. Si osservano gli esperimenti della scoperta dell'elettrone e della misura della sua carica.
- Si affronta l'argomento del corpo nero con cui si introducono i primi concetti di fisica quantistica.
- Calore specifico. Si risolve, con un nuovo modello che si basa sulla fisica quantistica il problema del calore specifico.
- Effetto fotoelettrico. Si partono dalle evidenze sperimentali che non si riescono a spiegare con le nozioni classiche, così bisogna introdurre il fotone con cui si riesce a spiegare la fenomenologia.
- Modelli atomici. Si vede in dettaglio il modello di Rutherford, ed il modello di Bohr che prende spunto dal corpo nero e dall'effetto fotoelettrico. Si spiegano le evidenze sperimentali degli spettri atomici.
- Raggi X.
- Onde materiali, dualismo onda-particella, principio di indeterminazione di Heisenberg.

Il filo conduttore sono i dati sperimentali in coppia con il modello che spiega tali dati.

2 Corpuscolarità della materia

Tutta la fisica in questo corso copre circa 70 anni fino al 1850 al 1925. Questo è l'anno della pubblicazione dell'equazione d'onda di Schrödinger e inizia l'utilizzo della meccanica quantistica. Ai primi del 1800, i chimici avevano capito che la materia è costituita da componenti uguali ed fondamentali. Si formula la teoria cinetica dei gas in cui lo scopo è quello di legare delle proprietà cinematiche di meccanica alla temperatura. Si ricorda la legge dei gas perfetti

$$PV = n_{\text{moli}} RT$$

con $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

Le ipotesi della teoria cinetica sono

- volume V fissato
- equilibrio termico
- N elementi interagiscono in modo elastico
- si trascurano le forze inter-molecolari
- non sono presenti forze esterne (il sistema è isolato)

Considerato un sottoinsieme N_i delle particelle con velocità v_i si considerano gli urti elastici con le pareti. [immagine]

Si calcola la variazione di momento lineare come

$$\Delta p_{x_i} = 2mv_{x_i}$$

e quindi la pressione

$$\frac{F}{A} = \frac{\frac{\Delta p}{\Delta t}}{A} = \frac{2mv_{x_i}}{A\Delta t}$$

dove la forza si calcola tramite il teorema dell'impulso. Questo vale per una particella, tuttavia, non tutte le particelle urtano la parete nell'intervallo Δt , ma solamente una frazione. Solamente le particelle nel volume dato da $Av_{x_i}\Delta t$ sono quelle che urteranno la parete. Pertanto, tale frazione è

$$\rho = \frac{v_{x_i}\Delta t A}{2V}$$

bisogna porre un fattore di $\frac{1}{2}$ perché una metà (in media) delle particelle si allontana dalla parete sempre con velocità v_{x_i} . Si calcola la pressione come

$$P_i = \frac{2mv_{x_i}}{A\Delta t} \frac{v_{x_i}\Delta t A}{2V} = \frac{mv_{x_i}^2}{V}$$

Ora bisogna sommare su tutte le possibili velocità. Dunque la pressione totale è

$$P_T = \sum_i P_i N_i = \frac{m}{V} \sum_i N_i v_{x_i}^2 = \frac{Nm}{V} \langle v_x^2 \rangle$$

si ricorda che

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_i N_i v_{x_i}^2$$

Per isotropia dello spazio si ha

$$\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle = 3\langle v_x^2 \rangle$$

Pertanto, l'espressione della pressione totale risulta essere

$$P_T = \frac{1}{3} \frac{N}{V} m \langle v^2 \rangle = \frac{2}{3} n \langle K \rangle$$

si dice $\frac{N}{V} \equiv n$ densità di particelle. Inoltre, K è l'energia cinetica. Si lega la velocità alla temperatura tramite la legge dei gas perfetti

$$P_T V = \frac{1}{3} N m \langle v^2 \rangle = \frac{2}{3} N \langle K \rangle \equiv n_{\text{moli}} R T$$

pertanto

$$\langle K \rangle = \frac{3}{2} \frac{n_{\text{moli}}}{N} R T = \frac{3}{2} k_B T$$

ricordando che $n_{\text{moli}} = \frac{N}{N_A}$ e $k_B = \frac{R}{N_A}$ costante di Boltzmann (essa è una R specifica, che viene riscalata per un costituente di una mole) e vale $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$.

Si nota che $k_B T$ ha le dimensioni di una energia. Per la temperatura ambiente di $T = 300 \text{ K}$, si ha

$$k_B T = 4.14 \times 10^{-21} \text{ J} = 25 \text{ meV}$$

Considerazioni. Su questo si fanno alcune considerazioni.

- Si è legata l'energia cinetica alla temperatura per un gas monoatomico: $\langle K \rangle = \frac{3}{2} k_B T$. Da cui la velocità a partire dalla temperatura risulta

$$\sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3 k_B T}{m}}$$

- Moltiplicando l'energia cinetica media si ottiene l'energia cinetica totale da cui si può ricavare il calore specifico. Ricordando

$$c_V = \frac{1}{n_m} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

Si ha un'energia totale di una mole

$$U = N_A \langle K \rangle = N_A \frac{3}{2} k_B T = \frac{3}{2} R T$$

pertanto il calore specifico risulta essere

$$c_V = \frac{3}{2} R$$

questa espressione funziona per alte temperature.

- Si deriva il teorema di equipartizione. Considerato

$$\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

l'energia cinetica ha un contributo per ogni asse a cui si associa

$$\frac{1}{2} m \langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{2} k_B T$$

e ciò si finalizza nel teorema di equipartizione.

Esempio. Si consideri l'elio ha 20°C . Dunque la velocità (root mean square)

$$v_{\text{RMS}} = \sqrt{\frac{3 \cdot (1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1})(293 \text{ K})}{4 \cdot (1.66 \times 10^{-27} \text{ kg})}} = 1350 \text{ m s}^{-1}$$

Teorema. Considerato un sistema in equilibrio termico, il calore si ripartisce equamente tra i contributi quadratici indipendenti dell'energia con un fattore pari a $\frac{1}{2} k_B T$.

Esempio. Si vede l'oscillatore armonico in una dimensione. L'energia totale

$$E_T = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2$$

dunque l'energia media alla temperatura T è

$$\langle E_T \rangle = 2 \cdot \frac{1}{2}k_B T = k_B T$$

Esempio. Si considera un gas costituito da molecole biatomiche. [immagine]
Si vedono alcune ipotesi di base che poi si analizzano e rimuovono.

- La distanza tra i due atomi è fissa.
- Tre gradi di libertà traslazionali.
- Due gradi di libertà rotazionali (due perché essi sono rotazioni rispetto gli assi che non sono di simmetria).

Pertanto, l'energia totale ha cinque contributi:

$$E_T = \frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2 + \frac{1}{2}I_{x'}\omega_{x'}^2 + \frac{1}{2}I_{y'}\omega_{y'}^2$$

Dunque l'energia totale per una mole risulta essere

$$U = 5N_A \frac{1}{2}k_B T = \frac{5}{2}RT \implies c_V = \frac{5}{2}R$$

rimuovendo l'ipotesi di distanza fissa, bisogna considerare una forza di attrazione tra le due masse di tipo elastico, dunque si aggiungono due termini (perché si ottiene un oscillatore armonico). Quindi

$$c_V = \frac{7}{2}R$$

Se, invece, la molecola può anche ruotare attorno a z' allora si ha un altro contributo rotazione per cui

$$c_V = \frac{6}{2}R = 3R$$

I ragionamenti fatti non sono sempre veri. Da misure sperimentali, il calore specifico varia con la temperatura.

Osservazione. Quarta considerazione. Si può applicare il teorema di equipartizione anche ai solidi. Dalla legge di Dulong-Petit si trova che il calore specifico è $c_V = 3R$. Per tanti elementi, tale valore rimane costante per certi intervalli estesi di temperatura. [immagine] Si ricava la legge di Dulong-Petit dal teorema di equipartizione. In prima approssimazione, gli atomi del solido sono legati da potenziali armonici. Quindi, per quanto visto, si hanno tre contributi armonici (uno per ogni asse) per cui

$$U = 6N_A \frac{1}{2}k_B T = 3RT \implies c_V = 3R$$

Questo vale ad alte temperature. A basse temperature il calore specifico tende a zero cubicamente. [immagine]

La teoria cinetica funziona, ma non sempre. Nella fisica nota fin'ora non si è in grado di spiegare l'abbassamento del calore specifico: questo richiede i primi concetti di fisica quantistica.

2.1 Distribuzione

Si vede la distribuzione di probabilità delle velocità delle particelle di un gas.

Le ipotesi sono

- Lungo le tre coordinate sia ha la stessa distribuzione.
- Tali tre distribuzioni sono indipendenti.
- Vale

$$\frac{1}{2}m\langle v^2 \rangle = \frac{3}{2}k_B T$$

così si estende quanto visto fin'ora.

Si cerca una distribuzione $F(v_x^2, v_y^2, v_z^2)$ di probabilità delle velocità. Il numero di particelle con velocità v_i compresa tra v_i e $v_i + dv_i$ (con $i = x, y, z$) risulta

$$NF(v_x^2, v_y^2, v_z^2) dv_x dv_y dv_z$$

con N numero totale di particelle.

Si applicano le prime due ipotesi. Per la seconda ipotesi, la distribuzione F si può fattorizzare e, insieme alla prima, si ha

$$F(v_x^2, v_y^2, v_z^2) = f(v_x^2)f(v_y^2)f(v_z^2)$$

si impone come vincolo che $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$. Risulta essere un problema di massimizzazione, bisogna trovare f tale da massimare la probabilità F sotto il vincolo precedente. Si utilizzano i moltiplicatori di Lagrange. Si considera il logaritmo:

$$\mathcal{L} = \ln F + \lambda(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$$

quindi

$$\partial_{v_x^2} \mathcal{L} = \frac{1}{f(v_x^2)} dv_x^2 f + \lambda = 0 \iff dv_x^2 f = -\lambda f(v_x^2)$$

la cui soluzione risulta essere

$$f(v_x^2) = f_0 e^{-\lambda v_x^2} = f(v_x)$$

l'ultima uguaglianza vale perché lo spazio è isotropo, quello che si fa è riscaldare gli assi del sistema di riferimento di modo che si abbia la trasformazione $v_x^2 \rightarrow v_x$.

Per determinare i due parametri basta imporre la normalizzazione e la terza ipotesi (cioè il teorema di equipartizione): si calcola la velocità quadratica media e si utilizza la relazione dell'ipotesi. Si impone la normalizzazione

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f_0 e^{-\lambda v_x^2} dv_x \equiv 1$$

posto $\lambda = A^2$, tale integrale fa parte della famiglia degli integrali di Gauss. Si definisce l'integrale di Gauss di ordine zero:

$$I_0 = \int_{\mathbb{R}} e^{-A^2 x^2} dx$$

Considerato

$$I = \int_{\mathbb{R}} e^{-x^2} dx = \int_{\mathbb{R}} e^{-y^2} dy$$

segue

$$I^2 = \iint_{\mathbb{R}^2} e^{-x^2-y^2} dx dy = \int_0^{+\infty} \int_0^{2\pi} r e^{-r^2} d\theta dr = \pi \implies I = \sqrt{\pi}$$

Pertanto

$$I_0 = \int_{\mathbb{R}} e^{-A^2 x^2} dx = \frac{1}{A} \int_{\mathbb{R}} e^{-A^2 x^2} d(Ax) = \frac{1}{A} \sqrt{\pi}$$

A questo punto si ottiene

$$\int_{\mathbb{R}} f_0 e^{-A^2 v_x^2} dv_x = f_0 \frac{\sqrt{\pi}}{A} \equiv 1 \implies f_0 = \frac{A}{\sqrt{\pi}} = \sqrt{\frac{\lambda}{\pi}}$$

Lecture 2

lun 07 mar
2022 14:30

Si ricava la costante A dalla terza ipotesi. Ricordando che

$$\frac{1}{2}m\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{2}k_B T \implies \langle v_x^2 \rangle = \frac{k_B T}{m}$$

si scrive il valore medio come un integrale

$$\langle v_x^2 \rangle = \int_{\mathbb{R}} v_x^2 \frac{A}{\sqrt{\pi}} e^{-A^2 v_x^2} dv_x = \frac{A}{\sqrt{\pi}} \int_{\mathbb{R}} v_x^2 e^{-A^2 v_x^2} dv_x = \frac{A}{\sqrt{\pi}} I_2 \equiv \frac{k_B T}{m}$$

Si ha un integrale di Gauss del secondo ordine

$$I_2 = \int_{\mathbb{R}} x^2 e^{-A^2 x^2} dx = -\frac{dI_0}{dA^2} = -d_A I_0 d_{A^2} A = \frac{\sqrt{\pi}}{A^2} \frac{1}{2A} = \frac{\sqrt{\pi}}{2A^3}$$

portare la derivata dentro il segno di integrale è concesso per mezzo della regola di Leibniz per l'integrazione. Pertanto

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{A}{\sqrt{\pi}} \frac{\sqrt{\pi}}{2A^3} = \frac{1}{2A^2} \equiv \frac{k_B T}{m}$$

da cui si ottiene

$$A = \sqrt{\frac{m}{2k_B T}}$$

A questo punto, l'espressione della distribuzione cercata risulta essere

$$f(v_x) dv_x = \frac{A}{\sqrt{\pi}} e^{-A^2 v_x^2} dv_x = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{m v_x^2}{2k_B T}} dv_x$$

essa è una gaussiana centrata in zero con varianza pari a $\sigma^2 = \frac{k_B T}{m}$. La media è nulla cioè non si ha uno spostamento netto del gas in una direzione particolare. La distribuzione che tiene conto di tutte e tre le proiezioni risulta essere

$$F(v_x^2, v_y^2, v_z^2) dv_x dv_y dv_z = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2k_B T}} dv_x dv_y dv_z$$

ricordando che $v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \equiv v^2$, la distribuzione dipende dal valore assoluto della velocità, ma gli elementi differenziali dipendono ancora dalle proiezioni. Per ovviare a tale problema si passa in coordinate sferiche e si integra sugli angoli facendo rimanere v :

$$F(v) dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{m v^2}{2k_B T}} dv$$

questa è la distribuzione di Maxwell-Boltzmann delle velocità. Interessa sapere la quantità $n(v)$ di particelle con una velocità tra v e $v + dv$. Per trovarlo basta moltiplicare la distribuzione per il numero totale delle particelle del gas

$$n(v) dv = N F(v) dv$$

La distribuzione ha dominio $[0, +\infty)$, è asimmetrica e si possono individuare la velocità più probabile, v_{MP} (MP per most probable ed essa corrisponde alla moda), la velocità media, $\langle v \rangle$, e la radice della velocità quadratica media, v_{RMS} .

Si trova v_{MP} . Si compie la derivata rispetto la velocità:

$$2v e^{-\frac{m v^2}{2k_B T}} + v^2 \left(-2v \frac{m}{2k_B T} \right) e^{-\frac{m v^2}{2k_B T}} = 0 \iff 1 - \frac{m v^2}{2k_B T} = 0 \iff v_{MP} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}$$

Si trova la velocità media $\langle v \rangle$:

$$\begin{aligned}\langle v \rangle &= \int_0^{+\infty} v F(v) dv = \int_0^{+\infty} 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} v^3 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} dv \\ &= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{+\infty} v^3 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} I_3\end{aligned}$$

Si ha un integrale di Gauss di ordine terzo. Si risolve per ricorrenza tramite l'integrale di Gauss di ordine primo

$$I_1 = \int_0^{+\infty} v e^{-A^2 v^2} dv = \frac{1}{2A^2} \int_0^{+\infty} 2A^2 v e^{-A^2 v^2} dv = \frac{1}{2A^2} \left[-e^{-A^2 v^2} \right]_0^{+\infty} = \frac{1}{2A^2}$$

e si nota che

$$I_3 = -d_{A^2} I_1 = \frac{1}{2A^4}$$

Ricordando che

$$A^2 = \frac{m}{2k_B T}$$

si ha

$$\langle v \rangle = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{2} \left(\frac{2k_B T}{m} \right)^2 = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$$

L'espressione di $v_{\text{RMS}} = \sqrt{\langle v^2 \rangle}$ è già nota, infatti è una delle ipotesi utilizzata per trovare esplicitamente la distribuzione:

$$\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T \implies v_{\text{RMS}} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$$

Pertanto le tre quantità sono

$$v_{\text{MP}} = \sqrt{2} \sqrt{\frac{k_B T}{m}}, \quad \langle v \rangle = \sqrt{\frac{8}{\pi}} \sqrt{\frac{k_B T}{m}}, \quad \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{3} \sqrt{\frac{k_B T}{m}}$$

2.2 Conferme sperimentali

Si vedono delle conferme sperimentali della teoria cinetica:

- Distribuzione delle velocità di effusione;
- Effetto Doppler termico;
- Coefficienti di trasporto (viscosità, conducibilità del calore);
- Moto browniano.

Velocità di effusione. [immagine] Risulta possibile misurare la distribuzione delle velocità tramite un esperimento ingegnoso. Si consideri un volume contenente un gas a temperatura T in equilibrio termico. Si effettua un piccolo foro su di una parete in modo che non si perturbi la distribuzione interna la quale rimane in equilibrio termico. Il gas attraversa il collimatore e si trova in una zona dove sono presenti due dischi paralleli, in movimento con velocità ω , a distanza s , con settori circolari rimossi e sfalsati di un angolo θ .

La condizione per cui le particelle passano per la prima fenditura ed anche per la seconda è quella per cui $\frac{s}{v} = \frac{\theta}{\omega}$ per cui $v = \frac{s}{\theta} \omega$. Variando ω si ottiene la distribuzione delle velocità di Maxwell-Boltzmann, ma con un bias che deriva dalla selezione delle particelle più probabili a colpire la parete e dunque più probabili ad avere una velocità maggiore. La presenza di tale bias non è un problema fin tanto che ne si deduce la natura. Si deduce la distribuzione delle velocità di effusione dalla distribuzione di Maxwell-Boltzmann con bias.

Si analizza il processo di fuoriuscita dalla fenditura di area dA . [immagine] Fissato un angolo θ rispetto la normale della superficie, solamente le particelle all'interno di un cilindro di volume $dA \cos \theta v dt$ potranno uscire dal foro.

Il numero di particelle con velocità tra v e $v + dv$ abbastanza alta per uscire è

$$dn_E = NF(v) dv \frac{dA \cos \theta v dt}{V}$$

che è la frazione di particelle con la probabilità di avere velocità tra v e $v + dv$, e di trovarsi all'interno del cilindro avendo una traiettoria per uscire dal foro.

Si raggruppano i coefficienti del volume, dell'area, dell'angolo e del tempo in una costante Φ_0 che si ricava successivamente dalla condizione di normalizzazione. Quindi

$$dn_E = Nv^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} v \Phi_0$$

si nota che dei coefficienti che non si sono raggruppati compare una v . Questa trovata è la nuova densità di probabilità delle velocità di effusione.

In altre parole,

$$dn_E = NP(\text{avere certa velocità}) P(\text{distanza giusta}) P(\text{direzione giusta})$$

dove $P(\cdot)$ è l'operatore "probabilità di". Il numero di particelle che escono è la frazione delle particelle totali che hanno contemporaneamente una certa velocità, la distanza giusta e la direzione giusta.

Il primo fattore corrisponde a $F(v) dv$.

Si studia la probabilità del secondo fattore. La probabilità di trovarsi alla distanza giusta corrisponde alla probabilità di trovarsi all'interno di un emisfero centrato nella fenditura e tale probabilità è data dal rapporto dei volumi

$$P = \frac{1}{2} \frac{4\pi (v dt)^3}{3V}$$

Si studia il terzo fattore. Una particella deve puntare alla fenditura, cioè il vettore velocità dev'essere compreso in un settore sferico definito da un angolo solido $d\Omega$ che sottende $dA \cos \theta$. Si ha che

$$d\Omega = \frac{dA \cos \theta}{(v dt)^2} \implies P = \frac{d\Omega}{4\pi} = \frac{dA \cos \theta}{4\pi (v dt)^2}$$

dove si ricorda che $v dt$ fa da raggio (in quanto anche dimensionalmente si ha una lunghezza) e 4π è l'angolo solido totale che sottende tutta la superficie sferica.

Pertanto, la probabilità di questi tre eventi (indipendenti) risulta essere

$$dn_E = NF(v) dv \frac{4\pi (v dt)^3}{2 \cdot 3V} \cdot \frac{dA \cos \theta}{4\pi (v dt)^2} = NF(v) dv \frac{dA \cos \theta v dt}{6V}$$

Il fattore di $\frac{1}{6}$ si sarebbe potuto anche ottenere nell'espressione scritta in precedenza attraverso vari ragionamenti, ma esso sarebbe comunque andato a far parte della costante Φ_0 . Si determina Φ_0 . La distribuzione delle velocità di effusione è

$$\Phi_E(v) = \Phi_0 v^3 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}}$$

Si impone la normalizzazione

$$1 \equiv \int_0^{+\infty} \Phi_0 v^3 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} dv = \Phi_0 I_3 = \Phi_0 \frac{1}{2A^4}$$

Si nota l'integrale di Gauss di terzo ordine. Pertanto

$$\Phi_0 \frac{1}{2} \left(\frac{2k_B T}{m} \right)^2 = 1 \implies \Phi_0 = 2 \left(\frac{m}{2k_B T} \right)^2$$

Dunque

$$n_E(v) dv = N2 \left(\frac{m}{2k_B T} \right)^2 v^3 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} dv$$

questa espressione ha un bias verso le alte velocità rispetto alla distribuzione di Maxwell-Boltzmann proprio perché si stanno selezionando le particelle con velocità maggiore. Per il confronto si studia la velocità quadratica media

$$\begin{aligned} \langle v_E^2 \rangle &= \int_0^{+\infty} \Phi_0 v^5 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} dv = \Phi_0 I_5 = -\Phi_0 d_{A^2} I_3 \\ &= \Phi_0 \frac{1}{A^6} = 2 \left(\frac{m}{2k_B T} \right)^2 \left(\frac{2k_B T}{m} \right)^3 = \frac{4k_B T}{m} \end{aligned}$$

mentre quella di Maxwell-Boltzmann risulta essere $\langle v^2 \rangle = \frac{3k_B T}{m}$ che è minore.

Effetto Doppler termico. La seconda conferma deriva dall'espansione dello spettro di emissione ed assorbimento. Ogni elemento ha una diversa sequenza di bande spettrali di emissione ed assorbimento. I due spettri non sono l'uno il complementare dell'altro perché lo spettro di assorbimento riguarda il percorso dal livello fondamentale ai livelli superiori, ma lo spettro di emissione riguarda anche il salto tra livelli intermedi e poi al livello fondamentale. Le righe, soprattutto per un gas, non sono monocromatiche, ma hanno un'estensione che è determinata dalla risoluzione dell'apparato e per effetto doppler perché l'atomo è in movimento in quanto vibra: l'effetto netto è quello di allargare la riga spettrale.

Lecture 3

mar 08 mar
2022 15:30

Dalla chimica è noto che i livelli energetici degli atomi sono discreti. Fornendo energia all'atomo, esso emette energia che, se sono radiative, sono onde elettromagnetiche la cui lunghezza d'onda dipende dal salto energetico che è particolare ad ogni atomo. Tramite uno spettrometro si può analizzare la luce emessa.

Uno spettro (Marowak!) di emissione, soprattutto per un gas, è un insieme di distribuzioni piccate in determinate lunghezze d'onda. Tali picchi hanno una larghezza dovuta all'effetto doppler termico in quanto l'atomo è in continuo movimento (dato che la temperatura è maggiore dello zero assoluto). Quando l'atomo si allontana, si ha una lunghezza d'onda maggiore e quando si avvicina si ha una lunghezza d'onda minore.

La teoria cinetica permette di predire la larghezza della distribuzione.

Ripasso effetto doppler. Si vede un ripasso dell'effetto doppler. Tale effetto è la variazione di frequenza e lunghezza d'onda che l'osservatore misura rispetto al valore intrinseco della sorgente, per il solo effetto che la sorgente è in moto relativo rispetto l'osservatore.

Si supponga che la sorgente si avvicini all'osservatore con velocità v . Un'onda emessa dalla sorgente ha una velocità v_0 che dipende solamente dal mezzo e non dalla sorgente stessa. Il fronte d'onda percorre un tratto s ed arriva all'osservatore dopo un tempo $t_0 = \frac{s}{v_0}$. Dopo un periodo, la sorgente emette un nuovo fronte d'onda, ed essa ha percorso una distanza di $\frac{v}{\nu_0}$. Tale fronte impiega un tempo

$$t_1 = \frac{s - \frac{v}{\nu_0}}{v_0}$$

per percorrere la distanza $s - \frac{v}{\nu_0}$ che lo separa dall'osservatore.

La distanza temporale tra i due fronti, Δt , è l'inverso della frequenza percepita dall'osservatore:

$$\Delta t = t_1 - t_0 = \frac{1}{\nu'} = \frac{1}{\nu_0} + \frac{s}{v_0} - \frac{v}{\nu_0 v_0} - \frac{s}{v_0} = \frac{1}{\nu_0} \left(\frac{v_0 - v}{v_0} \right) \Rightarrow \nu' = \nu_0 \frac{v_0}{v_0 - v}$$

dove ν' è la frequenza osservata. Considerato $\nu' = \nu_0 + \Delta\nu$ si ha

$$\Delta\nu = \nu_0 \left(\frac{v_0}{v_0 - v} - 1 \right) = \nu_0 \frac{v}{v_0 - v} = \nu_0 \frac{v}{v_0} \frac{1}{1 - \frac{v}{v_0}}$$

Si ricorda che v è la velocità della sorgente e v_0 è la velocità dell'onda. Tipicamente si ha $v_0 \gg v$ e quindi si ha una buona approssimazione:

$$\Delta\nu = \nu_0 \frac{v}{v_0}$$

Nel caso delle onde elettromagnetiche si ha

$$\frac{\Delta\nu}{\nu_0} = \frac{v}{c}$$

dove c è la velocità della luce.

Esperimento. Si calcola l'estensione per effetto doppler delle righe spettrali. L'esperimento è costituito da un gas ad una certa temperatura T e si osserva la luce da esso emessa in una certa direzione. Quello che interessa è la distribuzione delle velocità lungo tale direzione.

Dalla relazione precedente si ha

$$v = \frac{c}{\nu_0}(\nu - \nu_0), \quad dv = \frac{c}{\nu_0} d\nu$$

e ricordando la distribuzione delle velocità

$$f(v_x) dv_x = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{mv_x^2}{2k_B T}} dv_x$$

si sostituisce ed il numero di molecole che emettono una radiazione elettromagnetica tra una frequenza ν e $\nu + d\nu$ è

$$n(\nu) d\nu = N \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{m}{2k_B T} \frac{c^2}{\nu_0^2} (\nu - \nu_0)^2} \frac{c}{\nu_0} d\nu$$

questa è una distribuzione normale $\mathcal{N}(\nu_0, \sigma^2)$ con

$$\sigma^2 = \frac{k_B T \nu_0^2}{mc^2}$$

Quella che si misura è un'intensità luminosa che è proporzionale al numero di particelle che emettono una radiazione elettromagnetica. L'intensità misurata è

$$I(\nu) d\nu \propto n(\nu) d\nu$$

In spettroscopia, la quantità di riferimento è la piena larghezza a metà altezza (full width at half maximum). La si calcola:

$$\frac{I(\nu)}{I_{\max}} = \frac{1}{2} \iff e^{-\frac{m}{2k_B T} \frac{c^2}{\nu_0^2} (\nu - \nu_0)^2} = \frac{1}{2}$$

Pertanto, posto $\nu - \nu_0 = \Delta\nu$

$$\frac{mc^2}{2k_B T \nu_0^2} (\Delta\nu)^2 = \ln 2 \iff \Delta\nu = \sqrt{\frac{2 \ln 2 k_B T}{m}} \frac{\nu_0}{c}$$

Da cui la piena larghezza a metà altezza è

$$2\Delta\nu = \sqrt{\frac{8 \ln 2 k_B T}{m}} \frac{\nu_0}{c}$$

La larghezza relativa risulta essere

$$\begin{aligned}\frac{2\Delta\nu}{\nu_0} &= \sqrt{\frac{8 \ln 2 k_B T}{m}} \frac{1}{c} = \frac{1}{3 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}} \sqrt{\frac{8 \ln 2 \cdot 1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}}{1.66 \times 10^{-27} \text{ kg}}} \sqrt{\frac{T}{M}} \\ &= 7.2 \times 10^{-7} \text{ K}^{-\frac{1}{2}} \sqrt{\frac{T}{M}}\end{aligned}$$

dove M è il numero di massa, cioè il numero di nucleoni.

Si ricorda che $\lambda\nu = c$, per cui si ha $d\lambda = -\frac{c}{\nu^2} d\nu = -\frac{\lambda}{\nu} d\nu$ e dunque

$$\frac{d\lambda}{\lambda} = \left| \frac{d\nu}{\nu} \right|$$

L'incremento relativo vale sia in frequenza che in lunghezza d'onda a meno di un segno.

Esempio. Questo è utile nel misurare la larghezza spettrale della lunghezza d'onda dovuta alla temperatura della sorgente. Infatti, la riga spettrale dovuta alla transizione $H\alpha$ dell'idrogeno, ha una lunghezza d'onda di 6563 \AA (angstrom e vale $1 \text{ \AA} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$) e si vuole trovare la larghezza spettrale della lunghezza d'onda che l'osservatore misura quando la radiazione è emessa da una stella a temperatura $T = 6000 \text{ K}$. La larghezza spettrale è

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = 7.2 \times 10^{-7} \text{ K}^{-\frac{1}{2}} \sqrt{\frac{6000 \text{ K}}{1}} = 5.6 \times 10^{-5}$$

La larghezza assoluta è

$$\Delta\lambda = \lambda \cdot 5.6 \times 10^{-5} = 6563 \text{ \AA} \cdot 5.6 \times 10^{-5} = 3.7 \times 10^{-1} \text{ \AA}$$

Si può anche porre la domanda inversa: osservando una stella, si misura la larghezza spettrale e ne si deduce la temperatura.

Distribuzione dell'energia cinetica. Si vede la distribuzione di probabilità dell'energia cinetica. Considerata l'energia cinetica

$$K = \frac{1}{2}mv^2 \implies v = \sqrt{\frac{2E}{m}}, \quad dv = \sqrt{\frac{2}{m}} \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{E}} dE$$

Per cui la distribuzione dell'energia cinetica risulta essere

$$F(v) dv \implies F(E) dE = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{2E}{m} \frac{1}{\sqrt{2mE}} e^{-\frac{E}{k_B T}} dE$$

Il numero di particelle con energia compresa tra E ed $E + dE$ risulta essere

$$n(E) dE = N 2\pi \left(\frac{1}{\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E} e^{-\frac{E}{k_B T}} dE$$

Si individuano due contributi. La densità di stati

$$g(E) = 2\pi \left(\frac{1}{\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E}$$

ed il termine esponenziale detto fattore di Maxwell-Boltzmann

$$e^{-\frac{E}{k_B T}} dE$$

Si fa un passo indietro. Si osserva il problema da un'altra prospettiva. Si ha il problema di collocare N particelle con una propria distribuzione in energia in un sistema che ha i propri

livelli energetici. Le due cose sono separate e potrebbero non essere pienamente compatibili, ma si vogliono mettere insieme le particelle nei livelli energetici del sistema.

Si vuole fattorizzare il problema. Si parte da N particelle che si vogliono collocare in un sistema con una certa distribuzione di livelli energetici. La distribuzione finale, quella di particelle che si riescono a collocare nel sistema, si può vedere come una fattorizzazione di probabilità: la probabilità di avere nel sistema certi livelli energetici disponibili intorno ad E ; e la probabilità che le particelle abbiano tale energia intorno ad E . La prima delle due è la densità di stati, $g(E)$; mentre la seconda è il fattore di Maxwell-Boltzmann.

L'analogia con quanto visto sull'espressione esplicita della distribuzione dell'energia (cioè passare dalla fattorizzazione delle probabilità alla scrittura analitica della distribuzione dell'energia) viene meglio spiegata quando si tratta la meccanica statistica classica con cui si ottiene la distribuzione delle particelle nei vari livelli energetici.

Coefficienti di trasporto. La teoria cinetica permette di predire i coefficienti di trasporto come la viscosità che è associata al trasporto della quantità di moto; la conducibilità termica associata al trasporto di energia; e la diffusione associata al trasporto di materia. Si studiano i primi due. Molto in dettaglio il primo; mentre il secondo sarà molto simile.

Si introducono due concetti fondamentali:

- Si considerano le particelle come entità aventi una dimensione finita, approssimabili da sfere o cubi.
- Si studia il libero cammino medio: esso è la distanza media percorsa da una particella tra due urti successivi.

Si considera una traiettoria possibile di una particella sferica di raggio r . Il cambiamento di traiettoria è causato dagli urti. Attorno alla traiettoria si può considerare un cilindro di raggio $d = 2r$ che corrisponde allo spazio occupato dalla particella nel proprio tragitto. Dato che le particelle hanno dimensioni finite, allora si ha un urto quando la distanza tra due particelle è minore di d . La distanza media tra un urto e l'altro è il libero cammino medio:

$$l = \frac{\langle v \rangle t}{n \langle v \rangle t \pi d^2} = \frac{1}{n \pi d^2} = \frac{1}{n \sigma}$$

dove n è la densità di particelle per unità di volume; mentre σ è detta sezione d'urto o area efficace.

Esso è il rapporto tra la distanza percorsa e il numero di particelle (dato come densità volumica per volume occupato) urtate nel mentre. Il concetto di libero cammino medio è sottile: l'urto tra particelle ne rimescola le velocità; perciò, date delle condizioni, ha senso ragionare al più ad una distanza pari al libero cammino medio.

La formula trovata è un caso particolare: si sono considerate tutte le altre particelle come essere ferme. In realtà, bisogna considerare una velocità relativa

$$\vec{v}_{\text{rel}} = \vec{v}_1 - \vec{v}_2$$

In particolare, si è interessati al modulo

$$v_{\text{rel}} = \sqrt{(\vec{v}_1 - \vec{v}_2) \cdot (\vec{v}_1 - \vec{v}_2)} = \sqrt{v_1^2 + v_2^2 - 2\vec{v}_1 \cdot \vec{v}_2} = \sqrt{v_1^2 + v_2^2} = \sqrt{2} \langle v \rangle$$

Quando si calcolano i valori medi, il prodotto scalare tra le due velocità è nullo, perché non si ha una direzione preferenziale e maggioritaria delle velocità. Inoltre, dato che le particelle sono identiche, le due velocità sono, in media, la stessa $\langle v \rangle$.

Dunque, si è trovato il fattore per cui modificare il libero cammino medio:

$$l = \frac{1}{\sqrt{2} n \sigma}$$

tale fattore rende conto del moto delle altre particelle.

Un'altra quantità d'interesse è la frequenza degli urti intesa come inverso del tempo medio tra un urto e l'altro

$$f = \frac{\langle v \rangle}{l} = \sqrt{2} n \sigma \langle v \rangle$$

Esempio. Si consideri dell'azoto gassoso a $T = 25^\circ\text{C}$ e $P = 1\text{ atm}$, con dimensione $d = 2\text{ \AA}$. Si vuole calcolare il libero cammino medio e la frequenza degli urti. Ricordando

$$PV = n_m RT \frac{N_A}{N_A} = N k_B T$$

si ha

$$\frac{N}{V} = n = \frac{P}{k_B T} = \frac{1.01 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2}}{1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}} = 2.5 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$$

Il libero cammino medio risulta essere

$$l = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n} = \frac{1}{\sqrt{2} \pi \cdot (2 \times 10^{-10} \text{ m})^2 \cdot 2.5 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}} = 2.25 \times 10^{-7} \text{ m}$$

La velocità media risulta essere

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi m N_A}} = 474 \text{ m s}^{-1}$$

dove $m N_A$ è la massa molare. La frequenza degli urti risulta essere

$$f = \frac{\langle v \rangle}{l} = 2.23 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$$

Lecture 4

lun 14 mar
2022 14:30

Digressione sull'effetto doppler termico. L'effetto doppler è utilizzato nei laser per calcolarne la larghezza spettrale. Un laser è una cavità in cui [r] delle onde elettromagnetiche e vi è presente un mezzo? attivo. Bisogna tenere conto dei modi di risonanza del campo elettromagnetico all'interno della cavità: esistono solo alcune frequenze permesse in cui si stabiliscono delle onde stazionarie. Solamente i modi nella riga di emissione del gas sono quelli [r]. Più modi sono [r], più frequenze formano [r] e più la durata temporale dell'impulso è breve. Questo argomento è fondamentale per il principio di indeterminazione di Heisenberg nella dualità tra onda e particella.

I coefficienti di trasporto sono tre: la viscosità, la conducibilità termica e la diffusione. Ognuno legato al trasporto di entità diverse: quantità di moto, energia termica e materia.

Viscosità. Si definisce il sistema. [immaginate] Si consideri un volume rettangolare la cui parete superiore scorre verso le x positive con velocità v_0 . All'interno si ha un gas che urta contro le pareti. A seconda del tipo di fluido si può avere un comportamento diverso.

Si considera un fluido perfetto. Nel caso di un urto, una particella arriva con una velocità v_z e v_x , e per un fluido perfetto le reazioni vincolari sono solamente normali. Dopo l'urto la particella ha velocità ancora v_z e v_x . Non è questo il caso di interesse, bensì lo è quello dei fluidi viscosi. I fluidi viscosi sono quelli per cui si hanno reazioni vincolari normali e forze di taglio parallele alla parete. Dunque, una particella con velocità v_z e v_x ha velocità dopo l'urto di v_z e v'_x dovuta al trascinamento della particella dovuto alla parete. Pertanto, si instaura un gradiente di velocità: la parete ha un'azione di trascinamento del fluido direttamente sottostante, il quale trascina il fluido sotto ancora e così via. Dunque, si forma un campo netto di velocità $v_x(z)$ con un trasporto netto di fluido verso x che dipende da z .

Si analizza l'interazione tra due strati di fluido adiacenti. Si hanno due strati a quote z e $z + \Delta z$ con velocità $v_x(z)$ e $v_x(z + \Delta z)$ dove la prima è minore della seconda (perché inferiore). Si vuole studiare che forza F (eventualmente una pressione) esercita lo strato a quota z su superiore: esso tende a frenarlo. Interessa la componente lungo x per unità di area

$$P_x = -\eta \partial_z v_x, \quad \eta \in \mathbb{R}$$

Se entrambi gli strati avessero la medesima velocità, allora nessuno dei due eserciterebbe una forza sull'altro. Dunque, si presume esistere la relazione lineare della pressione sopra riportata. Si esplicita il segno meno per fare in modo che $\eta > 0$. I fluidi per cui vale tale relazione sono detti fluidi newtoniani (sono una sottoclasse dei fluidi viscosi).

Si utilizza la teoria cinetica per dedurre il coefficiente di viscosità η . Si consideri la densità di particelle per unità di volume n . In media si può affermare che $\frac{1}{3}$ vanno lungo ogni direzione cartesiana. Del terzo lungo z , la metà va in ogni verso. Pertanto, $\frac{1}{6}$ ha verso $z+$ e un altro $z-$. Si è interessati ad una corrente, più che un numero di particelle. Qualunque corrente è una grandezza per unità di tempo. Pertanto, la corrente di particelle in ogni verso è

$$\frac{1}{6} n \langle v \rangle$$

Si ha un trasporto di quantità di moto. Si calcola cosa trasportare. Considerata una quota z , ad una distanza $z \pm l$, dove l è il libero cammino medio, si cerca il bilancio da $z \pm l$ verso l . Negli strati superiore ed inferiore è $mv_x(z \pm l)$ rispettivamente. Pertanto, il bilancio è [r]

$$\frac{1}{6} n \langle v \rangle m v_x(z - l) - \frac{1}{6} n \langle v \rangle m v_x(z + l) = P_x$$

[r]

Quindi

$$P_x = \frac{1}{6} n \langle v \rangle m [v_x(z - l) - v_x(z + l)]$$

espandendo in serie la velocità

$$v_x(z \pm l) \approx v_x(z) + \partial_z v_x(z \pm l)$$

si ha

$$P_x = \frac{1}{6} n \langle v \rangle m [v_x(z) + \partial_z v_x(z - l) - v_x(z) - \partial_z v_x(z + l)] = -\frac{1}{3} n \langle v \rangle m l \partial_z v_x$$

[r]

si identifica il coefficiente di viscosità

$$\eta = \frac{2}{3} n \langle v \rangle m l = \frac{1}{3\sqrt{2}\sigma n} n m \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m} \frac{N_A}{N_A}} = \frac{M_{\text{mol}}}{3\sqrt{2}\sigma N_A} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_{\text{mol}}}}$$

dove $M_{\text{mol}} = mN_A$ è la massa di una mole. Si può ricavare η oppure, qualora sia noto, si può misurare il numero di Avogadro come ha fatto Loschmidt (1865).

Inoltre, la viscosità dipende dalla radice della temperatura, maggiore è la temperatura e più il fluido è viscoso. Tuttavia, per un fluido liquido, è il contrario: questo è dovuto all'aumento dell'energia cinetica.

Esempio. Si consideri l'esempio dell'azoto già visto. Si calcola il coefficiente di viscosità

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{1}{3} n m \langle v \rangle l = \frac{1}{3} 2.5 \times 10^{25} \text{ m}^{-3} \cdot 28 \cdot 1.66 \times 10^{-27} \text{ kg} \cdot 474 \text{ m s}^{-1} \cdot 2.25 \times 10^{-7} \text{ m} \\ &= 4.13 \times 10^{-5} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

Mentre la misura sperimentale dà

$$\eta = 1.8 \times 10^{-5} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Il fallo rimane nel ragionamento con i valori medi, però almeno gli ordini di grandezza sono d'accordo.

Conducibilità termica. Il ragionamento è analogo. Si mettono in evidenza le differenze sostanziali.

Si definisce il sistema contenente il gas. [immagine] Questa volta non si ha una parete in movimento, ma le pareti fanno da termostati a temperature T_1 e T_2 , l'una minore dell'altra. Date le diverse temperature, si instaura un gradiente di temperatura nel gas.

Si ha una corrente come costituenti per unità di area per unità di tempo ed essa trasporta energia cinetica. Il calore trasportato è

$$Q = -k \partial_z T$$

dove Q è un'energia per unità di area per unità di tempo. Tramite la teoria cinetica si ricava il coefficiente di conducibilità termica k . Si studia il bilancio di correnti:

$$Q = \frac{1}{6} n \langle v \rangle [\langle E \rangle (z - l) - \langle E \rangle (z + l)]$$

si sviluppa l'energia cinetica intorno a z :

$$Q = -\frac{1}{3} n \langle v \rangle l \partial_z \langle E \rangle = -\frac{1}{3} n \langle v \rangle l \partial_T \langle E \rangle \partial_z T$$

dove il coefficiente è

$$k = \frac{1}{3} n \langle v \rangle l \partial_T \langle E \rangle$$

Si ricorda che il calore specifico a volume costante è

$$c_V = \frac{1}{n_{\text{moli}}} (\partial_T U)_V = \frac{\partial \langle E \rangle N_A}{\partial T} \implies \partial_T \langle E \rangle = \frac{c_V}{N_A}$$

nell'ipotesi di una mole e dove N_A è il numero di costituenti. Pertanto

$$k = \frac{1}{3} n \langle v \rangle l \frac{c_V}{N_A} = \frac{1}{3} n \frac{1}{\sqrt{2\sigma n}} \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} = \frac{k_B}{2\sqrt{2}\sigma} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_{\text{mol}}}}$$

il calore specifico dipende dai gradi di libertà del sistema e nel caso di gas monoatomico si ha $c_V = \frac{3}{2}$.

Si confronta quanto ottenuto con i dati sperimentali. Il rapporto tra i coefficienti ottenuti è

$$\frac{k}{\eta} = \frac{c_V}{N_A m} \iff \frac{k}{\eta} \left(\frac{c_V}{N_A m} \right)^{-1} = 1$$

nella realtà varia da 1.3 a 2.5. Ancora una volta, il fallo rimane nell'utilizzo dei valori medi al posto della distribuzione di velocità.

Random walk. Robert brown osserva con un microscopio delle molecole di polline in acqua e le vede animate da un moto erratico. Solo nel 1905, Einstein provvede ad una spiegazione coerente [r] per tale tipo di moto. La spiegazione sono i milioni di urti delle molecole con il polline. Nel 1908, Perrin conferma sperimentalmente la teoria.

Si vede un processo più semplice: il random walk. Esiste un'unica lunghezza l_0 del passo. La quantità casuale è la direzione. Si vuole calcolare la distanza quadratica media. La si calcola statisticamente. Si studia la distanza quadratica media perché la distanza media percorsa è nulla. Dunque, per due passi, la distanza quadratica media è

$$\langle l_2^2 \rangle = \langle (l_0 + l_0)^2 \rangle = l_0^2 + l_0^2 + 2l_0 l_0 \langle \cos \theta \rangle = 2l_0^2 \implies \sqrt{\langle l_2^2 \rangle} = \sqrt{2} l_0$$

La media del coseno dell'angolo è nullo, perché il prodotto scalare non ha una direzione preferenziale. Dopo tre passi, la distanza quadratica media è

$$\langle l_3^2 \rangle = \langle (l_0 + l_0 + l_0)^2 \rangle = 3l_0^2 + 3 \cdot 2l_0 l_0 \langle \cos \theta \rangle = 3l_0^2 \implies \sqrt{\langle l_3^2 \rangle} = \sqrt{3} l_0$$

Dunque, dopo N passi

$$l_{\text{RMS}} = \sqrt{\langle l_N^2 \rangle} = \sqrt{N} l_0$$

Associato un intervallo temporale ad ogni passo, si può affermare

$$l_{\text{RMS}} \propto \sqrt{t}$$

Vista la similarità con il moto browniano, ci si aspetta una stessa proporzionalità.

Moto browniano. Come Einstein, si scrive l'equazione del moto di una particella di polline. Essa è immersa in acqua e quindi è soggetta ad una forza browniana F_B di cui non si conosce l'espressione, ma si sa essere una forza casuale e sono note alcune sue proprietà statistiche. Inoltre, per l'immersione in acqua, è anche presente un attrito viscoso, ma non si considera la gravità. Pertanto, l'equazione del moto risulta essere

$$m\ddot{x} = -\mu\dot{x} + F_B$$

Essa è scritta in una dimensione, tuttavia non è un problema perché la forza browniana è casuale e quindi il calcolo lungo ogni coordinata è indipendente dalle altre.

Quest'equazione differenziale non è nota perché è stocastica. La variabile x è aleatoria, non deterministica e quindi non si può trattare con gli elementi di calcolo fin'ora studiati. Einstein manipola l'equazione in modo da studiare i momenti e quindi i valori medi della variabile aleatoria che non sono variabili aleatorie a loro volta. Inoltre, $x(t)$ è un processo stocastico: la distribuzione non è nota e dipende dal tempo.

Dunque

$$mx\ddot{x} = -\mu x\dot{x} + xF_B$$

Si nota che

$$mx\ddot{x} = -m \left[\frac{d}{dt}(x\dot{x}) - \dot{x}^2 \right]$$

A questo punto si utilizza l'operatore di valore atteso:

$$m\langle d_t(x\dot{x}) \rangle - m\langle \dot{x}^2 \rangle = -\mu\langle x\dot{x} \rangle + \langle xF_B \rangle$$

Si osserva che

- Si inverte l'operatore di valore atteso con la derivata per la linearità della derivata

$$d_t \left(\frac{1}{N} \sum_i y_i \right) = \frac{1}{N} \sum d_t y_i \iff d_t \langle y \rangle = \langle d_t y \rangle$$

- Inoltre, dalla teoria cinetica

$$m\langle \dot{x}^2 \rangle = k_B T$$

- Infine, del termine

$$\langle xF_B \rangle$$

non si sa l'espressione analitica, ma si conoscono delle sue proprietà statistiche. In particolare

$$\langle F_B \rangle = 0$$

il polline non si muove tutto in una direzione. Oltretutto, per due variabili aleatorie x, y si ha

$$\text{Cov}[x, y] = \mathbb{E}[(x - \mu_x)(y - \mu_y)] = \mathbb{E}[xy] - \mu_x \mu_y$$

Se le due variabili sono indipendenti, allora la covarianza è nulla. Da cui

$$\mu_x \equiv \langle x \rangle = 0, \quad \mu_y \equiv \langle F_B \rangle = 0 \implies \langle xF_B \rangle = 0$$

[r]

Quindi, l'equazione differenziale risulta essere

$$m \, d_t \langle x \dot{x} \rangle = k_B T - \mu \langle x \dot{x} \rangle$$

questa non è più un'equazione differenziale stocastica perché si è applicato l'operatore di valore atteso e dunque si sa risolvere.

Lecture 5

La soluzione risulta essere

$$\langle x \dot{x} \rangle = c e^{-\frac{\mu}{m} t} + A$$

Pertanto, l'equazione differenziale diventa

$$c \left(-\frac{\mu}{m} \right) e^{-\frac{\mu}{m} t} = \frac{k_B T}{m} - \frac{\mu}{m} c e^{-\frac{\mu}{m} t} - \frac{\mu}{m} A \implies A = \frac{k_B T}{\mu}$$

A tempi grandi rispetto $\tau = \frac{m}{\mu}$, sopravvive solamente il termine costante A . Inoltre

$$\langle x \dot{x} \rangle = \frac{1}{2} d_t \langle x^2 \rangle = \frac{k_B T}{\mu} \implies \langle x^2 \rangle = \frac{2 k_B T}{\mu} t$$

Si ritrova quanto ci si aspetta dal random walk: $\sqrt{\langle x^2 \rangle} \propto \sqrt{t}$. Oltretutto, non si sa nulla di F_B , ma si sono usate delle ipotesi semplici e ragionevoli sulla sua natura statistica [r], e con tali ipotesi si è potuto affermare qualcosa di concreto sul sistema.

Inoltre, per Stokes $\mu = 6\pi\eta r$ da cui si ha

$$\langle x^2 \rangle = \frac{2 k_B T}{6\pi\eta r} t = 2Dt, \quad D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r}$$

dove D è detto coefficiente di diffusione. Non si ha l'espressione della posizione x , ma si conosce solamente la sua varianza:

$$\text{Var}[x] = \mathbb{E}[x^2] - \mathbb{E}[x]^2 = \langle x^2 \rangle - 0 = \sigma^2$$

Dunque, la distribuzione delle posizioni (che non è nota) ha una varianza proporzionale al tempo. Questo riflette il fatto che si ha un processo stocastico descritto da una distribuzione di probabilità che varia nel tempo.

Esperimento di Perrin. Nel 1908 Perrin conferma tramite un esperimento la teoria di Einstein del 1905 sul moto browniano.

Il sistema è costituito da una colonna quadrata di area a con dell'acqua in cui si trovano delle sfere di gomma lacca [immagine] [r]. Si considera la forza di gravità. Si definisce w come il peso del gas sopra la quota dy , mentre $w + dw$ come il peso precedente più il peso di dy stesso. Pertanto

$$w + dw = w + mgn \, dy$$

dove n è la densità del gas. Si calcola la differenza di pressione

$$dP = -mgn \, dy$$

il meno deriva dal fatto che aumentando y , la pressione diminuisce. Per la legge del gas perfetto (e considerando una mole) si ha

$$PV = RT \implies \frac{P}{n} = k_B T \implies P = n k_B T \implies dP = dn k_B T$$

si ha una relazione di proporzionalità. [r] Quindi

$$dn k_B T = -mgn \, dy \implies \frac{dn}{n} = -\frac{mg}{k_B T} dy \implies n = n_0 e^{-\frac{mgh}{k_B T}}, \quad P = P_0 e^{-\frac{mgh}{k_B T}}$$

dove l'espressione per la pressione è detta legge dell'atmosfera. Si rimuove l'ipotesi di trovarsi in un gas e si considera la presenza dell'acqua: si considera anche la spinta archimedeica. Quindi

$$mg - mg \frac{\rho_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho} = mg \frac{\rho - \rho_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho}$$

dove ρ è la densità delle sfere di gomma lacca. Pertanto

$$n = n_0 \exp \left[- \frac{mg(\rho - \rho_{\text{H}_2\text{O}})h}{\rho k_B T} \right]$$

[r] Perrin scopre la legge dell'atmosfera e nel tracciare per punto l'andamento di n al funzione di h , Perrin ha contato quante particelle di gomma lacca sono presenti in ogni strato. Ma facendo questo, egli vede anche le particelle muoversi e misurandone più volte la distanza media percorsa osserva che corrisponde a quanto predetto da Einstein.

Nell'espressione della legge dell'atmosfera, l'umidità prende il ruolo della gomma lacca, mentre l'acqua diventa l'aria

$$P = P_0 \exp \left[- \frac{mg(\rho_{\text{H}_2\text{O}} - \rho_{\text{Aria}})h}{\rho_{\text{H}_2\text{O}} k_B T} \right]$$

Dunque, quando la temperatura si alza, allora si alza anche la pressione. Quando si abbassa la densità di acqua nell'atmosfera, si alza la pressione. [r]

2.3 Meccanica statistica

La meccanica statistica è la generalizzazione dei sistemi a molte particelle. Parte da presupposti generali, ma permette di ottenere la distribuzione di Maxwell-Boltzmann ed è possibile dimostrare il teorema di equipartizione.

Si considera un sistema di N particelle (distinguibili), con una certa energia totale U . Il sistema in cui si collocano le particelle ha diversi livelli energetici E_n : una quantità n_i in ogni E_i . I vincoli sono $\sum_i n_i = N$ e $\sum_i n_i E_i = U$. Si vuole capire qual è il modo in cui si dispongono le N particelle nei diversi livelli energetici.

Definizione. Un macrostato è uno stato di un sistema definito da grandezze come U, T, N che non entrano nel dettaglio di come si sono disposte le particelle nei livelli energetici.

I microstati sono le possibili configurazioni delle particelle nei livelli energetici E_i .

Definizione. Il principio di equiprobabilità a priori afferma che tutti i microstati sono equiprobabili.

Dato che i microstati sono equiprobabili, il sistema si colloca in quella configurazione caratterizzata dal maggior numero di microstati, dal maggior numero di modi in cui si può realizzare una situazione (il macrostato).

Esempio. Si consideri un sistema a quattro livelli energetici in cui si vogliono disporre cinque $N = 5$ particelle. I livelli energetici sono $E_1 = 0$, $E_2 = E$, $E_3 = 2E$, $E_4 = 3E$. La disposizione delle particelle dei livelli energetici è detta partizione.

Si consideri il caso in cui si hanno quattro particelle in E_1 ed una in E_4 . Dato che le particelle sono distinguibili, si vuole trovare il numero di microstati che danno la stessa partizione.

Si hanno N palline da dividere in due categorie: una da n_1 particelle e l'altra da $N - n_1$ particelle. Si calcola il numero totale di permutazioni: $N!$. Per ogni permutazione, non interessa come le n_1 sono ordinate, cioè bisogna togliere le permutazioni interne: $n_1!$. Lo stesso per l'altra categoria: $(N - n_1)!$. Pertanto, il numero di modi di disposizione è

$$P_1 = \frac{N!}{n_1!(N - n_1)!}$$

Tornando all'esempio, la configurazione scelta si può ottenere in cinque modi, cioè in cinque microstati.

A questo punto si hanno $N - n_1$ particelle rimaste e di queste se ne collocano n_2 nel secondo livello energetico. Pertanto

$$P_2 = \frac{(N - n_1)!}{n_2!(N - n_1 - n_2)!}$$

e questo vale per gli ulteriori livelli. Per trovare il numero totale di combinazioni, si deve moltiplicare le combinazioni di ogni livello energetico

$$\frac{N!(N - n_1)!}{n_1!n_2!(N - n_1 - n_2)!} = \frac{N!}{n_1!n_2!}$$

notando che l'ultimo termine del denominatore è $0!$ perché si va avanti fin quando le particelle si esauriscono.

Un sistema in cui la disposizione ha tre particelle nel primo livello, una nel secondo ed una nel terzo livello, ha un numero di microstati è

$$\frac{5!}{3!1!1!0!} = 20$$

[r]

Siccome tutti i microstati sono equiprobabili, il sistema viene più probabilmente trovato nella partizione realizzata da più microstati. Tuttavia, non si ha un modo per trovare il numero di particelle per ogni livello n_i . Cioè si vuole cercare la partizione più probabile. Si massimizza P sotto certi vincoli.

Per ora tutti i livelli energetici sono equiprobabili, ora si aggiunge la probabilità g_i per una particella di poter usufruire il livello E_i [r]. Dunque

$$P = \frac{N!}{n_1!n_2!n_3!} g_1^{n_1} g_2^{n_2} g_3^{n_3} = N! \prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!}$$

Si massimizza P con i vincoli tramite i moltiplicatori di Lagrange:

$$\mathcal{L} = \ln P - \alpha \left(\sum_i n_i - N \right) - \beta \left(\sum_i n_i E_i - U \right)$$

Si nota che vale

$$\ln P = \ln N! + \sum_i n_i \ln g_i - \sum_i \ln n_i!$$

Si utilizza la formula di Stirling:

$$\sum_i \ln n_i! \sim \sum_i n_i \ln n_i - n_i$$

Pertanto

$$\mathcal{L} = \ln N! - \sum_i n_i \ln \frac{n_i}{g_i} - (\alpha - 1) \sum_i n_i + \alpha N - \beta \sum_i n_i E_i + \beta U$$

Il cui differenziale è

$$d\mathcal{L} = - \sum_i dn_i \ln \frac{n_i}{g_i} - \sum_i n_i \frac{g_i}{n_i} \frac{1}{g_i} dn_i - (\alpha - 1) \sum_i dn_i - \beta \sum_i E_i dn_i = 0$$

Che diventa

$$\sum_i \left(\ln \frac{n_i}{g_i} + \alpha + \beta E_i \right) dn_i = 0$$

per cui l'argomento della sommatoria è nullo per ogni i :

$$\ln \frac{n_i}{g_i} + \alpha + \beta E_i = 0 \implies n_i = g_i e^{-\alpha - \beta E_i}$$

[r] Si determinano i parametri α e β tramite i vincoli. Infatti

$$N = \sum n_i = \sum g_i e^{-\alpha} e^{-\beta E_i} = e^{-\alpha} Z \implies e^{-\alpha} = \frac{N}{Z}$$

dove Z è detta funzione di partizione. Dunque

$$n_i = \frac{N}{Z} g_i e^{-\beta E_i}$$

Si ha un'espressione per il numero di particelle nel livello energetico i -esimo, fermo restando la conoscenza della distribuzione g_i . [r]

Osservazione. La funzione di partizione Z è una condizione di normalizzazione perché è una somma su tutti gli attenti.

Inoltre, si nota un'analogia con la teoria cinetica in cui si ha

$$\beta = \frac{1}{k_B T}$$

da cui si ottiene

$$n_i = \frac{N}{Z} g_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}}$$

Infatti, nella teoria cinetica si è vista la distribuzione delle particelle nel livello energetico tra E ed $E + dE$:

$$n(E) dE \propto N \sqrt{E} e^{-\frac{E}{k_B T}} dE$$

dove $e^{-\frac{E}{k_B T}} dE$ è il termine di Boltzmann e $\sqrt{E} = g(E)$ è la [r].

A seguito di quanto fatto, si può rileggere tale espressione. Nel continuo si ha

$$n(E) dE = \frac{N}{Z} g(E) e^{-\frac{E}{k_B T}} dE$$

dove Z è un integrale. [r].

Il problema di contare quante particelle hanno energia tra E ed $E + dE$ si può fattorizzare in più probabilità.

Il termine di Boltzmann è la probabilità di avere una particella all'energia tra E ed $E + dE$. Il termine $g(E)$ consente di stabilire se il sistema ha livelli in cui possibile collocare particelle con energia tra E ed $E + dE$.

Energia totale. Dalla meccanica statistica si può derivare l'energia totale:

$$U = \sum n_i E_i = \sum \frac{N}{Z} g_i E_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}} \implies \langle E \rangle = \frac{U}{N} = \frac{1}{Z} \sum E_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}} = \frac{\int_0^{+\infty} E e^{-\frac{E}{k_B T}} dE}{\int_0^{+\infty} e^{-\frac{E}{k_B T}} dE} = k_B T$$

Per semplicità si pone $g_i = 1$. Quest'espressione è utile per l'energia media irradiata da un corpo nero [r]. Si pesa l'energia con la propria probabilità divisa la condizione di normalizzazione.

Dato che quest'espressione è ottenuta dalla meccanica statistica classica [r].