# Legge di equipartizione dell'energia di Boltzmann

# Equilibrio Termodinamico

Consideriamo un sistema isolato composto da un gran numero di particelle.

La configurazione delle particelle può essere individuata indicando con

$n_1$ il numero di particelle aventi energia $E_1$

con $n_2$ il numero di particelle aventi energia $E_2$

e così via.

$\sum_i n_i E_i = n_1 E_1 + n_2 E_2 + \ldots + n_i E_i$ rappresenta l'energia totale del sistema.

$\sum_i n_i = n_1 + n_2 + \ldots + n_n$ il numero totale di particelle.

Abbiamo così creato una partizione del sistema e definito un macrostato cioè ipotizzato il numero totale di particelle e l'energia totale del sistema.

Nel caso il sistema sia isolato l'energia totale del sistema si conserva.

Mentre la partizione del sistema non è univoca poiché è sempre possibile il trasferimento di energia da uno stato all'altro a patto che l'energia totale si conservi insieme al numero totale di particelle.

Tra le varie partizioni del sistema ne esiste una per cui la probabilità che il sistema assuma quella configurazione è massima.

Quando il sistema raggiunge questa configurazione si dice che il sistema è in equilibrio statistico.

Un sistema in equilibrio statistico permane in questo stato.

Il problema della meccanica statistica è trovare la partizione più probabile di un sistema isolato.

Considero di seguito un sistema così composto

$n_3 = 300$ — $E_3 = 2\epsilon$

$n_2 = 1700$ — $E_2 = \epsilon$

$n_1 = 2000$ — $E_1 = \phi$

L'energia totale del sistema per l'esempio considerato vale

$$E_{tot} = 2000 \times \phi + 1700 \times \epsilon + 300 \times 2\epsilon = 2300\,\epsilon$$

La probabilità che si verifichi questa configurazione vale

$$P_1 = \frac{g^{2000} \times g^{1700} \times g^{300}}{2000!\,1700!\,300!} = \frac{g^{4000}}{2000!\,1700!\,300!}$$

Per verificare quanto questa configurazione sia vicino o lontano dalla configurazione di equilibrio occorre considerare una piccola variazione della configurazione.

Aggiungo ad esempio una particella allo stato $E_1$; tolgo due particelle allo stato $E_2$ e aggiungo una particella allo stato $E_3$.

La nuova configurazione ottenuta ha la stessa energia della precedente infatti

$$E'_{t.t} = 2001 \times \phi + 1698 \times \epsilon + 301 \times 2\epsilon = 2300\,\epsilon$$

e la sua probabilità che si verifichi vale

$$P_2 = \ldots \frac{g^{2001} \times g^{1698} \times g^{301}}{2001!\;1698!\;301!}$$

Poi si calcola il rapporto

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{\cancel{g}^{2001}\ \cancel{g}^{1698}\ \cancel{g}^{301}}{2001!\ 1698!\ 301!} \times \frac{2000!\ 1700!\ 300!}{\cancel{g}^{2000} \times \cancel{g}^{1700} \times \cancel{g}^{300}} =$$

$$= \frac{2000!\ 1700!\ 300!}{2001!\ 1698!\ 301!} = \frac{1700 \times 1699}{2001 \times 301} = 4.8$$

Il trasferimento di particelle (se pur minimo) da uno stato all'altro come considerato nell'esempio provoca un aumento della probabilità di un fattore 4.8.

Ciò indica che la configurazione di partenza non è di equilibrio.

Secondo le equazioni di Maxwell-Boltzmann la partizione più probabile che corrisponde all'equilibrio del sistema è data dall'equazione $n_i = K e^{-\beta E_i}$.

Ritorniamo al sistema di partenza

$n_3 = 300$ $\qquad E_3 = 2\epsilon$

$n_2 = 1700$ $\qquad E_2 = \epsilon$

$n_1 = 2000$ $\qquad E_1 = 0$

Dalla conservazione del numero di particelle ricavo

$$K e^{-\beta 0} + K e^{-\beta \epsilon} + K e^{-\beta (2\epsilon)} = 4000$$

$$K + K e^{-\beta \epsilon} + K e^{-\beta (2\epsilon)} = 4000$$

$$K + K e^{-\beta \epsilon} + K e^{-\beta \epsilon} e^{-\beta \epsilon} = 4000$$

ponendo $x = e^{-\beta \epsilon}$

$$\boxed{K + K x + K x^2 = 4000}$$

Imponendo la conservazione dell'energia

$$\phi + K \epsilon e^{-\beta \epsilon} + K (2\epsilon) e^{-\beta (2\epsilon)} = 2300\, \epsilon$$

$$K e^{-\beta \epsilon} + K 2 e^{-\beta (2\epsilon)} = 2300$$

$$K e^{-\beta \epsilon} + 2K e^{-\beta \epsilon} e^{-\beta \epsilon} = 2300$$

ponendo $x = e^{-\beta \epsilon}$

$$\boxed{K x + 2K x^2 = 2300}$$

$$\begin{cases} K(1+x+x^2)=4000 \\ K(x+2x^2)=2300 \end{cases}$$

---

$$\frac{1+x+x^2}{x+2x^2}=\frac{40}{23}$$

$$\frac{1+x+x^2}{x+2x^2}-\frac{40}{23}=0$$

$$\frac{23(1+x+x^2)-40(x+2x^2)}{23(x+2x^2)}=0$$

$$\frac{23+23x+23x^2-40x-80x^2}{23x+46x^2}=0$$

$$\frac{57x^2+17x-23}{23x+46x^2}=0$$

$$57x^2 + 17x - 23 = \phi$$

$$X = \frac{-17 \pm \sqrt{289 + 5244}}{114} = \frac{-17 \pm \sqrt{5533}}{114} = 0.50337$$

Valendo la relazione

$K(1 + x + x^2) = 4000$ ricavo $K$ da $x$

$\boxed{K = 2277}$ corrisponde al numero di particelle che ci aspettiamo di trovare in una situazione di equilibrio termodinamico corrispondente al valore di energia nulla.

Il valore $Kx = 2277 \times 0.50337 =$

$= 1146$

corrisponde al numero di particelle che ci aspettiamo di trovare in una situazione di equilibrio termodinamico corrispondente al valore di energia $E$.

Il valore $Kx^2 = 2277 \times (0.50337)^2 =$

$= 577$

corrisponde al numero di particelle che ci aspettiamo di trovare in una situazione di equilibrio termodinamico corrispondente al valore di energia $2E$.

Vogliamo infine far vedere che la nuova configurazione $(2277; 1146; 577)$ è vicina ad una configurazione di equilibrio.

Basta confrontare

$$P = \frac{g^{4000}}{2277!\, 1146!\, 577!}$$

con una piccola variazione della configurazione che chiamo $P'$.

$$P' = \frac{g^{4000}}{2278!\, 1144!\, 578!}$$

e calcolare il rapporto

$$\frac{P'}{P} = \frac{1146 \times 1145}{2278 \times 578} = 0.9966$$

valore molto vicino ad 1.

Il sistema inizialmente presentava un rapporto di 4.8 quindi si discostava molto dalla posizione di equilibrio.

Una nuova configurazione che soddisfa le equazioni di Maxwell-Boltzmann ha portato il sistema in una configurazione di equilibrio termodinamico.

# Distribuzione delle velocità secondo Boltzmann

Consideriamo un volume $V$ all'equilibrio termico ed un numero $N$ di particelle in esso contenuto.

Per semplicità consideriamo l'ipotesi semplificativa che le particelle si muovono in un'unica direzione ad esempio lungo l'asse $x$.

Possiamo scrivere $n(E) = A \, e^{-\frac{\frac{1}{2} m v_x^2}{KT}} \, d v_x$

La costante $A$ si calcola considerando che

$$N = A \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\frac{1}{2} m v_x^2}{KT}} \, d v_x$$

$$I^2 = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2}\frac{m v_x^2}{KT}} \, d v_x \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2}\frac{m v_x^2}{KT}} \, d v_x$$

$$I^2 = \iint_{-\infty\,-\infty}^{\infty\,\infty} e^{-\alpha x^2} e^{-\alpha y^2} \, dx\, dy = \iint_{-\infty\,-\infty}^{\infty\,\infty} e^{-\alpha (x^2+y^2)} \, dx\, dy$$

$$I^2 = \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha\rho^2} \rho\, d\rho \; 2\pi$$

$$I^2 = \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha\rho^2} \frac{d\rho^2}{2} 2\pi = \int_{\rho=0}^{\infty} \cancel{2}\pi \frac{1}{\cancel{2}} \frac{1}{-\alpha} e^{-\alpha\rho^2} d(-\alpha\rho^2)$$

$$= -\frac{\pi}{\alpha} e^{-\alpha\rho^2}\Big|_{\rho=0}^{\rho=\infty} = \frac{\pi}{4\alpha}$$

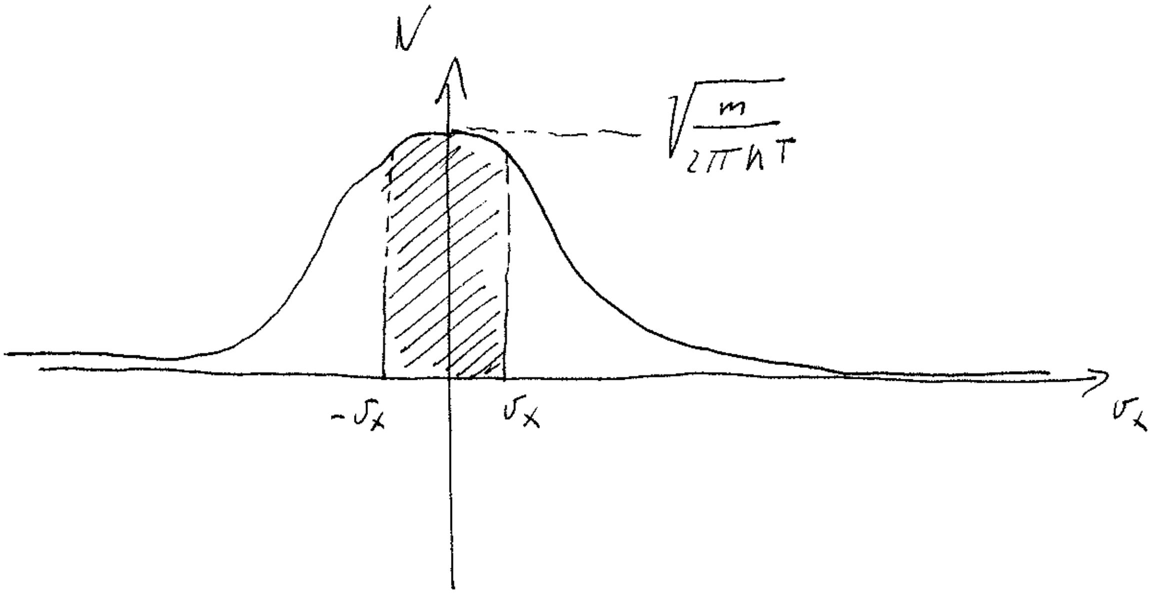
$$I = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} = \sqrt{\frac{\pi}{\frac{1}{2}\frac{m}{KT}}} = \sqrt{\frac{2\pi KT}{m}}$$

$$N = A\sqrt{\frac{2\pi KT}{m}}$$

$$A = N\sqrt{\frac{m}{2\pi KT}}$$

$$N(v) = \sqrt{\frac{m}{2\pi KT}} \int_{-v_x}^{v_x} e^{-\frac{1}{2}\frac{m v_x^2}{KT}} dv_x$$

rappresenta il numero di particelle con velocità comprese tra $-v_x$ e $v_x$ -




Se eliminiamo il vincolo di velocità unidimensionale

occorre modificare l'espressione di $n(E)$.

Se per un moto unidirezionale (es. diretto solo sull'asse x)

il numero di stati è proporzionale a $\Delta v_x$ per un

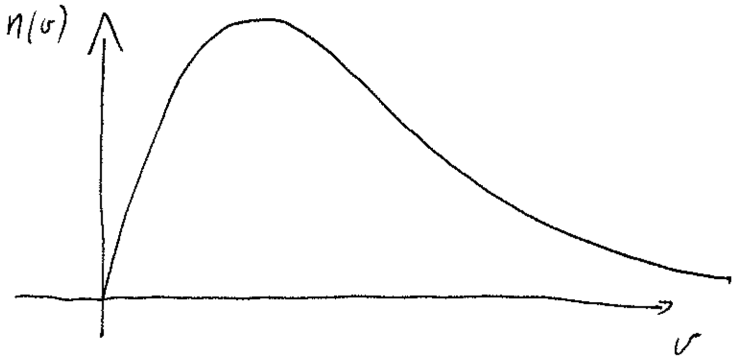
moto in 3 dimensioni il numero di stati è proporzionale

ad un volume $\simeq 4\pi v^2 dv$

quindi

$$n(E) = A\, 4\pi v^2 e^{-\frac{1}{2}\frac{mv^2}{KT}}\, dv$$

Calcolando l'integrale e la costante di integrazione A in funzione del numero totale N di particelle si ottiene la curva di distribuzione




Esprimendo la curva in funzione di E si ricava che

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2} KT$$

Questo importante risultato detto "teorema di equipartizione dell'energia" afferma che per uno stato in equilibrio termico ogni grado di libertà corrisponde con $\frac{1}{2} KT$ all'energia media molecolare.

Per un gas biatomico l'energia molecolare è

pari a $\frac{5}{2}KT$ essendo 5 i gradi di libertà

(3 traslazionali e 2 rotazionali).

Di conseguenza anche il calore specifico

$\frac{\partial E}{\partial T}$ passa da $\frac{1}{2}KT$ a $\frac{5}{2}KT$ per

singoli atomi e molecole biatomiche.