

MECCANICA STATISTICA

TERMODINAMICA CLASSICA → descrizione dei sistemi con poche grandezze macroscopiche (P, T, V, m)

SISTEMA CON f gradi di libertà : • GAS MONOATOMICO: $(3 + 3) \times N = 6N = f$
 (Velocità dell'atomo)
 (posizione di un atomo)

SPAZIO DELLE FASI \mathbb{R}^f



• Un stato microscopico corrisponde uno stato macroscopico (non vale viceversa)

A uno stato macroscopico corrispondono in generale molti stati microscopici.

In particolare a uno stato macroscopico di equilibrio termodynamico corrispondono tutti gli stati microscopici da un certo t in poi.

⇒ DESCRIVERE LE PROPRIETÀ MACROSCOPICHE A PARTIRE DA QUELLE MICROSCOPICHE

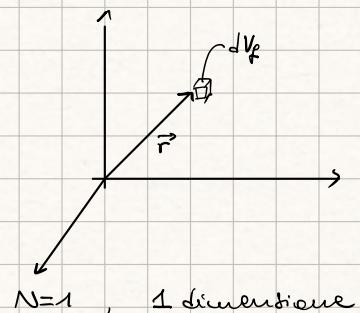
→ tranne le medie nel tempo delle proprietà microscopiche (approssimazione statistica)

DISTRIBUZIONE DI PROBABILITÀ

→ impossibile conoscere con esattezza lo stato microscopico (Einstein)

$$g(\vec{r}_1, \vec{v}_1, \vec{r}_2, \vec{v}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{v}_N, t) \frac{d\vec{r}_1 d\vec{v}_1 \dots d\vec{r}_N d\vec{v}_N}{dV_f}$$

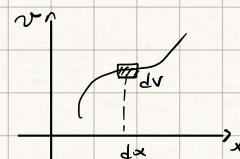
↳ probabilità che lo stato microscopico si trovi nel dV_f dello spazio



$$\Rightarrow g(r, v, t) dV_f = \text{DISTRIBUZIONE DI PROBABILITÀ}$$

• g soddisfa l'EQUAZIONE DI LIOUVILLE

↳ data g_0 al tempo t_0 : $g_0(r, v) = g(r, v, t_0)$
 si possono determinare le distribuzioni $g(r, v, t)$ ∀ t



• $g(r, v, t)$ è NORMALIZZATA : $\int g(r, v, t) dV_f = 1$

IPOTESI:

- SISTEMA ERGODICO

$H \rightarrow$ grand. macro

$$\text{valore medio} \quad \langle H \rangle = \bar{H}(t) = \int dV_f g(r, v, t) H(r, v)$$

? media del
tempo,
media d'insieme

- EQUILIBRIO TERMICO

$$H(t) \rightarrow H_{\text{stat}}$$

$$g(r, v, t) \xrightarrow{t \rightarrow \infty} g_{\text{stat}}(r, v)$$

$$\Rightarrow H_{\text{stat}} = \int dV_f g_{\text{stat}}(r, v) H(r, v)$$

$\boxed{\text{non dipende più esplicitamente}}_{\text{da } t}$

$\Rightarrow f_{\text{stat}} = \text{costante del moto}$ del sistema

\hookrightarrow funz. delle altre cost. del tempo

• per un sistema isolato : \vec{P} quantità di moto globale

\vec{L} mom. ang. totale

U energia interna

$$(U = E_k + E_{cr})$$

• sistemi termodinamici : $\vec{P} = 0$; $\vec{L} = 0$

$$f_{\text{stat}} = \Phi(U)$$

$$f_{\text{stat}}(r, v) = \Phi[U(r, v)]$$

$$f_{\text{stat}} = C e^{-\beta U} \quad ; \quad C \text{ cost di normalizz.}, \quad \beta \text{ cost legata alla temperatura}$$

\downarrow

$$\int dV_f f_{\text{stat}} = 1$$

Consideriamo 2 sistemi isolati :

$$U_{A+B} = U_A + U_B$$

$$f_{\text{stat}} = f_{\text{stat}}^{(A)} \cdot f_{\text{stat}}^{(B)}$$

$$\Phi(U_{\text{tot}}) = \Phi(U_A) + \Phi(U_B)$$

$$\Phi(U_A + U_B) = \Phi(U_A) \Phi(U_B) \quad \rightarrow \quad \text{D esponentiale} : \Phi(U) = e^{\alpha U}$$

$$\Phi(U_A + U_B) = e^{\alpha(U_A + U_B)} = e^{\alpha U_A} \cdot e^{\alpha U_B} = \Phi(U_A) \cdot \Phi(U_B)$$

TEORIA CINETICA DEL GAS PERFETTO

modello del gas perfetto :

- monoatomico → punto materiale
- condizioni ideali → atomi molto lontani tra loro (punti materiali non interagenti)

$$U = E_k + \cancel{U^{(int)}} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m v_i^2$$

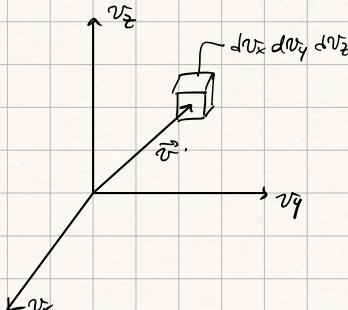
$$\begin{aligned} f(r, v) &= f_{\text{stati}}(v) = C e^{-\beta v^2} = C e^{-\beta \sum_i \frac{1}{2} m v_i^2} = C e^{-\frac{\beta m}{2} v_1^2} e^{-\frac{\beta m}{2} v_2^2} \dots e^{-\frac{\beta m}{2} v_N^2} \\ &= C \prod_{i=1}^N e^{-\frac{\beta m}{2} v_i^2} = \prod_{i=1}^N f_{\text{stati}}(\vec{v}_i) \end{aligned}$$

(Produttoria)

$$f_{\text{stati}}(\vec{v}) = C e^{-\frac{\beta m}{2} v^2} ; C^N = C$$

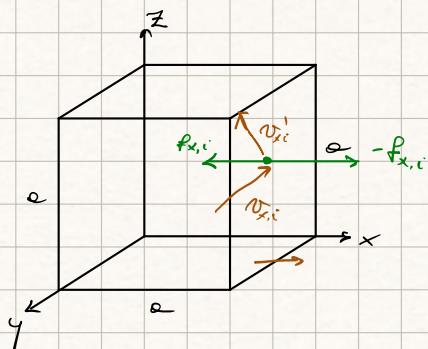
$$f_{\text{stati}}(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z$$

probabilità che \vec{v} abbia $v_x' < v_x < v_x' + dv_x$
 $v_y' < v_y < v_y' + dv_y$
 $v_z' < v_z < v_z' + dv_z$



PRESSESSONE DEL GAS

↳ urti dei p. materiali sulle pareti → ELASTICI → conservazione E_k



$$\text{Lungo } \vec{v}_x : \Delta p_{x,i} = m v_{x,i}' - m v_{x,i} = m (-v_{x,i}) - m v_{x,i} = -2m v_{x,i}$$

$$\Delta t = \frac{2a}{v_{x,i}} \quad \text{tempo fra un urto e l'altro}$$

$$f_{x,i} = \frac{\Delta p_{x,i}}{\Delta t} = -2m v_{x,i} \cdot \frac{v_{x,i}}{2a} = -\frac{m}{a} v_{x,i}^2$$

↳ forza subita dal punto

$$\text{FORZA ESERCITATA SULLA PARETE} : f_{x,i} = -p_{x,i} = \frac{m}{a} v_{x,i}^2$$

$$F_x = \sum_{i=1}^N \frac{m}{a} v_{x,i}^2$$

$$f = \frac{F_x}{S} = \frac{m}{a^2} \sum_{i=1}^N v_{x,i}^2 = \frac{m}{a^2} \sum_{i=1}^N v_{x,i}^2 = \frac{m N \sum_{i=1}^N v_{x,i}^2}{V N} = \overline{v_{x,i}^2}$$

$\overline{v_{x,i}^2}$ (valore medio)

$$\overline{v_{x,i}^2} = \int f_{\text{stati}}(\vec{v}) v_x^2 dv_x dv_y dv_z$$

$$\Rightarrow f = \frac{Nm}{V} \overline{v_x^2}$$

$$\overline{v_i^2} = \overline{v_{x,i}^2} + \overline{v_{y,i}^2} + \overline{v_{z,i}^2} ; \quad \overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2} = 3\overline{v_x^2}$$

MOTO ISOTROPO (no direzione privilegiata) $\Rightarrow \overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2}$

$$\overline{v^2} = \frac{1}{3} \overline{v^2}$$

$$P = \frac{Nm}{V} \frac{1}{3} \overline{v^2}$$

$$\begin{cases} PV = \frac{Nm}{3} \overline{v^2} \\ PV = nRT \end{cases}$$

$$\frac{2}{3} \frac{Nm}{3} \overline{v^2} = nRT \Rightarrow \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} \frac{nRT}{N} = \frac{3}{2} \frac{N}{N_A} \frac{RT}{N} = \frac{3}{2} \frac{k_B T}{N_A}$$

$$n = \frac{N}{N_A}$$

$$k_B = \frac{R}{N_A} = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$$

- ENERGIA INTERNA

$$U = \sum_i \frac{1}{2} m v_i^2 = N \cdot \overline{E_K} = N \frac{3}{2} k_B T = n N_A \frac{3}{2} k_B T = \frac{3}{2} nRT$$

↳ dipende solo dalla temperatura.

$$C_V = \frac{(\delta Q)_V}{n dT} = \frac{dU}{n dt} = \frac{3}{2} R \quad (\text{per gas monoatomico})$$

PRINCIPIO DI EQUIPARTIZIONE DELL'ENERGIA :

→ gradi libertà del gas monoatomico : $\ell = 3$

$$\overline{E_K} = \frac{3}{2} k_B T = \ell \frac{1}{2} k_B T$$

⇒ gradi di libertà abbiano un contributo pari a $\frac{1}{2} k_B T$ all' $\overline{E_K}$ (e.cinet. media)

GAS

GdL

$\overline{E_K}$

C_V

HONO

$\frac{3}{2} k_B T$
(traslaz.)

$\frac{3}{2} R$

BIA

$\frac{3+2}{2} k_B T$
(trasl.) (rotaz.)

$\frac{5}{2} R$

↳ maggiore

$$\sqrt{\overline{v^2}} \text{ VELOCITÀ QUADRATICA MEDIA}$$

$$\overline{v} = 0$$

$$\frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} k_B T \Rightarrow \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{m N_A}} = \sqrt{\frac{3RT}{A}} \sim 500 \frac{m}{s}$$

$$T = 300K$$

$$m = Am = \frac{A}{N_A}$$

$$m N_A = A$$

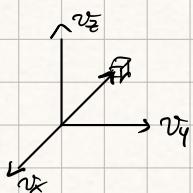
DISTRIBUZIONE DELLE VELOCITÀ DI MAXWELL-BOLTZMANN

GAS PERFETTO \rightarrow punti materiali non interagenti (indipendenti)

$$f_{MB}(\vec{v}) = C e^{-\frac{mv^2}{2}}$$

$$\overline{E_k} = \frac{3}{2} k_B T$$

$$\overline{v^2} = \frac{3k_B T}{m}$$



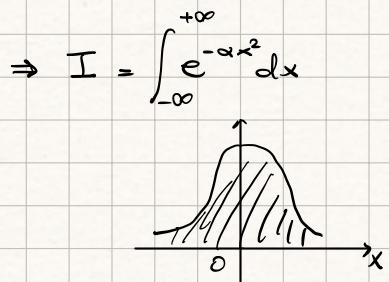
? $f_{MB}(v) dv$
Maxwell-Boltzmann

DISTRIBUZIONE DEL MODULO DI \vec{v}

\rightarrow Fattore di normalizzazione C :

$$\int f(\vec{v}) d\omega_x d\omega_y d\omega_z = 1 \Rightarrow \int C e^{-\frac{mv^2}{2}} d\omega_x d\omega_y d\omega_z = 1$$

$$C \int e^{-\frac{m(x^2+y^2+z^2)}{2}} d\omega_x d\omega_y d\omega_z = 1 \rightarrow C \int d\omega_x e^{-\frac{mx^2}{2}} \int d\omega_y e^{-\frac{my^2}{2}} \int d\omega_z e^{-\frac{mz^2}{2}} = 1$$



$$\Rightarrow I = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx ; \quad I^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha y^2} dy = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha(x^2+y^2)} dx dy$$

passando alle

COORD. POLARI : $r dr d\theta$

$$\Rightarrow x^2 + y^2 = r^2$$

$$= \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^{+\infty} dr e^{-\alpha r^2} r = 2\pi \left[\frac{e^{-\alpha r^2}}{-2\alpha} \right]_0^{+\infty}$$

$$= \pi \left[\frac{0-1}{-\alpha} \right] = \frac{\pi}{\alpha}$$

$$\Rightarrow I = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

$$\rightarrow C \int d\vec{v}_x e^{-\frac{\beta m v_x^2}{2}} \underbrace{\int d\vec{v}_y e^{-\frac{\beta m v_y^2}{2}}}_{I} \underbrace{\int d\vec{v}_z e^{-\frac{\beta m v_z^2}{2}}}_{I} = 1 ; \quad \alpha = \frac{\beta m}{2}$$

$$\rightarrow C \left(\frac{2\pi}{\beta m} \right)^{3/2} = 1 \quad \Rightarrow \quad C = \left(\frac{\beta m}{2\pi} \right)^{3/2}$$

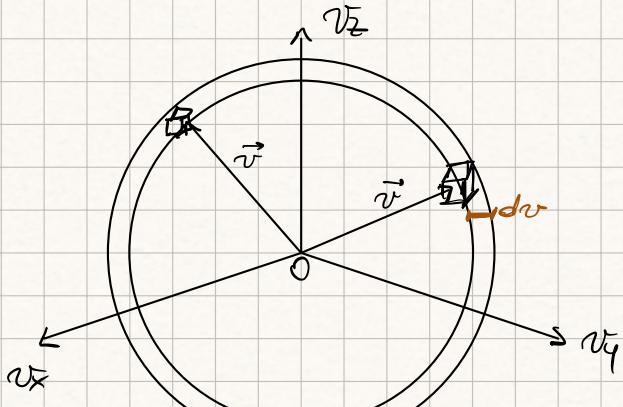
$$\rightarrow f_{MB}(\vec{v}) = \left(\frac{\beta m}{2\pi} \right)^{3/2} e^{-\frac{\beta m v^2}{2}} \quad \text{distribuzione dei vettori velocità}$$

$v < v < v + dv$ probabilità che ... :

$$f_{MB}(v) dv = \int f_{MB}(\vec{v}) dv_x dv_y dv_z ; \quad v < \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2} < v + dv$$

$$= \left(\frac{\beta m}{2\pi} \right)^{3/2} e^{-\frac{\beta m v^2}{2}} \underbrace{\int dv_x dv_y dv_z}_{}$$

VOLUME DELLA CRESTA SFERICA
DI RAGGIO v e spessore dv



$$\int dv_x dv_y dv_z = 4\pi v^2 dv ; \quad v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$$

$$f_{MB}(v) = \left(\frac{\beta m}{2\pi} \right)^{3/2} e^{-\frac{\beta m v^2}{2}} 4\pi v^2$$

DISTRIBUZIONE DELLE VELOCITÀ IN UN GAS PERFETTO

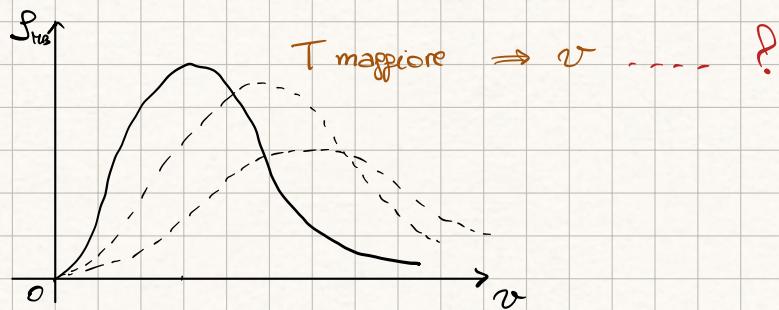


$$\rightarrow \bar{v^2} = \int_0^{+\infty} v^2 f_{MB}(v) dv = \frac{3}{\beta m}$$

$$\Rightarrow \bar{v^2} = \frac{3kT}{m}$$

$$\left\{ \frac{3}{\beta m} = \frac{3kT}{m} \Rightarrow \beta = \frac{1}{k_B T}$$

$$\rightarrow f_{MB}(v) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} 4\pi v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}}$$



L'IRREVERSIBILITÀ è legata alla statistica

IRREVERSIBILITÀ E FLUTTUAZIONI STATISTICHE

- Macroscopicamente : TRASF. IRR.

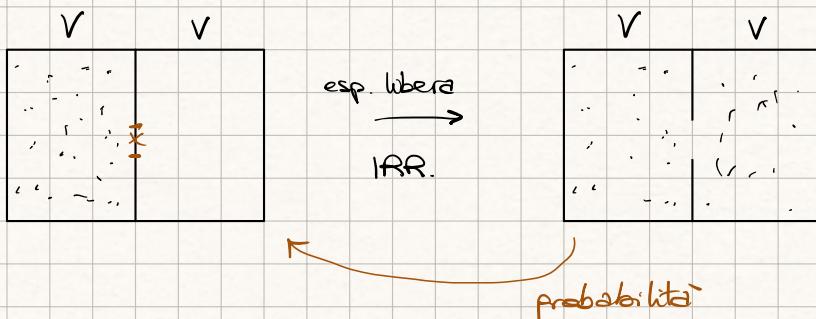
? irreversibilità non spiegabile con leggi meccaniche

- Leggi meccaniche : sono REVERSIBILI

! STATISTICA spiega L'IRREVERSIBILITÀ

→ Non osserviamo alcune trasf. perché sono poco probabili

es. ESP. (ADT) ?



$f_{stat}(r, v) = f_{stat}(v)$ dipende solo da v non dalla posizione

→ tutte le posizioni sono EQUIPROBABILI

1 atomo ha probabilità $\frac{1}{2}$ di trovarsi a sx ($\circ \circ dx$)

possibili disposizioni = 2^N $\uparrow^{N \text{ atomi}}$

$$N_{sx}, N_{dx} \rightarrow W(N_{sx}, N_{dx}) = \frac{N!}{N_{sx}! N_{dx}!} \quad \text{con } N_{sx} + N_{dx} = N$$

↳ configurazioni con N_{sx} atomi a sx e N_{dx} atomi a dx

$$P(N_{sx}, N_{dx}) = \frac{W}{2^N} = \frac{1}{2^N} \frac{N!}{N_{sx}! N_{dx}!}$$

$$= \frac{1}{2^N} \frac{N!}{(\frac{N}{2}+x)! (\frac{N}{2}-x)!} = P(x)$$

$x = \text{scostamento rispetto a } \frac{N}{2}$

$$\Rightarrow N_{sx} = \frac{N}{2} + x; N_{dx} = \frac{N}{2} - x$$

FORMULA DI STIRLING: $N! \approx N^{N+\frac{1}{2}} e^{-N} \sqrt{2\pi}$

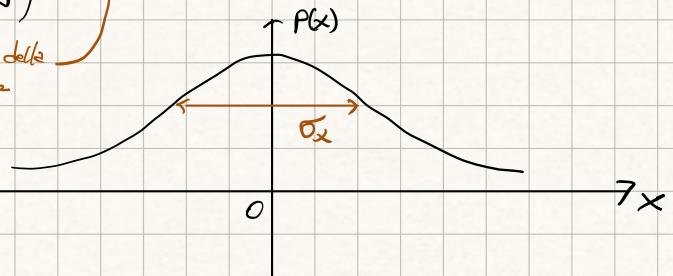
$$\Rightarrow \ln P(x) \approx -\frac{1}{2} \ln N + \frac{1}{2} \ln 2 - \frac{1}{2} \ln \pi - \frac{x^2}{N} + O\left(\frac{1}{N}\right)$$

$$\Rightarrow P(x) \simeq \left(\frac{2}{\pi N} \right)^{1/2} e^{-\frac{2x^2}{N}}$$

forma canonica della
Gaussiane: ... $e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}}$

GAUSSIANA

→ simmetria rispetto a 0



$$\bar{x} = \int_{-\infty}^{+\infty} x P(x) dx = 0 \quad \Rightarrow \quad \bar{N}_{sx} = \frac{N}{2} ; \quad \bar{N}_{dx} = \frac{N}{2}$$

$$\sigma_x^2 = \frac{N}{4} \quad \sigma_x = \text{deviazione std}$$

→ Fluttuazione attorno a \bar{x} : $\sigma_x = \frac{\sqrt{N}}{2}$

↳ %: $\frac{\sigma_x}{N_{sx}} = \frac{\sqrt{N}}{2} \cdot \frac{2}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}} \simeq 10^{-14}$

$\frac{N}{2}$	$\frac{N}{2}$
---------------	---------------

la probabilità di trovare tutti gli atomi da un lato è piccolissima

ENTROPIA E MICROSTATI

TERMODINAMICA CLASSICA → STATO DI EQ. corrisponde al max valore di entropia possibile

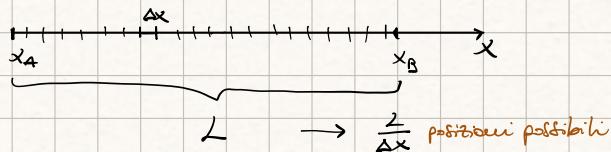
MECCANICA STATISTICA → STATO DI EQ. è lo stato macroscopico a cui corrisponde il maggior numero di stati microscopici

Legame tra entropia e il n. di microstati

SISTEMA IN UN VOLUME V : $W(V) = \left(\frac{V}{\Delta V}\right)^N$

↑ n. di microstati possibili

sist. 1 atomo, 1 dim



es. esp libera da $V_1 \rightarrow V_2$: $\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$ l'entropia dipende solo da V
 $= \frac{N}{N_A} R \ln \frac{V_2}{V_1} = k_B \ln \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^N$

$$\Rightarrow \Delta S = k_B \ln \left[\left(\frac{V_2}{\Delta V} \right)^N \left(\frac{\Delta V}{V_1} \right)^N \right] = k_B \ln \frac{W(V_2)}{W(V_1)} = k_B \ln W(V_2) - k_B \ln W(V_1)$$

$$\Rightarrow S = k_B \ln \underline{\underline{W}} \quad \text{interpretazione microscopica dell'entropia}$$

↓ DISORDINE del sistema

Per $T \rightarrow 0K$ ⇒ sistema ha solo 1 posizione possibile $\Rightarrow S = 0$??

DATA	AULA	
23/5	① 8, 1, 1	②
24/5		20.5.1
25/5	2, 1, 4	3, 1, 2
27/5	DE DONATO	SA RIUNITE
30/5 ..	8, 1, 1	11 11