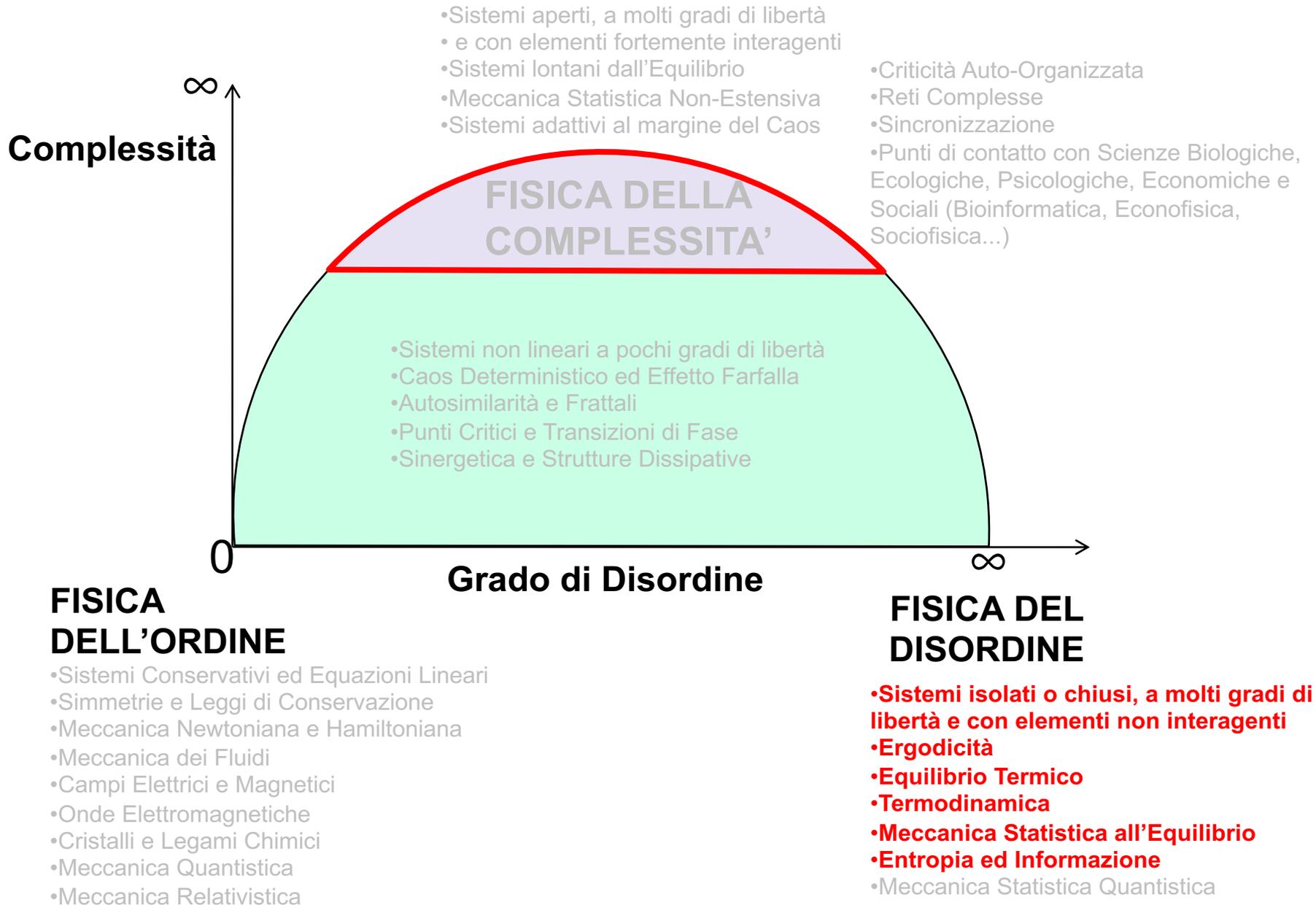


Parte 3: Sistemi Dinamici a molti gradi di libertà

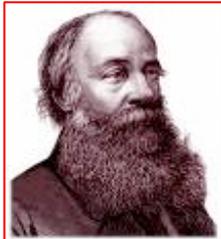


Parte 3: Sistemi Dinamici a molti gradi di libertà

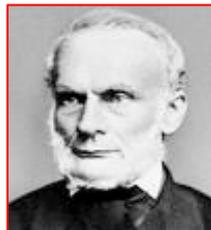
Introduzione alla Meccanica Statistica



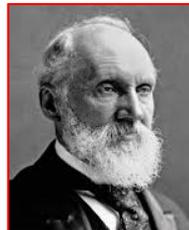
S.Carnot



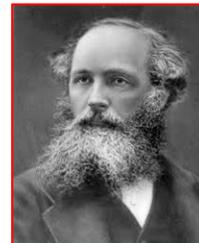
J.Joule



R.Clausius



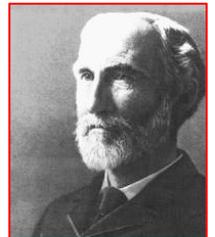
L.Kelvin



J.C.Maxwell



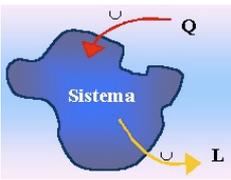
L.Boltzmann



J.W.Gibbs



Film: “Boltzmann, genio del disordine”



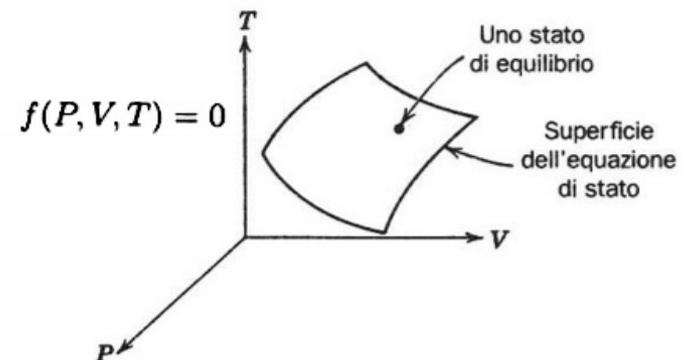
La Prima Legge della Termodinamica

In una trasformazione termodinamica *arbitraria*, sia ΔQ la quantità netta di calore assorbita dal sistema e ΔW il lavoro compiuto dal sistema. La prima legge della termodinamica afferma che la quantità ΔU , definita da

$$\Delta U = \Delta Q - \Delta W \quad (1.1)$$

è la stessa per tutte le trasformazioni che vanno da un dato stato iniziale a un dato stato finale.

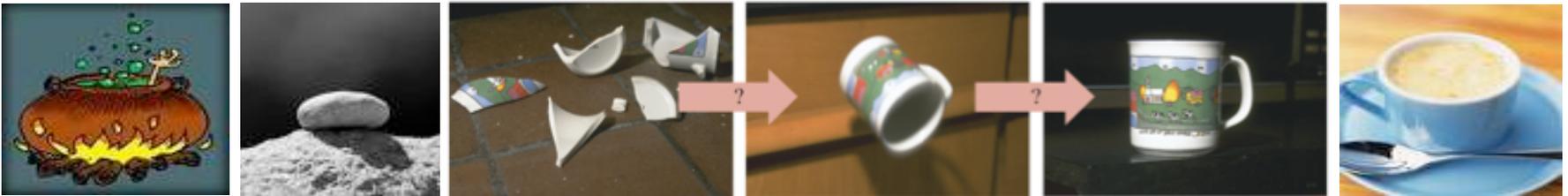
Ciò definisce in modo automatico una funzione di stato U , chiamata energia interna, il cui valore, per qualsiasi stato, può essere ricavato come segue. Si scelga, come riferimento, uno stato fissato arbitrariamente. Allora l'energia interna di qualsiasi stato è $\Delta Q - \Delta W$ in *tutte* le trasformazioni che vanno dallo stato di riferimento allo stato in questione. Essa è definita soltanto a meno di una costante additiva. Empiricamente si osserva che U è una quantità estensiva. Ciò segue dalla proprietà di saturazione delle forze molecolari, cioè, l'energia di una sostanza raddoppia se si raddoppia la sua massa.



La Seconda Legge della Termodinamica

Più in generale, la *prima legge della termodinamica* mette sullo stesso piano calore e lavoro e stabilisce che l'energia totale (meccanica + termica) di un sistema isolato si conserva durante qualsiasi trasformazione di stato. Essa **non spiega** però come mai in natura si osservino, ad esempio, solo trasformazioni **spontanee** in cui **il lavoro si trasforma tutto in calore**, e quest'ultimo **fluisce dagli oggetti più caldi a quelli più freddi**, mentre non si osservano mai i fenomeni opposti (nel qual caso l'energia totale continuerebbe ancora comunque a conservarsi).

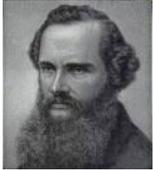
Esistono moltissimi esempi in natura di trasformazioni che **avvengono solo in verso temporale** ma mai nel verso opposto: *perché quando mettiamo una pentola sul fuoco il calore passa dal fuoco alla pentola e non viceversa? perché un sasso che cade a terra dall'alto si riscalda a causa dell'urto col terreno, ma un sasso che si trova già a terra, se riscaldato, non si solleva? Perché i vasi di vetro si rompono in mille pezzi, mentre i mille pezzi di vetro non si ricompongono mai spontaneamente a formare un vaso? Perché se mettete il caffè nel latte e mescolate ottenete un caffelatte, ma se mescolate un caffelatte non otterrete mai spontaneamente la separazione tra latte e caffè?*



In tutti questi esempi, la prima legge della termodinamica non sarebbe violata da nessuna delle trasformazioni inverse (che, a livello microscopico, sono assolutamente compatibili con le equazioni del moto deterministiche delle singole molecole, che non cambiano invertendo il segno della variabile t), ma esse non avvengono comunque perché in tal caso **sarebbe violata un'altra, seconda e fondamentale, legge della termodinamica**, formulata dai fisici nella seconda metà dell'Ottocento.

I due enunciati della Seconda Legge

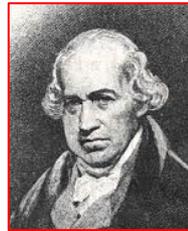
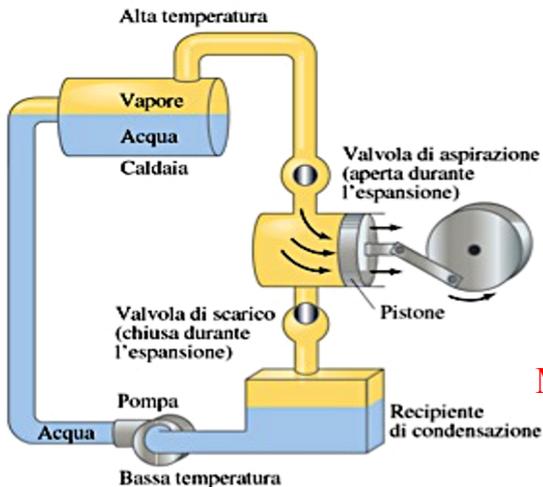
Il fondamento sperimentale della seconda legge è il senso comune, come dimostrano queste due formulazioni equivalenti che fanno riferimento alle cosiddette “macchine termiche”:



Enunciato di Kelvin. Non esiste trasformazione termodinamica il cui *solo* effetto sia quello di estrarre una certa quantità di calore da un dato serbatoio termico e di convertirla interamente in lavoro. **(1851)**



Enunciato di Clausius. Non esiste trasformazione termodinamica il cui *solo* effetto sia quello di estrarre una certa quantità di calore da un serbatoio più freddo e di trasferirla in un serbatoio più caldo. **(1850)**



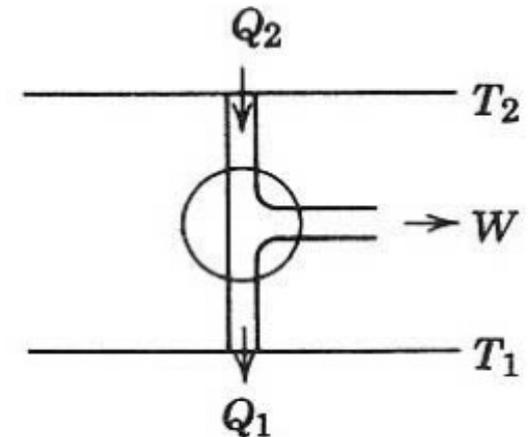
James Watt
(1736-1819)

Macchina a vapore
1769



Sadi Carnot
(1796-1832)

Macchina ideale
1824



Rendimento: $\eta_C = 1 - \frac{T_1}{T_2} \geq \eta_{reale} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2}$

L'Entropia e la Terza Legge della Termodinamica

La formulazione più nota della seconda legge della termodinamica non ha a che fare esplicitamente con le macchine termiche, bensì con una grandezza fisica molto importante ed affascinante, la cosiddetta entropia: **“In qualsiasi trasformazione spontanea l'entropia di un sistema isolato (ovvero quella di un sistema non isolato + quella dell'ambiente), aumenta sempre”**.



Rudolf Clausius
(1822-1888)

Il concetto di **entropia** fu introdotto da **Clausius** nel **1864**. Dato un sistema ad una certa temperatura, volume, pressione ed energia interna, esso avrà anche un dato valore dell'**entropia S**, che è anch'essa una **funzione di stato** del sistema e che rappresenta una misura della sua *incapacità* di compiere lavoro utile.

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} = S(B) - S(A) \quad \text{REV.}$$

$$S(B) - S(A) \geq 0 \quad \text{IRREV.}$$

L'entropia di un sistema allo zero assoluto è una costante universale, la quale si può assumere uguale a zero.

$$S(A) \equiv \int_0^A \frac{dQ}{T}$$

Esempio: Una mole di gas ideale si espande dal volume V_1 al volume V_2 in due modi: espansione isoterma reversibile ed espansione libera irreversibile. Calcoliamo la variazione di entropia del gas e dell'ambiente circostante.

Esempio 1: Espansione isoterma reversibile

Espansione isoterma reversibile. Il dispositivo è illustrato in figura 1.8. Nel diagramma P - V sono rappresentati gli stati del gas (e non di ciò che lo circonda). Poiché il gas è ideale, $U = U(T)$; quindi $\Delta U = 0$. La quantità di calore assorbito è uguale al lavoro compiuto, il quale è rappresentato dall'area ombreggiata nel diagramma P - V :

$$\Delta Q = \int_{V_1}^{V_2} P dV \rightarrow \Delta Q = RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV \rightarrow \Delta Q = RT \log \frac{V_2}{V_1}$$

Quindi si ha

$$(\Delta S)_{\text{gas}} = \int \frac{dQ}{T} = \frac{\Delta Q}{T} = R \log \frac{V_2}{V_1}$$

Il serbatoio fornisce una quantità di calore $-\Delta Q$. Quindi

$$(\Delta S)_{\text{serbatoio}} = -\frac{\Delta Q}{T} = -R \log \frac{V_2}{V_1}$$

La variazione di entropia dell'intero sistema è zero. Una quantità di lavoro

$$W = \Delta Q = -RT \log \frac{V_2}{V_1}$$

è immagazzinata nella molla attaccata al pistone. Questa può essere usata per comprimere il gas, invertendo la trasformazione.

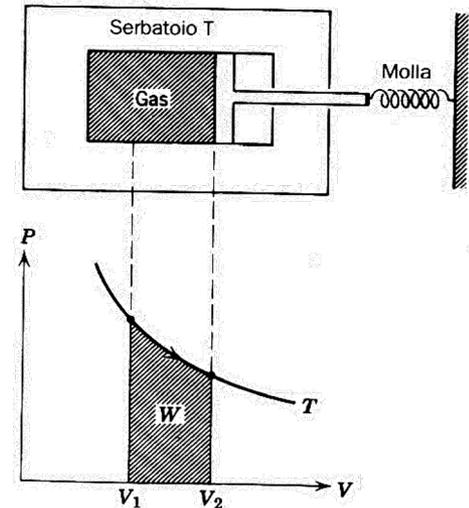


Figura 1.8
Espansione isoterma reversibile di un gas ideale.

Esempio 2: Espansione libera

Espansione libera. Questo processo è illustrato in figura 1.3. Gli stati iniziale e finale sono gli stessi che nell'espansione isoterma reversibile, quindi $(\Delta S)_{\text{gas}}$ è la stessa poiché S è una funzione di stato. Così si ha

$$(\Delta S)_{\text{gas}} = R \log \frac{V_2}{V_1}$$

inoltre, poiché nessun calore viene fornito dal serbatoio, abbiamo

$$(\Delta S)_{\text{serbatoio}} = 0$$

avendo così, per l'intero sistema formato dal gas più serbatoio, un incremento di entropia:

$$(\Delta S)_{\text{totale}} = R \log \frac{V_2}{V_1}$$

In confronto al caso precedente, un ammontare di energia utile

$$W = T(\Delta S)_{\text{totale}}$$

viene "sprecata", poiché poteva essere estratta espandendo il gas in modo reversibile. Questo esempio mostra che l'irreversibilità è generalmente "dispendiosa" ed è caratterizzata da un aumento di entropia del sistema totale che si sta considerando. Per questa ragione, l'entropia di uno stato può essere vista come una misura dell'inutilizzabilità dell'energia in quello stato.

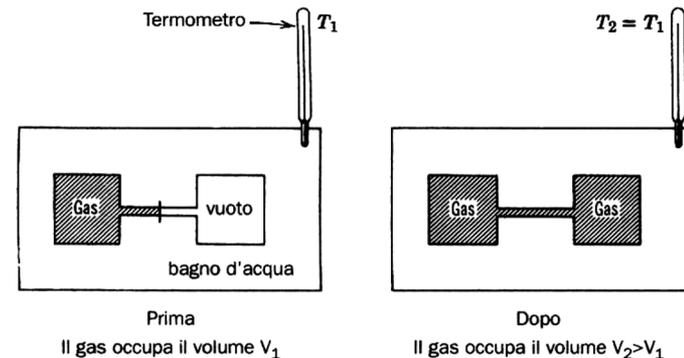


Figura 1.3

Potenziali Termodinamici e Relazioni di Maxwell

ENERGIA INTERNA:

$$\Delta U = Q - W$$

$$dU = -PdV + TdS$$

$$\Delta S \geq 0 \text{ (s.isolato)}$$

ENERGIA LIBERA DI HELMOLTZ:

$$A = U - TS$$

$$dA = -PdV - SdT$$

$$\Delta A \leq 0 \text{ (} W = 0, T \text{ costante)}$$

ENTALPIA:

$$H = U + PV$$

$$dH = TdS + VdP$$

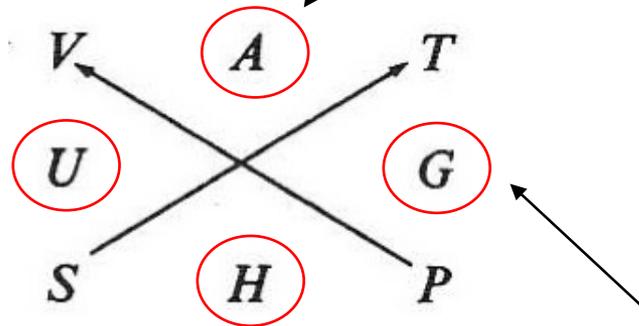
$$\Delta H \leq 0 \text{ (} P \text{ costante)}$$

ENERGIA LIBERA DI GIBBS:

$$G = A + PV$$

$$dG = -SdT + VdP$$

$$\Delta G \leq 0 \text{ (} T \text{ e } P \text{ costanti)}$$



Potenziali Termodinamici e Relazioni di Maxwell

ENERGIA INTERNA:

$$\Delta U = Q - W$$

$$dU = -PdV + TdS$$

$$\Delta S \geq 0 \text{ (s.isolato)}$$

ENERGIA LIBERA DI HELMOLTZ:

$$A = U - TS$$

$$dA = -PdV - SdT$$

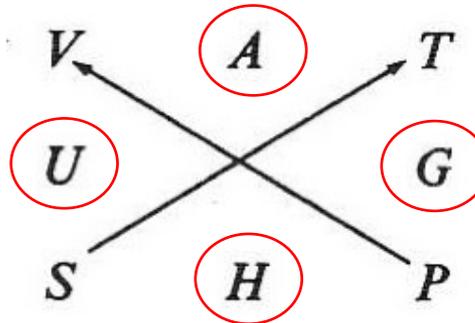
$$\Delta A \leq 0 \text{ (} W = 0, T \text{ costante)}$$

$$P = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T$$

$$S = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V$$

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$$

$$P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$$



$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$$

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T$$

ENTALPIA:

$$H = U + PV$$

$$dH = TdS + VdP$$

$$\Delta H \leq 0 \text{ (} P \text{ costante)}$$

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S$$

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P$$

ENERGIA LIBERA DI GIBBS:

$$G = A + PV$$

$$dG = -SdT + VdP$$

$$\Delta G \leq 0 \text{ (} T \text{ e } P \text{ costanti)}$$

L'Entropia dell'Universo

Possiamo, ora, permetterci di fare alcune riflessioni. L'entropia dell'universo, che per sua natura è un sistema isolato, non può mai decrescere. Inoltre, abbiamo un'ampia evidenza, basta guardarci attorno, che l'universo non è immutabile, e che gran parte dei cambiamenti è irreversibile. Ne deduciamo che l'entropia dell'universo è in costante crescita e porterà inesorabilmente alla “morte termica” dell'universo, cioè allo stato di massima entropia. È questo il destino dell'universo? In un universo in cui vale la seconda legge la risposta affermativa è inevitabile. In realtà, comunque, il nostro universo non è fatto così, sebbene non si possa arrivare a tale conclusione rimanendo nell'ambito della termodinamica.

Il nostro universo è regolato dalle leggi molecolari, la cui invarianza per inversione temporale impedisce l'esistenza di ogni fenomeno naturale che sia in grado di distinguere in modo assoluto tra passato e futuro. La risposta appropriata al quesito che abbiamo posto è no. La ragione è che la seconda legge della termodinamica non può essere una legge rigorosa della natura.

Questo fa nascere una nuova domanda: “In che senso, e fino a che punto, la seconda legge della termodinamica è corretta?” Esamineremo tale domanda nella nostra discussione sulla teoria cinetica (si veda il paragrafo 4.4) dove vedremo che la seconda legge della termodinamica è soddisfatta soltanto “in media”, e che, nei fenomeni macroscopici, le deviazioni da questa legge sono così rare che, ai fini pratici, è come se non avvenissero mai.

Teoria Cinetica dei Gas (Ideali)

Oggi sappiamo che è possibile dare una **interpretazione microscopica** della **temperatura** e della **pressione** di un gas in termini del **moto** frenetico e casuale dei suoi atomi o delle sue molecole e dei loro **urti** con le pareti del contenitore: in linea di principio si potrebbe dunque pensare di applicare le leggi della meccanica classica di Newton alle sia pur numerosissime (circa $10^{25}/\text{m}^3$, a STP) molecole di un gas perfetto, per studiare come dal loro moto emergano le caratteristiche macroscopiche (P, V, T) del sistema considerato.



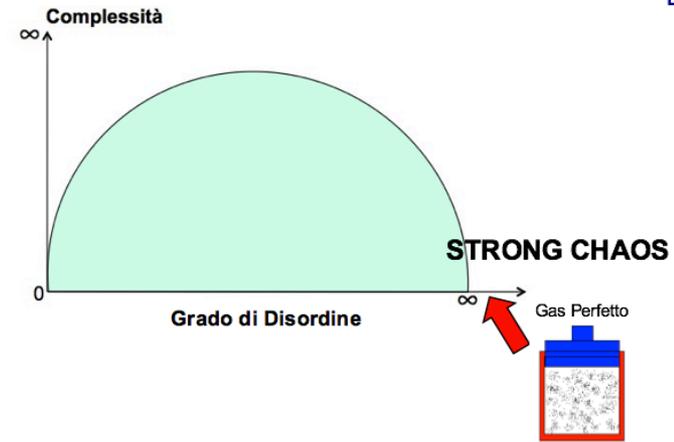
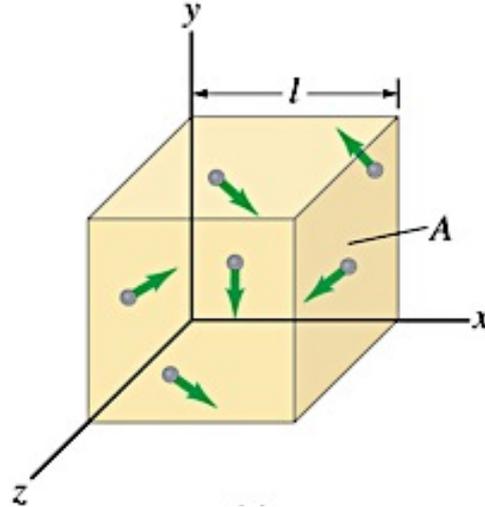
Il problema è che, attualmente, un **tale compito va al di là delle capacità di qualsiasi moderno computer**, dunque per capire come le proprietà macroscopiche di un gas perfetto emergano dalle caratteristiche microscopiche delle sue molecole bisogna ricorrere a **ragionamenti di tipo statistico**.

Di questo si occupa la cosiddetta “**teoria cinetica**” dei gas, teoria che (seguendo le linee tracciate da **Bernoulli** nel 1738) anticipò storicamente, nella seconda metà dell’Ottocento (**Krönig, Clausius, Maxwell, 1856-1859**), l’avvento della **Meccanica Statistica** (**Boltzmann, 1871**). A partire da alcune *ipotesi semplificative* (cioè che **(1)** il gas sia ideale, che **(2)** le sue molecole siano numerosissime e di volume trascurabile, che **(3)** obbediscano alle leggi della meccanica classica e che **(4)** gli urti delle molecole con le altre molecole o con le pareti del contenitore siano perfettamente elastici e di breve durata – il che permette di *trascurare l’energia potenziale* associata alle collisioni), la Teoria Cinetica riesce a ricavare una **relazione della massima importanza che lega l’energia cinetica media delle molecole di un gas alla sua temperatura assoluta**.

Teoria Cinetica Classica secondo Maxwell



James C. Maxwell
1859



Utilizzando le leggi di Newton applicate alle N molecole di un gas ideale racchiuso in un recipiente cubico, e introducendo la fondamentale ipotesi che il moto di queste molecole sia completamente casuale (**ipotesi di “caos molecolare”**), è facile ricavare l'espressione della loro **energia cinetica media \bar{K}** :

$$\bar{K} = \frac{3}{2} kT$$

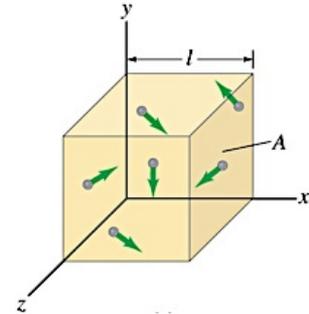
$$k = \frac{R}{N_A} \quad \text{Costante di Boltzmann}$$

Quest'ultima equazione conferma quantitativamente, come già più volte detto in precedenza, che **l'energia cinetica media di traslazione delle molecole in moto casuale in un gas ideale è direttamente proporzionale alla temperatura assoluta T del gas**. In altre parole, più alta è la temperatura, più velocemente si muoveranno le molecole: questa è la *relazione fondamentale della teoria cinetica dei gas!*



Ludwig Boltzmann
(1844-1906)

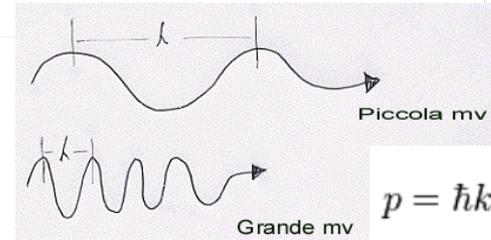
La Teoria Cinetica Classica secondo Boltzmann



Il sistema che si considera nella teoria cinetica classica dei gas è un gas diluito di N molecole racchiuso in una scatola di volume V . La temperatura è sufficientemente alta e la densità sufficientemente bassa affinché le molecole siano pacchetti d'onda localizzati di estensione piccola rispetto alla distanza media intermolecolare. Per realizzare ciò, la lunghezza d'onda media di de Broglie di una molecola deve essere molto più piccola della separazione media tra le particelle:

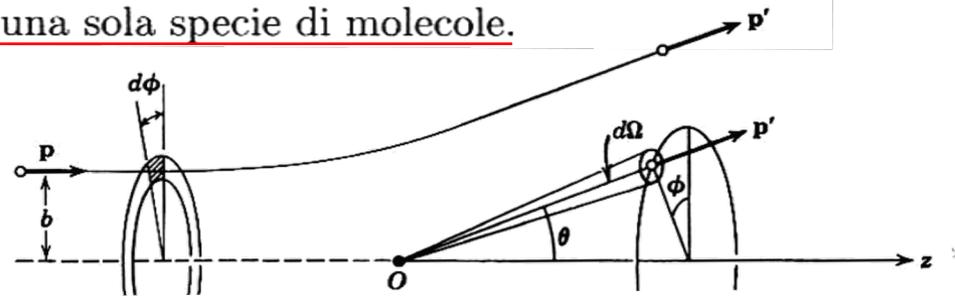
$$\bar{K} = \frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{3}{2} kT \rightarrow \bar{p} = m \bar{v} = \sqrt{3mkT}$$

$$\frac{h}{\sqrt{3mkT}} \ll \left(\frac{V}{N} \right)^{\frac{1}{3}}$$



Sotto queste condizioni, ciascuna molecola può essere considerata una particella classica con posizione e impulso piuttosto ben definiti. Inoltre, due molecole possono essere considerate come distinte l'una dall'altra. Le molecole interagiscono tra loro tramite collisioni la cui natura è definita attraverso una certa sezione d'urto differenziale di diffusione σ . Nel corso della nostra discussione sulla teoria cinetica considereremo soltanto il caso particolare di un sistema formato da una sola specie di molecole.

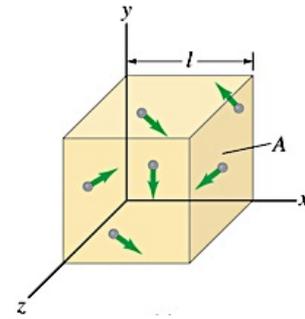
Sezione d'urto differenziale:
numero di molecole diffuse per secondo
nell'elemento infinitesimo di angolo solido





Ludwig Boltzmann
(1844-1906)

La Teoria Cinetica Classica secondo Boltzmann

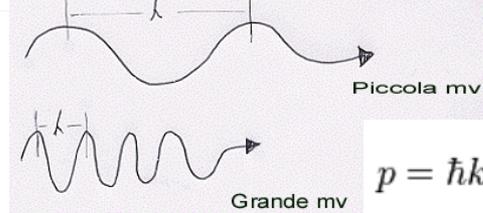


Il sistema che si considera nella teoria cinetica classica dei gas è un gas diluito di N molecole racchiuso in una scatola di volume V . La temperatura è sufficientemente alta e la densità sufficientemente bassa affinché le molecole siano pacchetti d'onda localizzati di estensione piccola rispetto alla distanza media intermolecolare. Per realizzare ciò, la lunghezza d'onda media di de Broglie di una molecola deve essere molto più piccola della separazione media tra le particelle:

$$\bar{K} = \frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{3}{2} kT \rightarrow \bar{p} = m \bar{v} = \sqrt{3mkT}$$

$$\frac{h}{\sqrt{3mkT}} \ll \left(\frac{V}{N} \right)^{\frac{1}{3}}$$

Particella = onda piana di impulso p



Sotto queste condizioni, ciascuna molecola può essere considerata una particella classica con posizione e impulso piuttosto ben definiti. Inoltre, due molecole possono essere considerate come distinte l'una dall'altra. Le molecole interagiscono tra loro tramite collisioni la cui natura è definita attraverso una certa sezione d'urto differenziale di diffusione σ . Nel corso della nostra discussione sulla teoria cinetica considereremo soltanto il caso particolare di un sistema formato da una sola specie di molecole.

Si può fare un'importante semplificazione del problema ignorando la struttura atomica delle pareti che contengono il gas che si sta considerando. Cioè, le pareti fisiche del contenitore sono rimpiazzate da pareti ideali che agiscono in modo semplice sulle molecole di gas che le urtano, per esempio le riflettono elasticamente.



Ludwig Boltzmann
(1844-1906)

La Funzione di Distribuzione

Invece di concentrarsi sul moto di ciascuna molecola Boltzmann propose di fare attenzione piuttosto alla funzione di distribuzione $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$, definita in modo che

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d^3r d^3p \quad (3.2)$$

sia il numero di molecole che, al tempo t , hanno posizioni che giacciono all'interno di un elemento di volume d^3r intorno ad \mathbf{r} e quantità di moto che giacciono all'interno di un elemento di volume d^3p dello spazio degli impulsi intorno a \mathbf{p} . Gli elementi di volume d^3r e d^3p non si assumono letteralmente come quantità matematiche infinitesime. Essi sono elementi di volume finito, larghi abbastanza per contenere un numero molto grande di molecole e al tempo stesso abbastanza piccoli da essere considerati essenzialmente dei punti se paragonati a dimensioni macroscopiche. La realizzabilità di tale scelta può essere mostrata da un esempio. In condizioni standard, in un gas vi sono circa 3×10^{19} molecole/cm³. Se scegliamo $d^3r \sim 10^{-10}$ cm³, che è abbastanza piccolo da essere considerato un punto, in d^3r vi è un numero di molecole che è ancora dell'ordine di 3×10^9 .

Spazio fisico
(3dim)

Spazio degli impulsi
(3dim)

$$\boxed{d^3r}$$



$$\boxed{d^3p}$$



Spazio μ



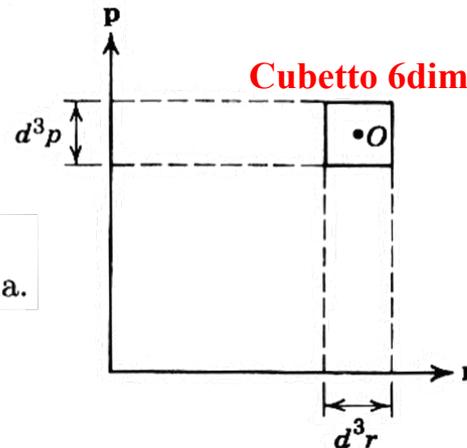
Ludwig Boltzmann
(1844-1906)

Lo Spazio μ di Boltzmann

Per precisare ulteriormente la definizione di $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$, consideriamo lo spazio a sei dimensioni, chiamato spazio μ , generato dalle coordinate \mathbf{r}, \mathbf{p} di una molecola.^(*) Lo spazio μ è rappresentato schematicamente nella figura 3.1. Un punto in questo spazio rappresenta lo stato di una molecola. Ad ogni istante di tempo, lo stato dell'intero sistema di N molecole è rappresentato da N punti nello spazio μ . Costruiamo un elemento di volume $d^3r d^3p$ intorno a ciascun punto nello spazio μ , come quello mostrato relativamente al punto O in figura 3.1. Se contiamo il numero di punti all'interno di questo elemento di volume, il risultato è per definizione $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d^3r d^3p$. Se la grandezza di tali elementi di volume viene scelta in modo tale che ciascuno di essi contenga un numero molto grande di punti, come 10^9 , e se la densità di tali punti non varia rapidamente da un elemento a quello vicino, allora $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ può essere considerata una funzione continua dei suoi argomenti. Se ricopriamo l'intero spazio μ con questi elementi di volume, possiamo fare l'approssimazione

$$\sum f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d^3r d^3p \approx \int f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d^3r d^3p \quad (3.3)$$

dove la somma a sinistra si estende sui centri di tutti gli elementi di volume, e l'integrale a destra è inteso nel senso dell'analisi matematica. Sottintenderemo sempre tale approssimazione.



(*) Per brevità, ci si riferisce alle coordinate di una molecola intendendo l'insieme delle coordinate spaziali e della quantità di moto r, p .

Figura 3.1
Lo spazio esa-dimensionale μ di una molecola.

Lo Spazio μ di Boltzmann

Avendo definito la funzione di distribuzione, possiamo esprimere l'informazione che vi sono N molecole nel volume V tramite la condizione di normalizzazione

$$\int f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d^3r d^3p = N \quad (3.4)$$

Se le molecole sono uniformemente distribuite nello spazio, cosicché f non dipende da \mathbf{r} , allora

$$\int f(\mathbf{p}, t) d^3p = \frac{N}{V} \quad (3.5)$$

Lo scopo della teoria cinetica è quello di trovare la funzione di distribuzione $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ per una data forma di interazione molecolare. La forma che assume $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ nel limite $t \rightarrow \infty$ conterrà tutte le proprietà di equilibrio del sistema. L'obiettivo della teoria cinetica include quindi la deduzione della termodinamica di un gas diluito.

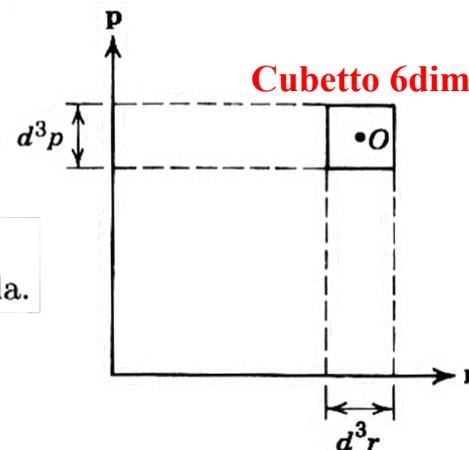


Figura 3.1

Lo spazio esa-dimensionale μ di una molecola.

Un esempio di dinamica in uno
Spazio μ di Boltzmann
a due dimensioni

Ricordate il Pendolo Conservativo?

The Hamiltonian for this system is expressed as the sum of kinetic energy of rotation about the pivot point and gravitational potential energy (relative to the equilibrium point when the pendulum mass hangs downward):

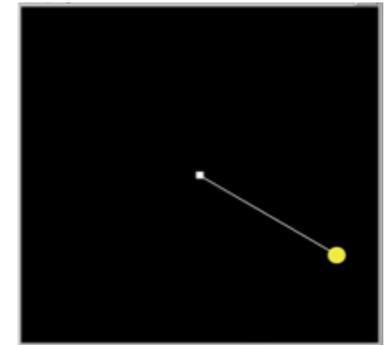
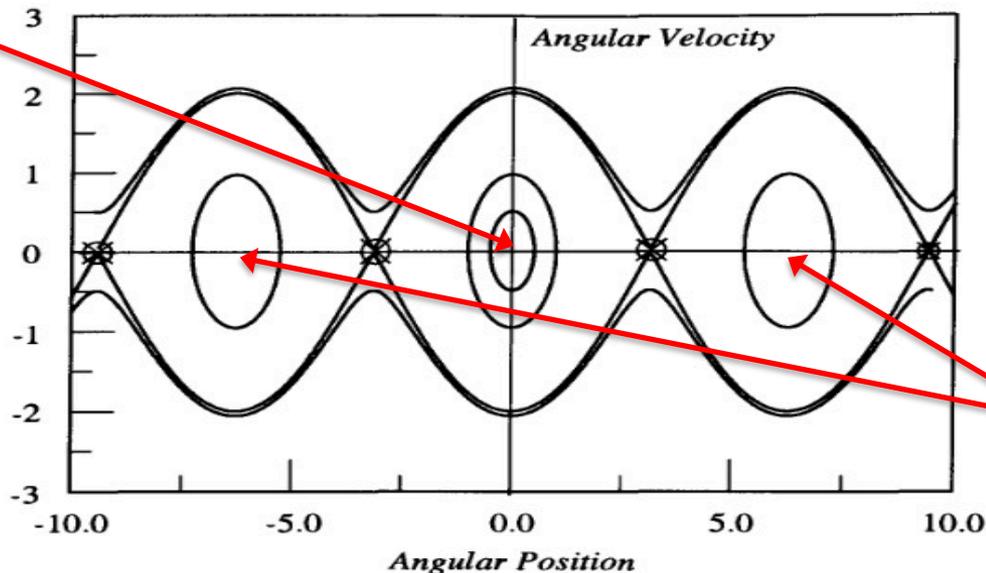
$$H = \frac{p_{\theta}^2}{2mL^2} + mgL(1 - \cos \theta)$$

Se $m=g=L=1$:

$$H = \frac{p_{\theta}^2}{2} + (1 - \cos \theta)$$

where p_{θ} is the angular momentum associated with the rotation about the axis and g is the acceleration due to gravity. Thus, we see that the pendulum is a one-degree-of-freedom system (with a two-dimensional phase space). Hence, by the arguments presented earlier, it is an integrable system with one constant of the motion, namely its total mechanical energy E .

Punto fisso
"ellittico"
nell'origine



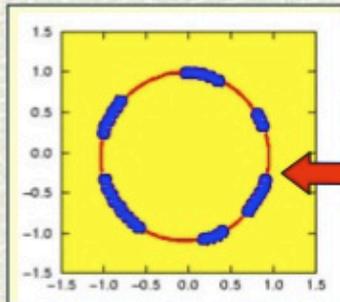
Altri punti fissi
ellittici

Il modello HMF

L'Hamiltonian Mean Field (HMF) model è un modello XY a rotatori planari (di massa e modulo unitari) con interazione a range infinito, definito dalla seguente hamiltoniana classica nelle N coppie di variabili canoniche: $\{\theta_i, p_i\}$

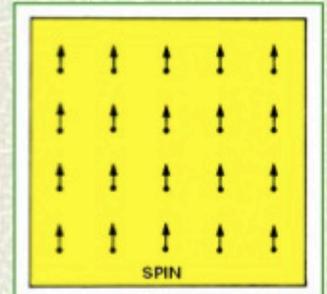
$$H = K + V = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2} + \frac{1}{2N} \sum_{i,j=1}^N [1 - \cos(\vartheta_i - \vartheta_j)]$$

Antoni and Ruffo PRE 52 (1995) 2361



...o come un sistema di **particelle interagenti in moto su un cerchio unitario.**

L'HMF può essere visto come un semplice reticolo di **spin accoppiati...**

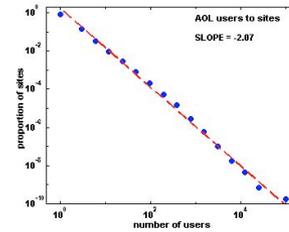


L'importanza di HMF sta nel fatto che il suo comportamento sembra essere **paradigmatico di una ampia classe di sistemi con interazioni a lungo range**, come per esempio sistemi nucleari o astrofisici (self-gravitating systems), e riveste un interesse particolare per lo studio della multiframmentazione e dei clusters atomici.

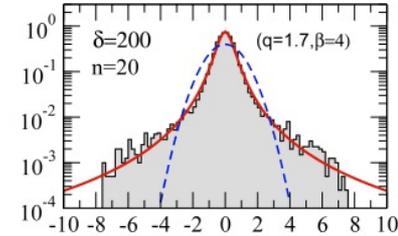
HMF: un modello per la q-Statistics



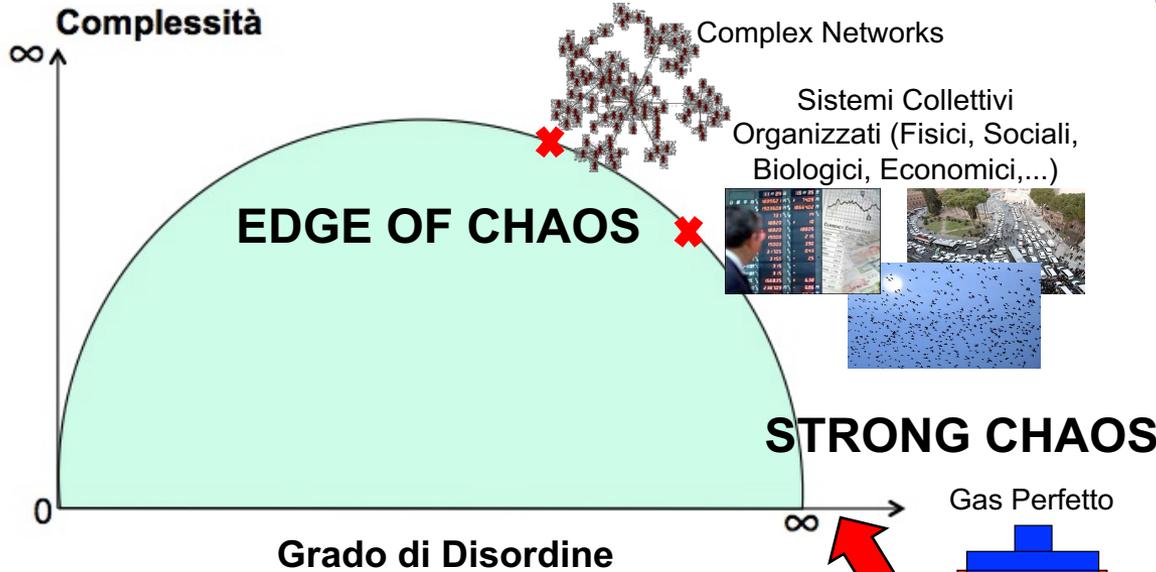
Meccanica Statistica Generalizzata di Tsallis



LEGGE DI POTENZA



q-GAUSSIANA

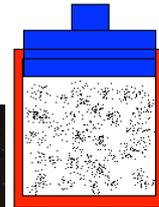


Complex Networks

Sistemi Collettivi Organizzati (Fisici, Sociali, Biologici, Economici,...)



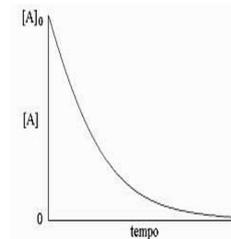
Gas Perfetto



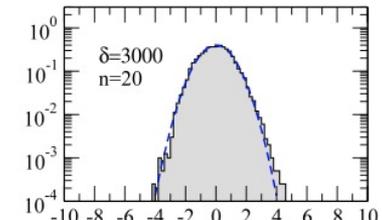
Universo come gas perfetto di Galassie



Meccanica Statistica di Boltzmann-Gibbs



ESPONENZIALE



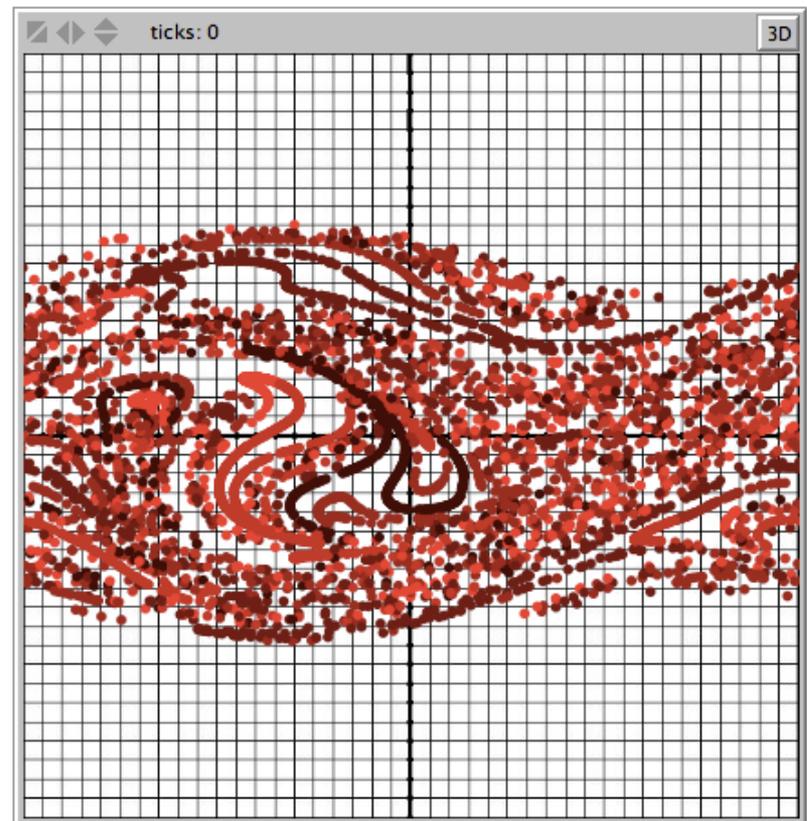
GAUSSIANA



hmf-unitcircle.nlogo



hmf-muspace.nlogo

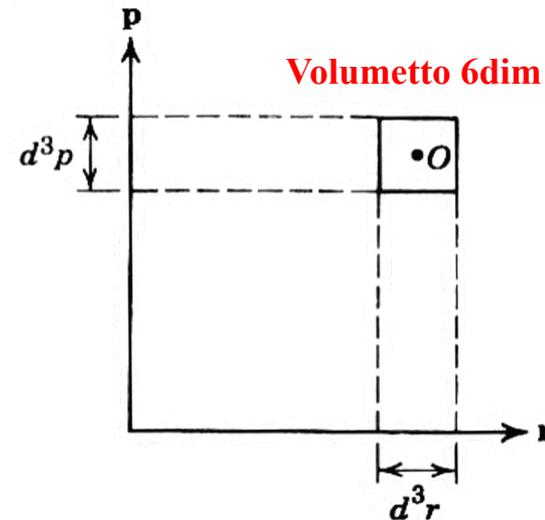
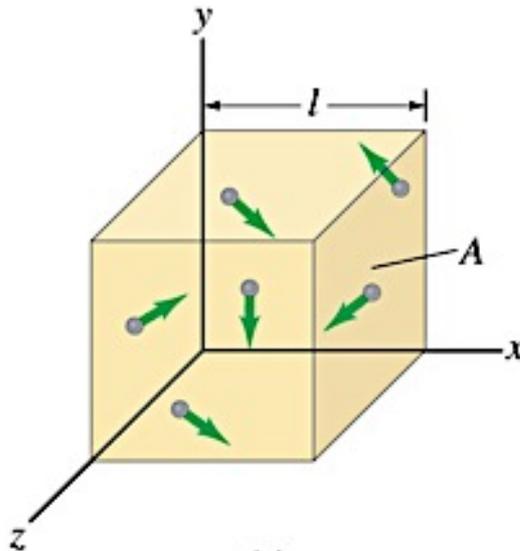


Funzione di Distribuzione in assenza di Collisioni ($\sigma = 0$)

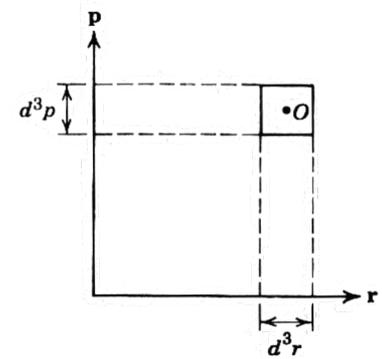
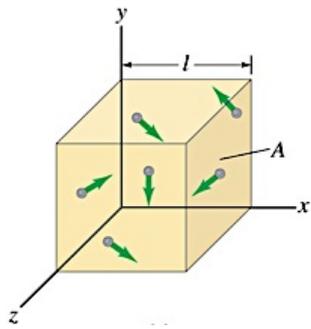
$$f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d^3r d^3p$$

Numero di molecole che, al tempo t , si trovano nel volumetto $d^3r d^3p$, centrato in $O \cong (\mathbf{r}, \mathbf{p})$

Lo scopo della teoria cinetica è quello di trovare la funzione di distribuzione $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ per una data forma di interazione molecolare. La forma che assume $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ nel limite $t \rightarrow \infty$ conterrà tutte le proprietà di equilibrio del sistema. L'obiettivo della teoria cinetica include quindi la deduzione della termodinamica di un gas diluito.



Funzione di Distribuzione in assenza di Collisioni ($\sigma = 0$)



Per raggiungere tale scopo, il nostro primo compito sarà quello di trovare l'equazione del moto per la funzione di distribuzione. Tale funzione dipende dal tempo poiché, in un dato elemento di volume dello spazio μ , le molecole entrano ed escono costantemente. Supponiamo che non vi siano collisioni molecolari (cioè $\sigma = 0$), allora una molecola con coordinate (\mathbf{r}, \mathbf{p}) all'istante t avrà le coordinate $(\mathbf{r} + \mathbf{v}\delta t, \mathbf{p} + \mathbf{F}\delta t)$ al tempo $t + \delta t$, dove \mathbf{F} è la forza esterna che agisce su una molecola e $\mathbf{v} = \mathbf{p}/m$ è la velocità. Possiamo assumere δt come una quantità realmente infinitesima. Così tutte le molecole contenute nell'elemento $d^3r d^3p$ dello spazio μ in (\mathbf{r}, \mathbf{p}) all'istante t , si troveranno tutte nell'elemento $d^3r' d^3p'$, in $(\mathbf{r} + \mathbf{v}\delta t, \mathbf{p} + \mathbf{F}\delta t)$ all'istante $t + \delta t$. Quindi, in assenza di collisioni, abbiamo l'uguaglianza

$$f(\mathbf{r} + \mathbf{v}\delta t, \mathbf{p} + \mathbf{F}\delta t, t + \delta t) d^3r' d^3p' = f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d^3r d^3p$$

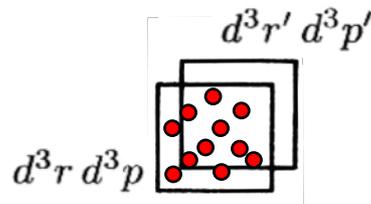
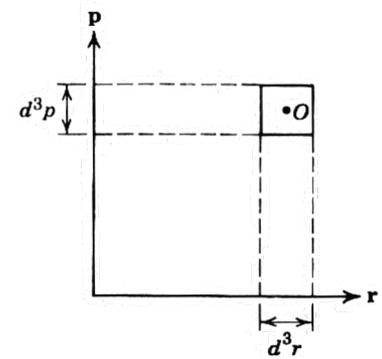
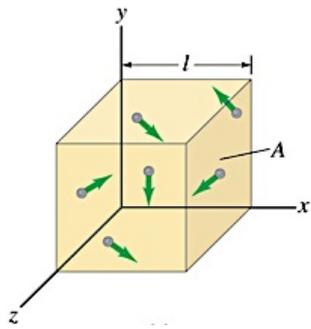


Figura 3.3

Un elemento di volume nello spazio μ al tempo t e $t + \delta t$.

Funzione di Distribuzione in assenza di Collisioni ($\sigma = 0$)



Per raggiungere tale scopo, il nostro primo compito sarà quello di trovare l'equazione del moto per la funzione di distribuzione. Tale funzione dipende dal tempo poiché, in un dato elemento di volume dello spazio μ , le molecole entrano ed escono costantemente. Supponiamo che non vi siano collisioni molecolari (cioè $\sigma = 0$), allora una molecola con coordinate (\mathbf{r}, \mathbf{p}) all'istante t avrà le coordinate $(\mathbf{r} + \mathbf{v}\delta t, \mathbf{p} + \mathbf{F}\delta t)$ al tempo $t + \delta t$, dove \mathbf{F} è la forza esterna che agisce su una molecola e $\mathbf{v} = \mathbf{p}/m$ è la velocità. Possiamo assumere δt come una quantità realmente infinitesima. Così tutte le molecole contenute nell'elemento $d^3r d^3p$ dello spazio μ in (\mathbf{r}, \mathbf{p}) all'istante t , si troveranno tutte nell'elemento $d^3r' d^3p'$, in $(\mathbf{r} + \mathbf{v}\delta t, \mathbf{p} + \mathbf{F}\delta t)$ all'istante $t + \delta t$. Quindi, in assenza di collisioni, abbiamo l'uguaglianza

$$f(\mathbf{r} + \mathbf{v}\delta t, \mathbf{p} + \mathbf{F}\delta t, t + \delta t) d^3r' d^3p' = f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d^3r d^3p$$

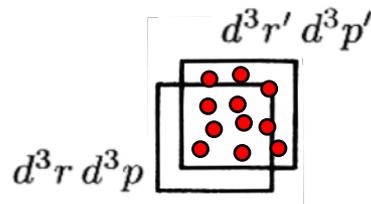
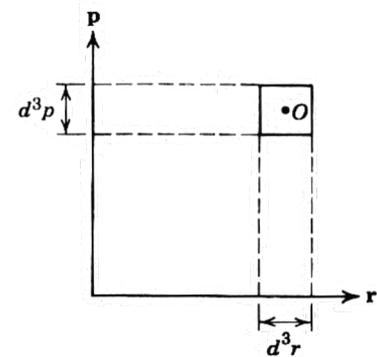
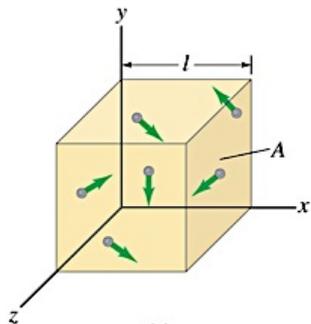


Figura 3.3

Un elemento di volume nello spazio μ al tempo t e $t + \delta t$.

Funzione di Distribuzione in assenza di Collisioni ($\sigma = 0$)



Per raggiungere tale scopo, il nostro primo compito sarà quello di trovare l'equazione del moto per la funzione di distribuzione. Tale funzione dipende dal tempo poiché, in un dato elemento di volume dello spazio μ , le molecole entrano ed escono costantemente. Supponiamo che non vi siano collisioni molecolari (cioè $\sigma = 0$), allora una molecola con coordinate (\mathbf{r}, \mathbf{p}) all'istante t avrà le coordinate $(\mathbf{r} + \mathbf{v}\delta t, \mathbf{p} + \mathbf{F}\delta t)$ al tempo $t + \delta t$, dove \mathbf{F} è la forza esterna che agisce su una molecola e $\mathbf{v} = \mathbf{p}/m$ è la velocità. Possiamo assumere δt come una quantità realmente infinitesima. Così tutte le molecole contenute nell'elemento $d^3r d^3p$ dello spazio μ in (\mathbf{r}, \mathbf{p}) all'istante t , si troveranno tutte nell'elemento $d^3r' d^3p'$, in $(\mathbf{r} + \mathbf{v}\delta t, \mathbf{p} + \mathbf{F}\delta t)$ all'istante $t + \delta t$. Quindi, in assenza di collisioni, abbiamo l'uguaglianza

$$f(\mathbf{r} + \mathbf{v}\delta t, \mathbf{p} + \mathbf{F}\delta t, t + \delta t) d^3r' d^3p' = f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d^3r d^3p$$

che si riduce a

$$f(\mathbf{r} + \mathbf{v}\delta t, \mathbf{p} + \mathbf{F}\delta t, t + \delta t) = f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) \quad (3.6)$$

poichè $d^3r d^3p = d^3r' d^3p'$. Quest'ultimo fatto è facilmente verificato se assumiamo che la forza esterna \mathbf{F} dipende soltanto dalla posizione.

Funzione di Distribuzione in presenza di Collisioni ($\sigma > 0$)

Quando vi sono collisioni (cioè $\sigma > 0$), l'uguaglianza (3.6) deve essere modificata. Scriviamo

$$f(\mathbf{r} + \mathbf{v}\delta t, \mathbf{p} + \mathbf{F}\delta t, t + \delta t) = f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) + \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}} \delta t \quad (3.7)$$

che definisce $(\partial f/\partial t)_{\text{coll}}$. Espandendo il membro di sinistra al primo ordine in δt , otteniamo l'equazione del moto per la funzione di distribuzione per $\delta t \rightarrow 0$:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} + \mathbf{F} \cdot \nabla_{\mathbf{p}}\right) f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}} \quad (3.8)$$

in cui $\nabla_{\mathbf{r}}, \nabla_{\mathbf{p}}$ sono gli operatori gradiente calcolati rispettivamente rispetto a \mathbf{r} e a \mathbf{p} . Questa equazione non ha significato finché non determiniamo $(\partial f/\partial t)_{\text{coll}}$. È nella determinazione di questo termine che diventa rilevante l'assunzione che il sistema sia un gas diluito.

NOTA: ESPANSIONE AL PRIMO ORDINE

$$f(\vec{r} + \vec{v}\delta t, \vec{p} + \vec{F}\delta t, t + \delta t) = f(\vec{r}, \vec{p}, t) + \vec{\nabla}_r f \cdot \vec{v}\delta t + \vec{\nabla}_p f \cdot \vec{F}\delta t + \frac{\partial}{\partial t} f \delta t + O(\delta t^2) + \dots$$

OPERATORI GRADIENTE:

$$\vec{\nabla}_r \equiv \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right)$$

$$\vec{\nabla}_p \equiv \left(\frac{\partial}{\partial p_x}, \frac{\partial}{\partial p_y}, \frac{\partial}{\partial p_z} \right)$$

Funzione di Distribuzione in presenza di Collisioni ($\sigma > 0$)

Quando vi sono collisioni (cioè $\sigma > 0$), l'uguaglianza (3.6) deve essere modificata. Scriviamo

$$f(\mathbf{r} + \mathbf{v}\delta t, \mathbf{p} + \mathbf{F}\delta t, t + \delta t) = f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) + \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} \delta t \quad (3.7)$$

che definisce $(\partial f / \partial t)_{\text{coll}}$. Espandendo il membro di sinistra al primo ordine in δt , otteniamo l'equazione del moto per la funzione di distribuzione per $\delta t \rightarrow 0$:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} + \mathbf{F} \cdot \nabla_{\mathbf{p}} \right) f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} \quad (3.8)$$

in cui $\nabla_{\mathbf{r}}, \nabla_{\mathbf{p}}$ sono gli operatori gradiente calcolati rispettivamente rispetto a \mathbf{r} e a \mathbf{p} . Questa equazione non ha significato finché non determiniamo $(\partial f / \partial t)_{\text{coll}}$. È nella determinazione di questo termine che diventa rilevante l'assunzione che il sistema sia un gas diluito.

Una forma esplicita per $(\partial f / \partial t)_{\text{coll}}$ può essere ottenuta ritornando alla sua definizione (3.7). Si consideri la figura 3.3, in cui il quadrato A rappresenta, nello spazio μ , l'elemento di volume in $\{\mathbf{r}, \mathbf{p}, t\}$ ed il quadrato B rappresenta lo stesso in $\{\mathbf{r} + \mathbf{v}\delta t, \mathbf{p} + \mathbf{F}\delta t, t + \delta t\}$, dove δt viene fatto tendere eventualmente a zero.

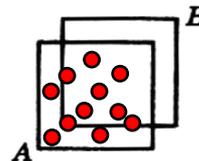


Figura 3.3

Un elemento di volume nello spazio μ al tempo t e $t + \delta t$.

Durante l'intervallo δt , qualche molecola che si trova in A verrà espulsa da A a seguito di una collisione. Consideriamo A così piccolo che una qualunque collisione che subisce una molecola in A sia sufficiente per rimuoverla da esso. Una tale molecola non raggiungerà B . D'altra parte vi sono molecole al di fuori di A che, per mezzo di collisioni, finiranno in A durante l'intervallo di tempo δt e queste finiranno successivamente dentro B . Quindi il numero di molecole che sono in B al tempo $t + \delta t$, con $\delta t \rightarrow 0$, è uguale al numero originario di molecole in A al tempo t più il guadagno *netto* di molecole in A dovuto alle collisioni durante l'intervallo di tempo δt . Questa asserzione è il contenuto della (3.7), e può essere espresso nella forma

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}} \delta t = (\bar{R} - R) \delta t \quad (3.9)$$

dove

$$R \delta t d^3r d^3p = \text{numero di collisioni che avvengono durante il tempo che intercorre tra } t \text{ e } t + \delta t \text{ in cui una delle molecole } \textit{iniziali} \text{ è in } d^3r d^3p \text{ attorno al punto } (\mathbf{r}, \mathbf{p}) \quad (3.10)$$

termine di perdita

$$\bar{R} \delta t d^3r d^3p = \text{numero di collisioni che avvengono durante il tempo che intercorre tra } t \text{ e } t + \delta t \text{ in cui una delle molecole } \textit{finali} \text{ è in } d^3r d^3p \text{ attorno al punto } (\mathbf{r}, \mathbf{p}) \quad (3.11)$$

termine di guadagno

Procedendo ulteriormente, assumiamo che il gas sia estremamente diluito, affinché si possano considerare soltanto collisioni binarie ed ignorare la possibilità che tre o più molecole collidano simultaneamente. Ciò semplifica considerevolmente il calcolo di R ed \bar{R} . È, pertanto, naturale studiare le collisioni binarie. $\{\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2\} \rightarrow \{\mathbf{p}'_1, \mathbf{p}'_2\}$

Collisioni Binarie e Diffusione Classica e Quantistica

In questo problema, l'uso della meccanica classica per calcolare la sezione d'urto differenziale è una vecchia tradizione (che risale a Maxwell), precedente la meccanica quantistica. Comunque, per correttezza, dovremmo usare la meccanica quantistica nonostante il fatto che tra le collisioni consideriamo le molecole come particelle classiche.

La ragione sta nel fatto che, quando le molecole entrano in collisione, le loro funzioni d'onda necessariamente si sovrappongono e ognuna di esse vede l'altra come un'onda piana di impulso definito, piuttosto che come un pacchetto d'onda di posizione ben definita. Inoltre, formulando quantisticamente il problema di diffusione, la cinematica e le simmetrie del problema diventano più evidenti.

Sezione d'urto totale:

numero di molecole diffuse per secondo
nell'angolo solido

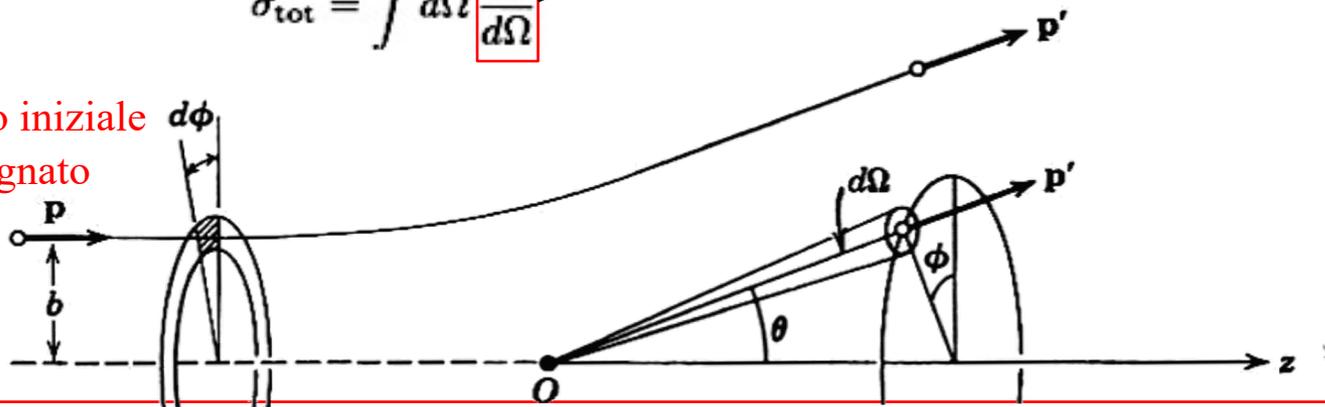
Limite classico

$$\frac{h}{\sqrt{3mkT}} \ll \left(\frac{V}{N}\right)^{\frac{1}{3}}$$

$$\sigma_{\text{tot}} = \int d\Omega \frac{d\sigma}{d\Omega}$$

Sezione d'urto differenziale

Impulso iniziale
assegnato



Collisioni Binarie e Diffusione

Classica e Quantistica

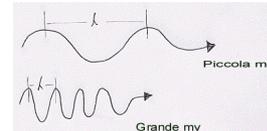
In questo problema, l'uso della meccanica classica per calcolare la sezione d'urto differenziale è una vecchia tradizione (che risale a Maxwell), precedente la meccanica quantistica. Comunque, per correttezza, dovremmo usare la meccanica quantistica nonostante il fatto che tra le collisioni consideriamo le molecole come particelle classiche.

La ragione sta nel fatto che, quando le molecole entrano in collisione, le loro funzioni d'onda necessariamente si sovrappongono e ognuna di esse vede l'altra come un'onda piana di impulso definito, piuttosto che come un pacchetto d'onda di posizione ben definita. Inoltre, formulando quantisticamente il problema di diffusione, la cinematica e le simmetrie del problema diventano più evidenti.

NOTA

Ricordiamo che in meccanica quantistica la funzione d'onda di una particella libera di impulso $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ ed energia $E = \hbar\omega$ è rappresentata da un'onda piana del tipo:

$$\psi(\vec{r}, t) = Ae^{i(\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega t)}$$



Caso quantistico

$$\frac{h}{\sqrt{3mkT}} \approx \left(\frac{V}{N}\right)^{\frac{1}{3}}$$

dal cui modulo quadro si ricava la **densità di probabilità**: $\rho(\vec{r}, t) = |A|^2$

e infine la **densità di corrente di probabilità**: $\vec{J}(\vec{r}, t) = \frac{\hbar\vec{k}}{m} |A|^2$

che in analogia con la densità di corrente di massa in idrodinamica e con la densità di corrente di carica in elettrodinamica è del tipo $\vec{J} = \rho\vec{v}$ e soddisfa la versione quantistica della **equazione di continuità** classica (che ritroveremo più avanti nel teorema di Liouville):

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{J} = 0$$

Collisioni Binarie e Diffusione Classica e Quantistica

In questo problema, l'uso della meccanica classica per calcolare la sezione d'urto differenziale è una vecchia tradizione (che risale a Maxwell), precedente la meccanica quantistica. Comunque, per correttezza, dovremmo usare la meccanica quantistica nonostante il fatto che tra le collisioni consideriamo le molecole come particelle classiche.

La ragione sta nel fatto che, quando le molecole entrano in collisione, le loro funzioni d'onda necessariamente si sovrappongono e ognuna di esse vede l'altra come un'onda piana di impulso definito, piuttosto che come un pacchetto d'onda di posizione ben definita. Inoltre, formulando quantisticamente il problema di diffusione, la cinematica e le simmetrie del problema diventano più evidenti.

La Matrice di Transizione per le collisioni binarie

$$\{\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2\} \rightarrow \{\mathbf{p}'_1, \mathbf{p}'_2\}$$

In meccanica quantistica la quantità fondamentale di un processo di diffusione è la matrice di transizione (matrice T), i cui elementi sono gli elementi di matrice di un certo operatore $T(E)$ tra lo stato iniziale (i) e lo stato finale (f):

$$T_{fi} = \langle 1', 2' | T(E) | 1, 2 \rangle$$

La matrice T è invariante per rotazioni e riflessioni spaziali e per inversione temporale, perché tutte le interazioni molecolari nascono dall'interazione elettromagnetica, la quale possiede le suddette proprietà di invarianza. Esplicitamente, abbiamo

inv. per rotazione $\langle \mathbf{p}'_2, \mathbf{p}'_1 | T | \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2 \rangle = \langle R\mathbf{p}'_2, R\mathbf{p}'_1 | T | R\mathbf{p}_1, R\mathbf{p}_2 \rangle$

inv. per riflessione $\langle \mathbf{p}'_2, \mathbf{p}'_1 | T | \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2 \rangle = \langle -\mathbf{p}_2, -\mathbf{p}_1 | T | -\mathbf{p}'_1, -\mathbf{p}'_2 \rangle$

Caso quantistico

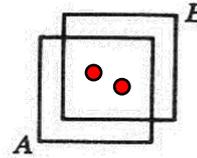
$$\frac{h}{\sqrt{3mkT}} \approx \left(\frac{V}{N} \right)^{\frac{1}{3}}$$

inv. per invers. temporale

$$T_{fi} = T_{if}$$

Collisioni Binarie e Funzione di Correlazione

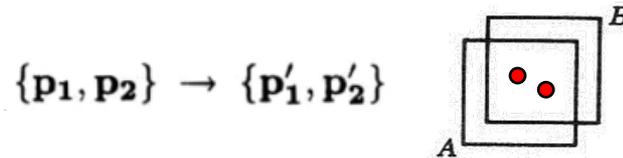
$$\{p_1, p_2\} \rightarrow \{p'_1, p'_2\}$$



In queste approssimazioni si può dimostrare che, **assegnato un impulso iniziale p_1** ad una delle due particelle (molecole) in collisione nell'elemento di volume d^3r (dello spazio reale), si avrà:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}} = \bar{R} - R = \int d^3p_2 d^3p'_1 d^3p'_2 \delta^4(P_f - P_i) |T_{fi}|^2 (F_{1'2'} - F_{12}) \quad (3.31)$$

Collisioni Binarie e Funzione di Correlazione



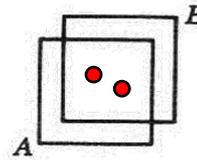
In queste approssimazioni si può dimostrare che, **assegnato un impulso iniziale \mathbf{p}_1** ad una delle due particelle (molecole) in collisione nell'elemento di volume d^3r (dello spazio reale), si avrà:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}} = \bar{R} - R = \int d^3p_2 d^3p'_1 d^3p'_2 \delta^4(P_f - P_i) |T_{fi}|^2 (F_{1'2'} - F_{12}) \quad (3.31)$$

dove $F_{12} = F(\mathbf{r}, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, t)$ è la “**funzione di correlazione a due particelle**” che esprime la probabilità di trovare le due particelle all'interno dell'elemento di volume $d^3r d^3p_1$ (nello spazio μ) *prima* dell'urto (**legata al termine di perdita R**), mentre evidentemente $F_{1'2'} = F(\mathbf{r}, \mathbf{p}'_1, \mathbf{p}'_2, t)$ esprimerà la probabilità di trovarle nello stesso elemento di volume *dopo* l'urto (**legata al termine di guadagno \bar{R}**).

Collisioni Binarie e Funzione di Correlazione

$$\{\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2\} \rightarrow \{\mathbf{p}'_1, \mathbf{p}'_2\}$$



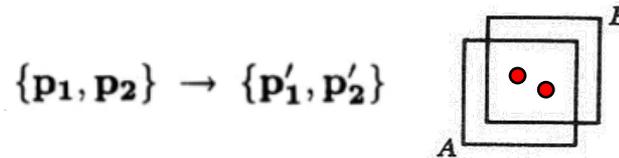
In queste approssimazioni si può dimostrare che, **assegnato un impulso iniziale \mathbf{p}_1** ad una delle due particelle (molecole) in collisione nell'elemento di volume d^3r (dello spazio reale), si avrà:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}} = \bar{R} - R = \int d^3p_2 d^3p'_1 d^3p'_2 \delta^4(P_f - P_i) |T_{fi}|^2 (F_{1'2'} - F_{12}) \quad (3.31)$$

dove $F_{12} = F(\mathbf{r}, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, t)$ è la “**funzione di correlazione a due particelle**” che esprime la probabilità di trovare le due particelle all'interno dell'elemento di volume $d^3r d^3p_1$ (nello spazio μ) *prima* dell'urto (**legata al termine di perdita R**), mentre evidentemente $F_{1'2'} = F(\mathbf{r}, \mathbf{p}'_1, \mathbf{p}'_2, t)$ esprimerà la probabilità di trovarle nello stesso elemento di volume *dopo* l'urto (**legata al termine di guadagno \bar{R}**).

$|T_{fi}|^2$ è invece il modulo quadro dell'elemento fi -esimo della **matrice di transizione quantistica T** , che esprime appunto la **probabilità di transizione** da uno stato quantistico iniziale i (delle due particelle prima dell'urto) ad uno stato finale f (dopo l'urto) sotto certe **condizioni di simmetria** ($T_{fi} = T_{if}$, cioè: $\langle \mathbf{p}'_2, \mathbf{p}'_1 | T | \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2 \rangle = \langle \mathbf{p}_2, \mathbf{p}_1 | T | \mathbf{p}'_1, \mathbf{p}'_2 \rangle$).

Collisioni Binarie e Funzione di Correlazione



In queste approssimazioni si può dimostrare che, **assegnato un impulso iniziale p_1** ad una delle due particelle (molecole) in collisione nell'elemento di volume d^3r (dello spazio reale), si avrà:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}} = \bar{R} - R = \int d^3p_2 d^3p'_1 d^3p'_2 \delta^4(P_f - P_i) |T_{fi}|^2 (F_{1,2'} - F_{12}) \quad (3.31)$$

dove $F_{12} = F(\mathbf{r}, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, t)$ è la “**funzione di correlazione a due particelle**” che esprime la probabilità di trovare le due particelle all'interno dell'elemento di volume $d^3r d^3p_1$ (nello spazio μ) *prima* dell'urto (**legata al termine di perdita R**), mentre evidentemente $F_{1,2'} = F(\mathbf{r}, \mathbf{p}'_1, \mathbf{p}'_2, t)$ esprimerà la probabilità di trovarle nello stesso elemento di volume *dopo* l'urto (**legata al termine di guadagno \bar{R}**).

$|T_{fi}|^2$ è invece il modulo quadro dell'elemento fi -esimo della **matrice di transizione quantistica T** , che esprime appunto la **probabilità di transizione** da uno stato quantistico iniziale i (delle due particelle prima dell'urto) ad uno stato finale f (dopo l'urto) sotto certe **condizioni di simmetria** ($T_{fi} = T_{if}$, cioè: $\langle \mathbf{p}'_2, \mathbf{p}'_1 | T | \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2 \rangle = \langle \mathbf{p}_2, \mathbf{p}_1 | T | \mathbf{p}'_1, \mathbf{p}'_2 \rangle$).

Infine, $\delta^4(\mathbf{P}_f - \mathbf{P}_i)$ è una “**delta di Dirac 4-dimensionale**” che assicura la **conservazione dell'energia** totale (scalare) e **dell'impulso** totale (vettore 3-dim) durante la collisione: $\delta^4(\mathbf{P}_f - \mathbf{P}_i) \equiv \delta^3(\mathbf{P} - \mathbf{P}') \delta(E - E')$

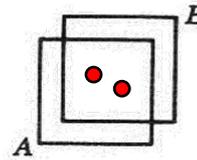
Delta di Dirac

$$\delta(x) = 0 \text{ per } x \neq 0$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x) dx = 1$$

L'Assunzione del Caos Molecolare

$$\{\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2\} \rightarrow \{\mathbf{p}'_1, \mathbf{p}'_2\}$$



In queste approssimazioni si può dimostrare che, **assegnato un impulso iniziale \mathbf{p}_1** ad una delle due particelle (molecole) in collisione nell'elemento di volume d^3r (dello spazio reale), si avrà:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}} = \bar{R} - R = \int d^3p_2 d^3p'_1 d^3p'_2 \delta^4(P_f - P_i) |T_{fi}|^2 (F_{1'2'} - F_{12}) \quad (3.31)$$

L'espressione che abbiamo ottenuto è esatta per un gas sufficientemente diluito, ma essa contiene la funzione di correlazione F che non conosciamo.

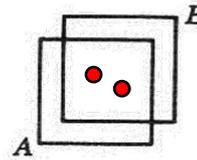
Ora introduciamo l'assunzione cruciale

$$F(\mathbf{r}, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, t) \approx f(\mathbf{r}, \mathbf{p}_1, t) f(\mathbf{r}, \mathbf{p}_2, t) \quad (3.33)$$

Questo ci dice che gli impulsi di due particelle nell'elemento di volume d^3r sono scorrelati, in tal modo la probabilità di trovarli simultaneamente è uguale al prodotto delle probabilità di trovarli singolarmente. Questa è conosciuta come l'“assunzione del caos molecolare”. Essa è necessaria al fine di ottenere un'equazione in forma chiusa per la funzione di distribuzione, ma a questo stadio, non vi è per essa altra giustificazione.

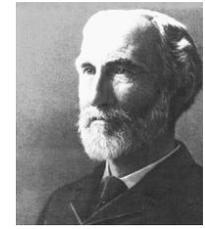
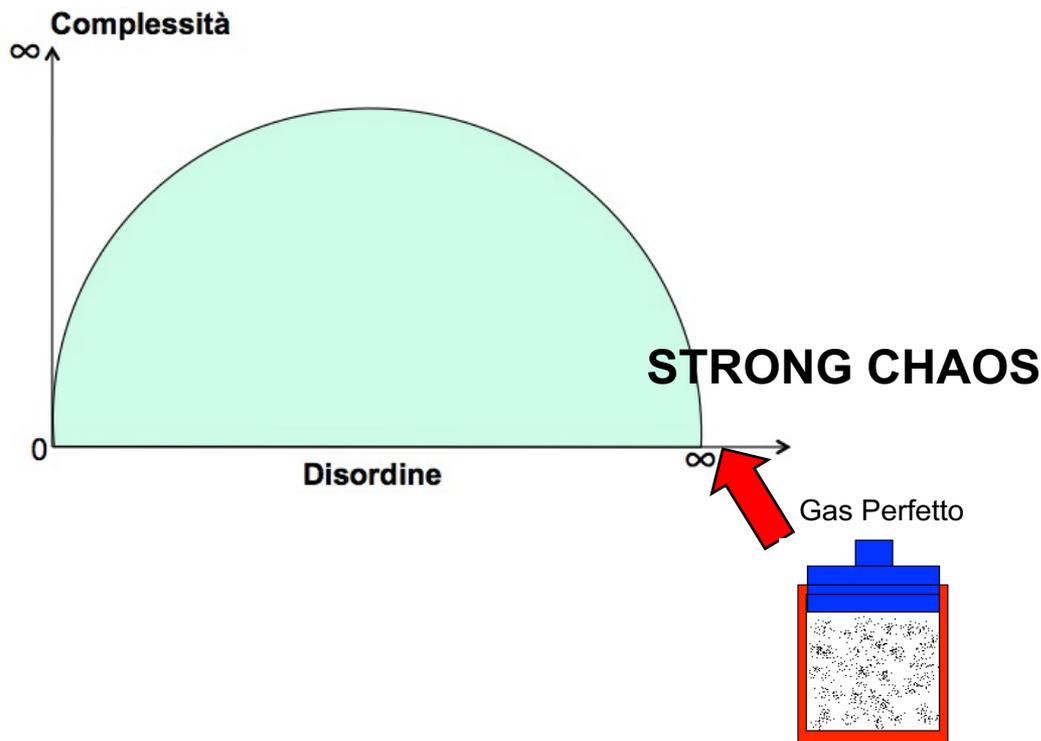
L'Assunzione del Caos Molecolare

$$\{p_1, p_2\} \rightarrow \{p'_1, p'_2\}$$

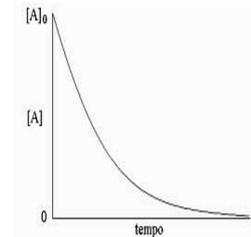


In queste approssimazioni si può dimostrare che, **assegnato un impulso iniziale p_1** ad una delle due particelle (molecole) in collisione nell'elemento di volume d^3r (dello spazio reale), si avrà:

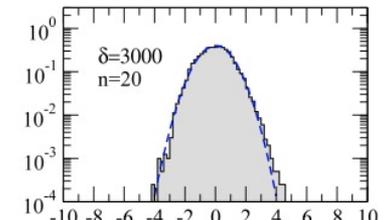
$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}} = \bar{R} - R = \int d^3p_2 d^3p'_1 d^3p'_2 \delta^4(P_f - P_i) |T_{fi}|^2 \boxed{(F_{1'2'} - F_{12})} \quad (3.31)$$



Meccanica Statistica di Boltzmann-Gibbs



ESPONENZIALE



GAUSSIANA

L'Equazione del Trasporto di Boltzmann

Con l'assunzione del caos molecolare abbiamo

$$\left(\frac{\partial f_1}{\partial t}\right)_{\text{coll}} = \int d^3 p_2 d^3 p'_1 d^3 p'_2 \delta^4(P_f - P_i) |T_{fi}|^2 (f'_2 f'_1 - f_2 f_1) \quad (3.34)$$

in cui sono state utilizzate le seguenti abbreviazioni

$$\begin{aligned} f_1 &\equiv f(\mathbf{r}, \mathbf{p}_1, t) & f'_1 &\equiv f(\mathbf{r}, \mathbf{p}'_1, t) \\ f_2 &\equiv f(\mathbf{r}, \mathbf{p}_2, t) & f'_2 &\equiv f(\mathbf{r}, \mathbf{p}'_2, t) \end{aligned} \quad (3.35)$$

Sostituendo la (3.34) nella (3.8) otteniamo l'equazione del trasporto di Boltzmann



$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}_1}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} + \mathbf{F} \cdot \nabla_{\mathbf{p}_1}\right) f_1 = \int d^3 p_2 d^3 p'_1 d^3 p'_2 \delta^4(P_f - P_i) |T_{fi}|^2 (f'_2 f'_1 - f_2 f_1) \quad (3.36)$$

che è un'equazione integro-differenziale non lineare per la funzione di distribuzione.

Essa descrive dunque la **variazione temporale e spaziale della funzione di distribuzione di Boltzmann** per un insieme di punti nello spazio di fase a particella singola.

L'equazione di Boltzmann è certamente una delle equazioni più importanti della **Meccanica Statistica**, soprattutto nei casi di **non equilibrio**, e si usa ad esempio per studiare come un fluido trasporta quantità fisiche come il calore e la carica, e derivare così le proprietà di trasporto come la conducibilità elettrica, la conduttività di Hall, la viscosità, e la conducibilità termica. Le **applicazioni scientifiche e tecnologiche** dell'equazione di Boltzmann sono molte e vanno dall'astrofisica ad impieghi puri di termodinamica, quali lo studio dell'inquinamento, la progettazione di reattori nucleari, camere di combustione e semiconduttori.

La Funzione di Distribuzione di Equilibrio

Riscriviamo l'equazione del trasporto di Boltzmann:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}_1}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} + \mathbf{F} \cdot \nabla_{\mathbf{p}_1} \right) f_1 = \int d^3 p_2 d^3 p'_1 d^3 p'_2 \delta^4(P_f - P_i) |T_{fi}|^2 (f'_2 f'_1 - f_2 f_1) \quad (3.36)$$

Definiamo funzione di distribuzione di equilibrio la soluzione dell'equazione del trasporto di Boltzmann indipendente dal tempo. Vedremo che essa è anche la forma che assume la funzione di distribuzione nel limite di tempo infinito. Assumendo che non ci sia forza esterna, è consistente assumere anche che la funzione di distribuzione sia indipendente da \mathbf{r} e che quindi possa venir indicata con $f(\mathbf{p}, t)$. La funzione di distribuzione di equilibrio, indicata con $f_0(\mathbf{p})$, è la soluzione dell'equazione $\partial f(\mathbf{p}, t)/\partial t = 0$. In accordo con l'equazione del trasporto di Boltzmann (3.36), $f_0(\mathbf{p})$ soddisfa l'equazione integrale

$$0 = \int d^3 p_2 d^3 p'_1 d^3 p'_2 \delta^4(P_f - P_i) |T_{fi}|^2 (f'_2 f'_1 - f_2 f_1) \quad (4.1)$$

con p_1 un impulso assegnato.

Condizione sufficiente perché $f_0(\mathbf{p})$ soddisfi la (4.1) è che

$$f_0(\mathbf{p}'_2) f_0(\mathbf{p}'_1) = f_0(\mathbf{p}_2) f_0(\mathbf{p}_1) \quad (4.2)$$

dove $\{\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2\} \rightarrow \{\mathbf{p}'_1, \mathbf{p}'_2\}$ è un qualsiasi urto possibile (cioè con sezione d'urto non nulla). Dimostreremo, ora, che questa condizione è anche necessaria arrivando così all'interessante conclusione che $f_0(p)$ è indipendente da $d\sigma/d\Omega$, se questa non è nulla.

Il Funzionale di Boltzmann

Per dimostrare la necessità della (4.2), seguendo Boltzmann, definiamo il funzionale



$$H(t) \equiv \int d^3p f(\mathbf{p}, t) \log f(\mathbf{p}, t) \quad (4.3)$$

dove $f(\mathbf{p}, t)$ è la funzione di distribuzione al tempo t . Essa soddisfa la

$$\frac{\partial f(p_1, t)}{\partial t} = \int d^3p_2 d^3p'_1 d^3p'_2 \delta^4(P_f - P_i) |T_{fi}|^2 (f'_2 f'_1 - f_2 f_1) \quad (4.4)$$

...ma solo se vale l'assunzione di caos molecolare!

Differenziando la (4.3) si ottiene

$$\frac{dH(t)}{dt} = \int d^3p \frac{\partial f(\mathbf{p}, t)}{\partial t} [1 + \log f(\mathbf{p}, t)] \quad (4.5)$$

Poiché $\partial f/\partial t = 0$ implica $dH(t)/dt = 0$, allora $dH(t)/dt = 0$ è una condizione necessaria perché $\partial f/\partial t = 0$. Dimosteremo, ora, che l'affermazione

$$\frac{dH(t)}{dt} = 0 \quad (4.6)$$

equivale alla (4.2). Ne seguirà, quindi, che anche la (4.2) è una condizione necessaria per la soluzione della (4.1). A questo scopo dimostriamo il seguente teorema.

$$f_0(\mathbf{p}_2) f_0(\mathbf{p}_1) = f_0(\mathbf{p}'_2) f_0(\mathbf{p}'_1) \Leftrightarrow \frac{dH(t)}{dt} = 0$$

(4.2) (4.6)

Il Teorema H

TEOREMA H DI BOLTZMANN

Se f soddisfa l'equazione del trasporto di Boltzmann, allora

$$\frac{dH(t)}{dt} \leq 0 \quad (4.7)$$

Dimostrazione. Sostituendo la (4.4) nell'integrando della (4.5) otteniamo^(*)

$$\frac{dH}{dt} = \int d^3 p_2 d^3 p'_1 d^3 p'_2 \delta^4(P_f - P_i) |T_{fi}|^2 (f'_2 f'_1 - f_2 f_1) (1 + \log f_1) \quad (4.8)$$

Lo scambio di \mathbf{p}_1 e \mathbf{p}_2 nell'integrando non modifica l'integrale, dato che T_{fi} è invariante per questo scambio. Operando questo cambio di variabile e sommando la metà della espressione così ottenuta con metà della (4.8), abbiamo

$$\begin{aligned} \frac{dH}{dt} &= \frac{1}{2} \int d^3 p_2 d^3 p'_1 d^3 p'_2 \delta^4(P_f - P_i) |T_{fi}|^2 \\ &\quad \times (f'_2 f'_1 - f_2 f_1) [2 + \log(f_1 f_2)] \end{aligned} \quad (4.9)$$

(*) Si osservi che l'uso della (4.4) presuppone che lo stato del sistema in esame soddisfi l'assunzione del caos molecolare.

$$\frac{dH}{dt} = \frac{1}{2} \int d^3 p_2 d^3 p'_1 d^3 p'_2 \delta^4(P_f - P_i) |T_{fi}|^2 \times (f'_2 f'_1 - f_2 f_1) [2 + \log(f_1 f_2)] \quad (4.9)$$

Questo integrale è invariante per lo scambio di $\{\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2\}$ con $\{\mathbf{p}'_1, \mathbf{p}'_2\}$ dato che per ogni urto ce n'è uno inverso con la stessa matrice T , pertanto

$$\frac{dH}{dt} = -\frac{1}{2} \int d^3 p_2 d^3 p'_1 d^3 p'_2 \delta^4(P_f - P_i) |T_{fi}|^2 (f'_2 f'_1 - f_2 f_1) \times [2 + \log(f'_1 f'_2)] \quad (4.10)$$

simmetria per
inversione temporale

$$T_{fi} = T_{if}$$

Sommando metà della (4.9) con metà della (4.10) otteniamo

$$\frac{dH}{dt} = \frac{1}{4} \int d^3 p_2 d^3 p'_1 d^3 p'_2 \delta^4(P_f - P_i) |T_{fi}|^2 \underbrace{(f'_2 f'_1 - f_2 f_1)}_A \times \underbrace{[\log(f_1 f_2) - \log(f'_1 f'_2)]}_B \quad (4.11)$$

L'integrando della (4.11) non è mai positivo. $\longrightarrow \frac{dH(t)}{dt} \leq 0$ (perchè il segno di A è sempre opposto a quello di B) ■

Dalla (4.11) si ottiene, inoltre, che $dH/dt = 0$ se e solo se l'integrando della (4.11) è identicamente nullo. Questo dimostra che l'affermazione (4.6) è identica alla (4.2) e che per condizioni iniziali arbitrarie $f(\mathbf{p}, t) \xrightarrow[t \rightarrow \infty]{} f_0(\mathbf{p})$:

$$f_0(\mathbf{p}_2) f_0(\mathbf{p}_1) = f_0(\mathbf{p}'_2) f_0(\mathbf{p}'_1) \iff \frac{dH(t)}{dt} = 0 \quad (4.2) \quad (4.6)$$

La Distribuzione di Maxwell-Boltzmann

Si è dimostrato che la funzione di distribuzione di equilibrio $f_0(\mathbf{p})$ è una soluzione della (4.2). La chiameremo distribuzione di Maxwell-Boltzmann. Allo scopo di determinarla consideriamo il logaritmo dei due membri della (4.2):

$$\log f_0(\mathbf{p}_1) + \log f_0(\mathbf{p}_2) = \log f_0(\mathbf{p}'_1) + \log f_0(\mathbf{p}'_2) \quad (4.12)$$

Giacché $\{\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2\}$ e $\{\mathbf{p}'_1, \mathbf{p}'_2\}$ sono rispettivamente le velocità iniziali e finali di un urto *qualsiasi*, la (4.12) ha la forma di una legge di conservazione. Se $\chi(\mathbf{p})$ è una qualsiasi quantità associata con una molecola di velocità \mathbf{p} tale che $\chi(\mathbf{p}_1) + \chi(\mathbf{p}_2)$ si conserva in un urto tra le molecole \mathbf{p}_1 e \mathbf{p}_2 , una soluzione della (4.12) è

$$\log f_0(\mathbf{p}) = \chi(\mathbf{p})$$

La più generale soluzione della (4.12) è

$$\log f_0(\mathbf{p}) = \chi_1(\mathbf{p}) + \chi_2(\mathbf{p}) + \dots$$

dove l'elenco χ_1, χ_2, \dots esaurisce tutte le quantità conservate indipendentemente. Per molecole prive di spin queste sono l'energia e l'impulso della molecola, nonché naturalmente una costante. Quindi, $\log f$ è una combinazione lineare di \mathbf{p}^2 e delle tre componenti di \mathbf{p} più una arbitraria costante:

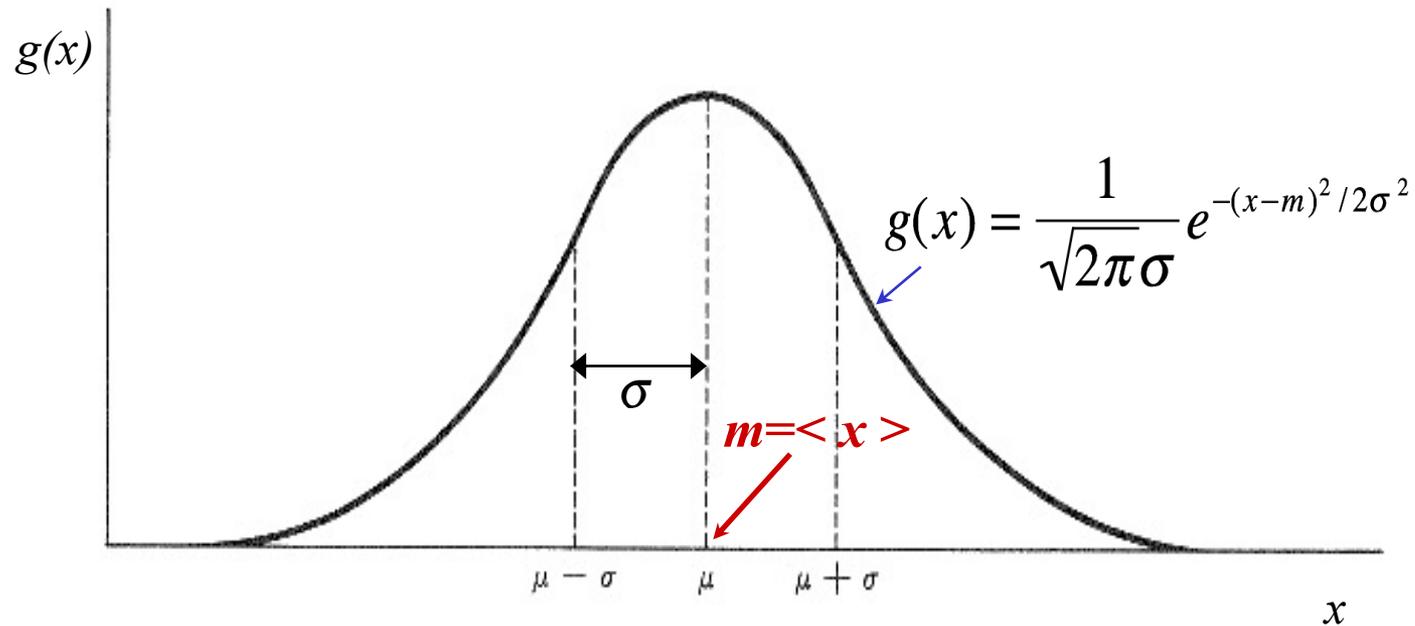
$$\log f_0(\mathbf{p}) = -A(\mathbf{p} - \mathbf{p}_0)^2 + \log C$$

ovvero

$$f_0(\mathbf{p}) = C e^{-A(\mathbf{p} - \mathbf{p}_0)^2} \quad (4.13)$$

dove C, A e le tre componenti di \mathbf{p}_0 sono cinque costanti arbitrarie che si possono determinare in termini di proprietà osservate del sistema.

La Distribuzione Normale o Gaussiana



...è dotata delle seguenti proprietà:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} g(x) dx = 1$$

$$\lim_{x \rightarrow \pm\infty} g(x) = 0$$

$$\langle x \rangle \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} x g(x) dx = m \quad \text{media}$$

$$\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} (x - m)^2 g(x) dx = \sigma^2 \quad \text{varianza}$$

$$\sqrt{\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle} \equiv \sigma \quad \text{scarto quadr. medio}$$

In termini della temperatura T , dell'impulso medio $\mathbf{p}_0^{(*)}$ e della densità di particelle n la funzione di distribuzione di equilibrio di un gas diluito in assenza di forze esterne è data da

$$f_0(\mathbf{p}) = \frac{n}{(2\pi mkT)^{3/2}} e^{-(\mathbf{p}-\mathbf{p}_0)^2/2mkT} \quad (4.23)$$

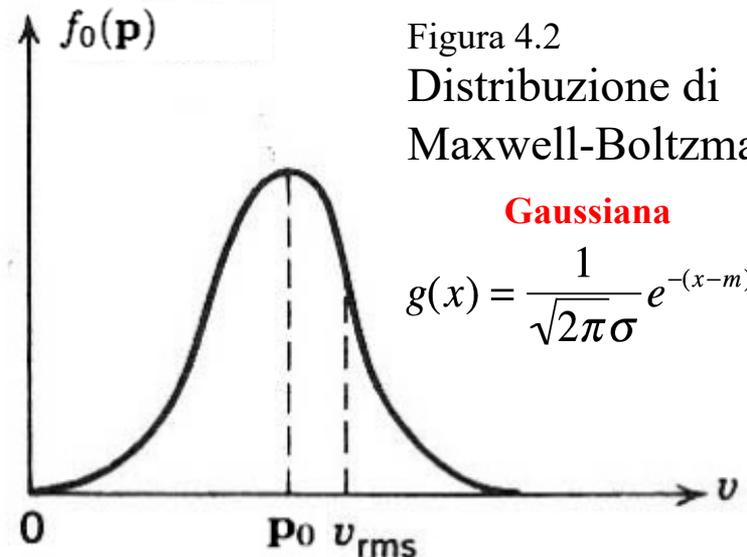
Questa è la distribuzione di Maxwell-Boltzmann, ovvero la probabilità di trovare nel gas una molecola di impulso \mathbf{p} sotto le condizioni di equilibrio.

Per mezzo della distribuzione di Maxwell-Boltzmann possiamo ritrovare immediatamente l'espressione dell'energia cinetica media per molecola di un gas diluito:

$$\epsilon \equiv \frac{\int d^3p (p^2/2m) f_0(\mathbf{p})}{\int d^3p f_0(\mathbf{p})} = \frac{3}{2} kT \quad (4.17)$$

La velocità quadratica media v_{rms} è definita dalla

$$v_{\text{rms}} \equiv \left[\frac{\int d^3p v^2 f_0(\mathbf{p})}{\int d^3p f_0(\mathbf{p})} \right]^{1/2} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$



(*)

$$\langle \mathbf{p} \rangle \equiv \frac{\int d^3p \mathbf{p} f_0(\mathbf{p})}{\int d^3p f_0(\mathbf{p})} = \mathbf{p}_0$$

In termini della temperatura T , dell'impulso medio $\mathbf{p}_0^{(*)}$ e della densità di particelle n la funzione di distribuzione di equilibrio di un gas diluito in assenza di forze esterne è data da

$$f_0(\mathbf{p}) = \frac{n}{(2\pi mkT)^{3/2}} e^{-(\mathbf{p}-\mathbf{p}_0)^2/2mkT} \quad (4.23)$$

Questa è la distribuzione di Maxwell-Boltzmann, ovvero la probabilità di trovare nel gas una molecola di impulso \mathbf{p} sotto le condizioni di equilibrio.

Per mezzo della distribuzione di Maxwell-Boltzmann possiamo ritrovare immediatamente l'espressione dell'energia cinetica media per molecola di un gas diluito:

$$\epsilon \equiv \frac{\int d^3p (p^2/2m) f_0(\mathbf{p})}{\int d^3p f_0(\mathbf{p})} = \frac{3}{2} kT \quad (4.17)$$

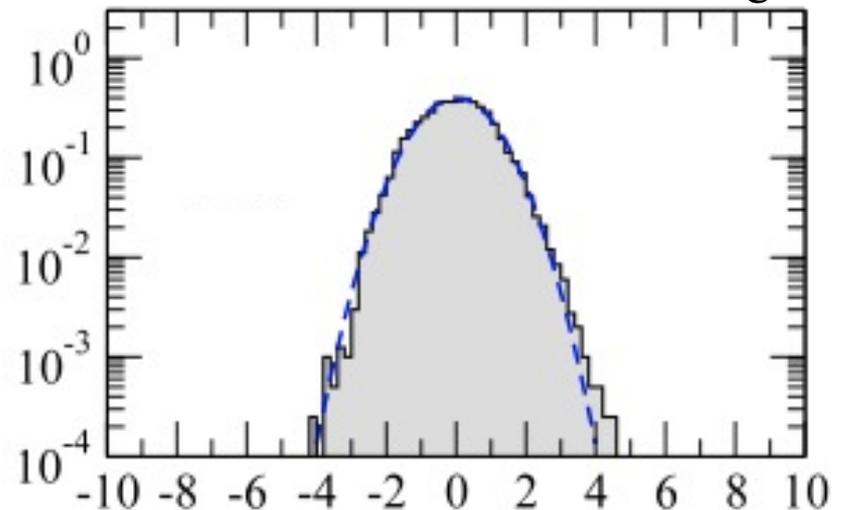
La velocità quadratica media v_{rms} è definita dalla

$$v_{\text{rms}} \equiv \left[\frac{\int d^3p v^2 f_0(\mathbf{p})}{\int d^3p f_0(\mathbf{p})} \right]^{1/2} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

(*)

$$\langle \mathbf{p} \rangle \equiv \frac{\int d^3p \mathbf{p} f_0(\mathbf{p})}{\int d^3p f_0(\mathbf{p})} = \mathbf{p}_0$$

Distribuzione di Maxwell-Boltzmann in scala Semi-Log



Teorema H ed Entropia di Boltzmann

Il teorema H di Boltzmann è l'equivalente della seconda legge della termodinamica, avendo identificato H con l'opposto dell'entropia per unità di volume diviso per la costante di Boltzmann:

$$H = -\frac{S}{Vk}$$

$$\frac{dH(t)}{dt} \leq 0 \longrightarrow S(B) - S(A) \geq 0$$

Di conseguenza il teorema H afferma che per un volume fisso (cioè per un gas isolato) l'entropia non diminuisce mai, che è un modo di enunciare la seconda legge.

Discuteremo, ora, delle implicazioni fisiche del teorema H di Boltzmann. Per una data funzione di distribuzione $f(\mathbf{p}, t)$, H è definito da

$$H = \int d^3p f(\mathbf{p}, t) \log f(\mathbf{p}, t) \quad (4.50)$$