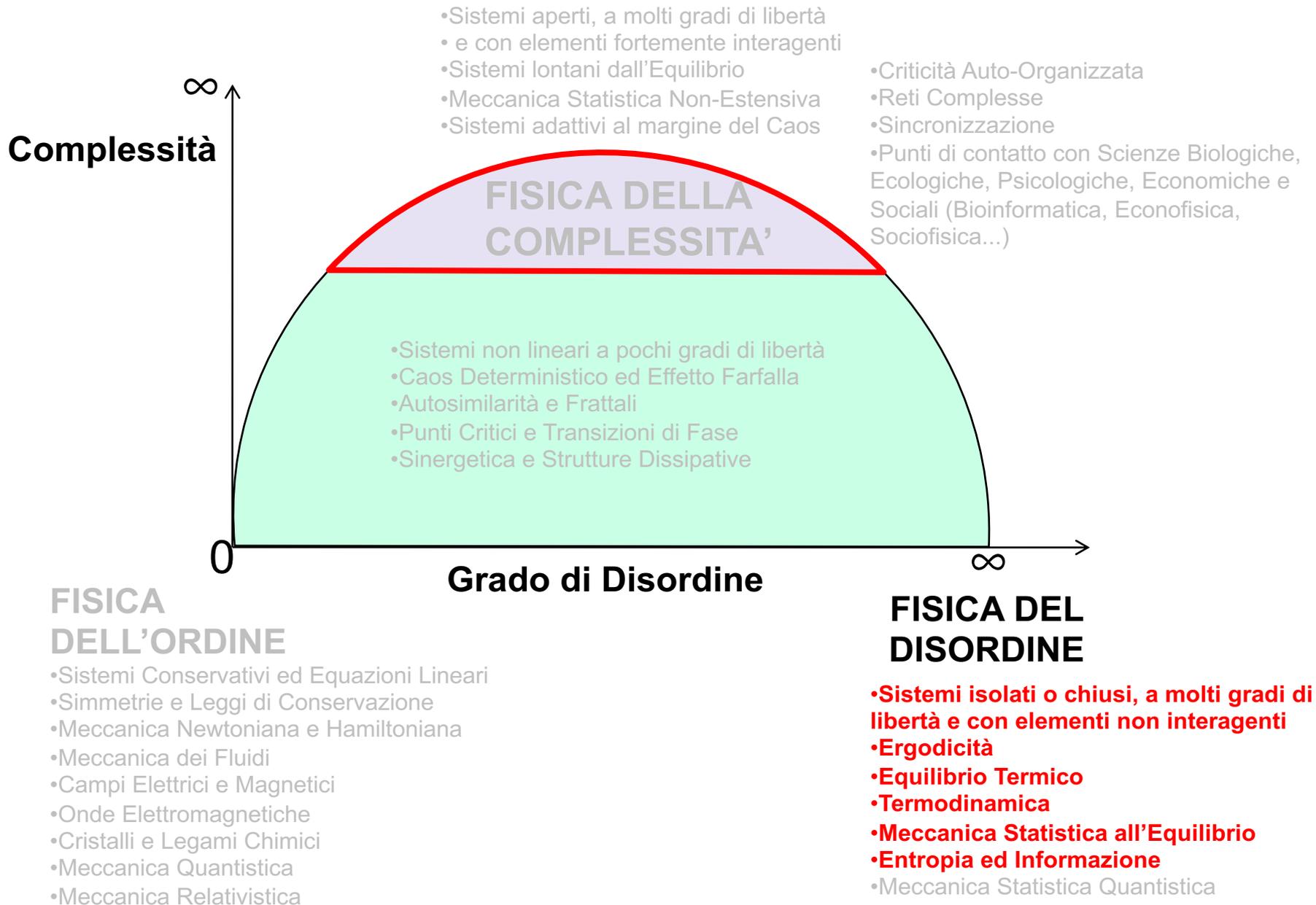


Parte 3: Sistemi Dinamici a molti gradi di libertà

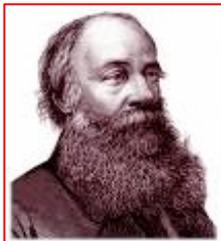


Parte 3: Sistemi Dinamici a molti gradi di libertà

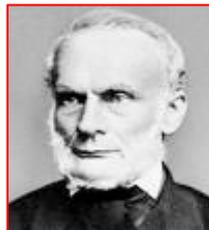
Introduzione alla Meccanica Statistica



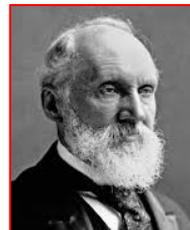
S.Carnot



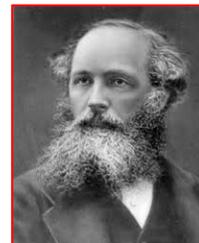
J.Joule



R.Clausius



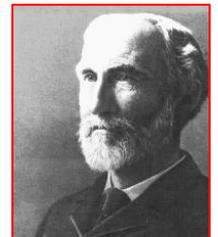
L.Kelvin



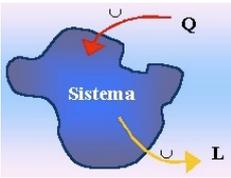
J.C.Maxwell



L.Boltzmann



J.W.Gibbs



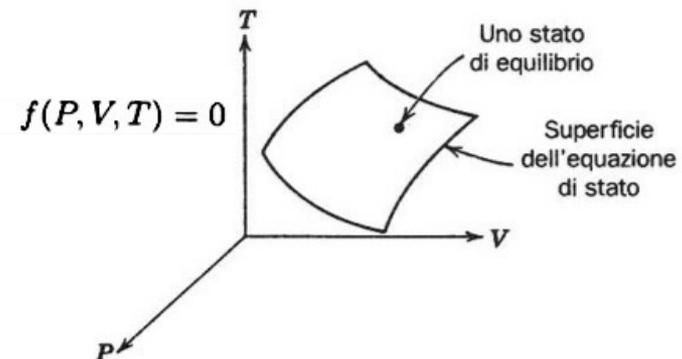
La Prima Legge della Termodinamica

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

$$\Delta U = \Delta Q - \Delta W \quad \text{Simmetria tra lavoro e calore} \quad (1.1)$$

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.



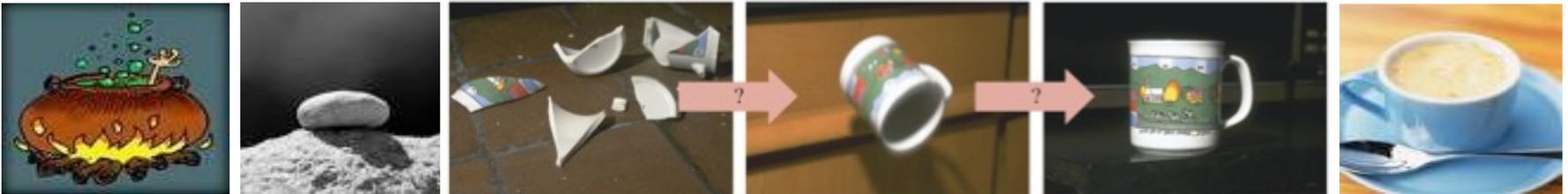
La Seconda Legge della Termodinamica

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:

(1) come mai in natura si osservino, ad esempio, solo trasformazioni **spontanee** in cui **il lavoro si trasforma in calore**, **Asimmetria tra lavoro e calore!**

(2) e come mai 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).

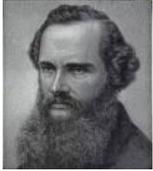
Esistono moltissimi esempi in natura di trasformazioni che avvengono solo in un verso temporale ma mai nel verso opposto: perché quando mettiamo una pentola sul fuoco il calore passa dal fuoco alla pentola e non viceversa? perché un sasso che cade a terra dall'alto si riscalda a causa dell'urto col terreno, 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?



Ebbene: 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, le quali non cambiano invertendo il segno della variabile t), ma esse non avvengono comunque perché in tal caso **sarebbe violata la seconda, fondamentale, legge della termodinamica**, formulata dai fisici nella seconda metà dell'Ottocento.

I due enunciati della Seconda Legge

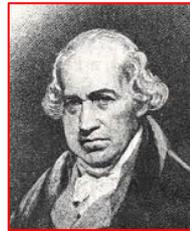
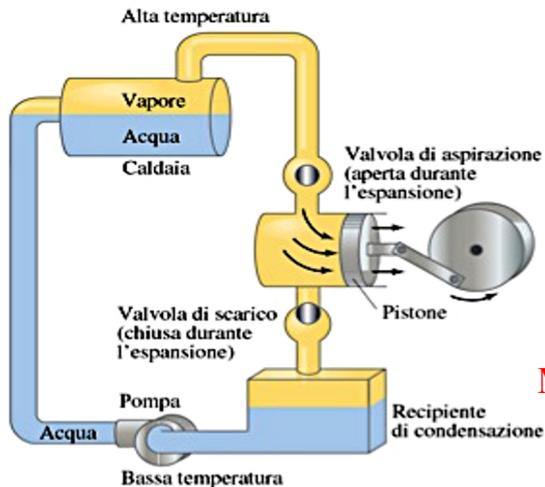
Il fondamento sperimentale della seconda legge è il senso comune, come dimostrano queste due formulazioni equivalenti che fanno riferimento alle cosiddette “macchine termiche”:



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)**



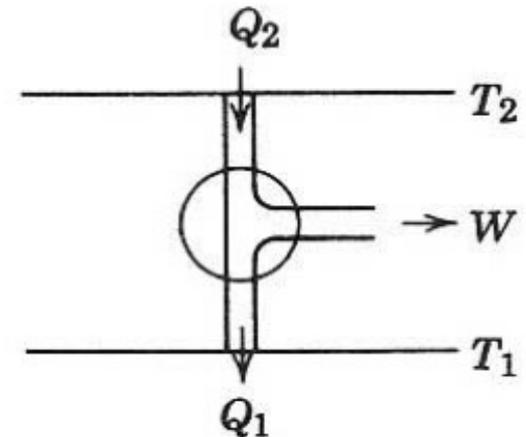
James Watt
(1736-1819)

Macchina a vapore
1769



Sadi Carnot
(1796-1832)

Macchina ideale
1824



Rendimento: $\eta_c = 1 - \frac{T_1}{T_2} \geq \eta_{reale} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2}$ **sempre < 1 !!!**

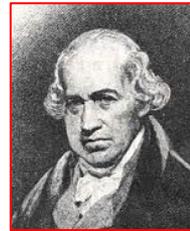
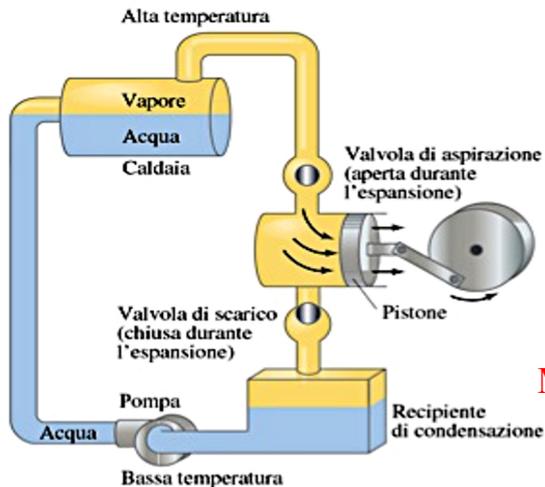
L'Entropia

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 (cioè di utilizzare la sua energia per produrre lavoro).



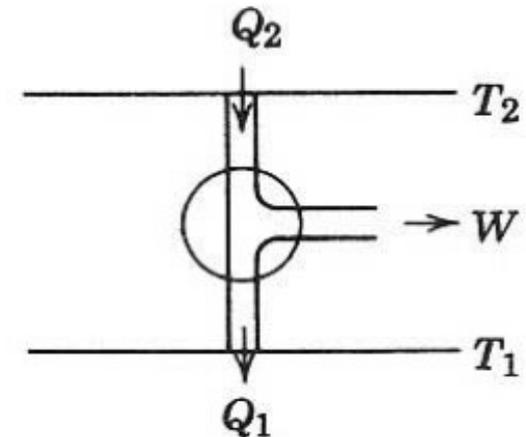
James Watt
(1736-1819)

Macchina a vapore
1769



Sadi Carnot
(1796-1832)

Macchina ideale
1824



Rendimento: $\eta_c = 1 - \frac{T_1}{T_2} \geq \eta_{reale} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2}$ **sempre < 1 !!!**

Il Teorema di Clausius



TEOREMA DI CLAUSIUS

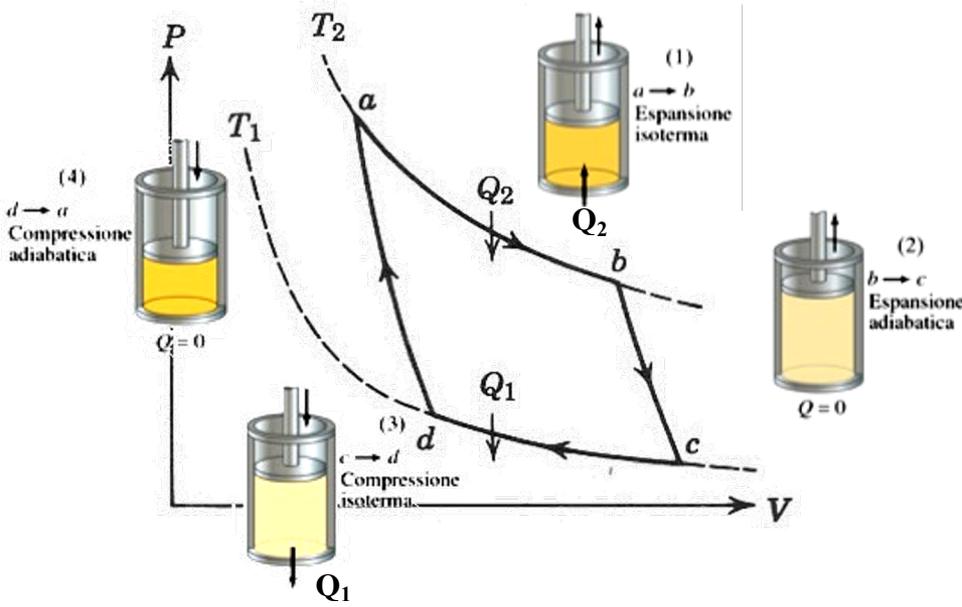
In ogni trasformazione ciclica, durante la quale la temperatura è definita, vale la seguente uguaglianza:

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$

dove l'integrale è calcolato su un ciclo della trasformazione. Se la trasformazione è reversibile, allora vale l'uguaglianza.

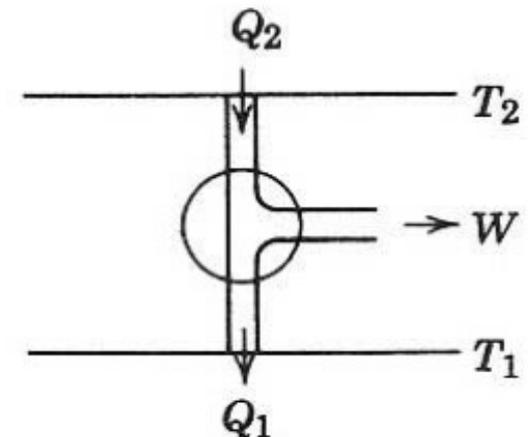
Dimostrazione - Per dimostrare il suo teorema Clausius partì ancora una volta dal **ciclo di Carnot (reversibile)**, per il quale è possibile scrivere (considerando il calore ceduto Q_1 con il suo vero segno, cioè negativo):

$$\eta_c = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2} \rightarrow \frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2} \rightarrow \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

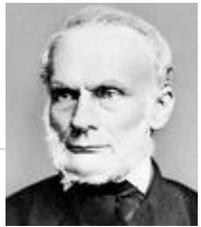


Sadi Carnot
(1796-1832)

**Macchina ideale
1824**



Il Teorema di Clausius



TEOREMA DI CLAUDIUS

In *ogni* trasformazione ciclica, durante la quale la temperatura è definita, vale la seguente uguaglianza:

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$

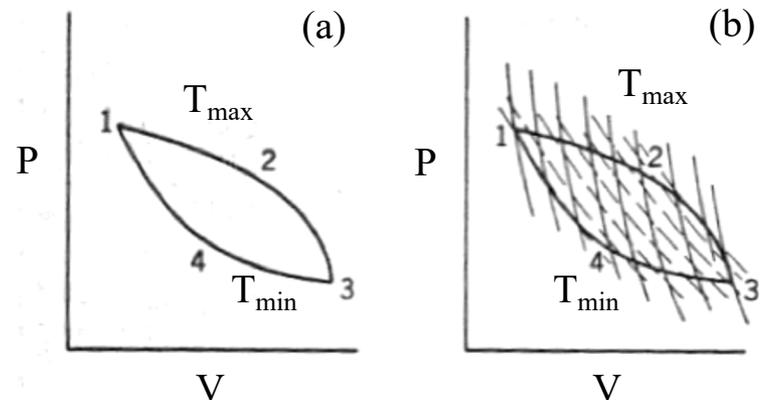
dove l'integrale è calcolato su un ciclo della trasformazione. Se la trasformazione è reversibile, allora vale l'uguaglianza.

Dimostrazione - Per dimostrare il suo teorema Clausius partì ancora una volta dal **ciclo di Carnot (reversibile)**, per il quale è possibile scrivere (considerando il calore ceduto Q_1 con il suo vero segno, cioè negativo):

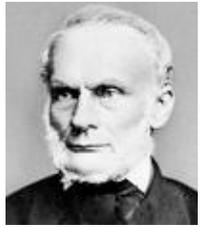
$$\eta_c = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2} \rightarrow \frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2} \rightarrow \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

Dunque se si considerano due processi isotermici aventi luogo tra le stesse adiabatiche, la somma algebrica delle due quantità Q/T relative a ognuno di essi è nulla.

Adesso immaginiamo di suddividere il ciclo di una macchina di Carnot reversibile (a) operante tra due temperature T_{\max} e T_{\min} in un **numero infinito** di cicli di Carnot di larghezza infinitesima (b). I **segmenti isotermici infinitesimi** che così si ottengono tra una adiabatica e la successiva formano una linea spezzata chiusa, che al limite tende a identificarsi con il percorso del ciclo reversibile.



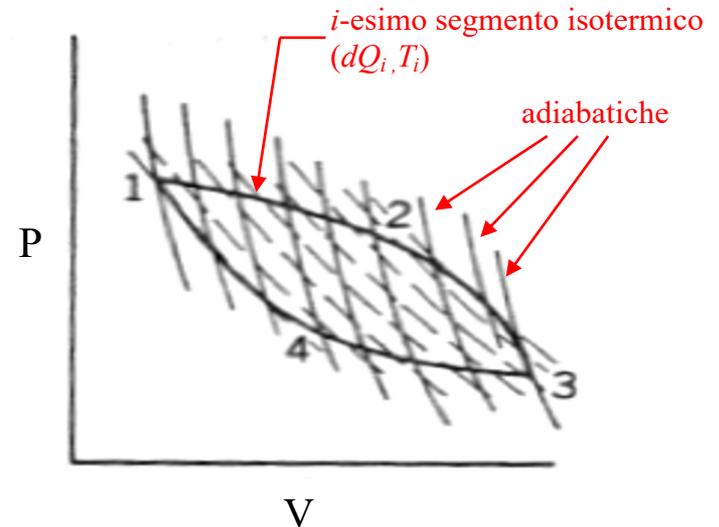
Il Teorema di Clausius



Detta T_i la temperatura dell' i -esimo segmento isoteramico infinitesimo e dQ_i (positivo o negativo) il calore in esso trasferito in modo reversibile, non avendosi nei processi adiabatici nessun trasferimento di calore, se si fa la somma dei rapporti dQ_i/T_i relativi a tutti i segmenti isoterfici del **ciclo completo reversibile** e si passa al limite si ottiene il seguente risultato notevole:

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0$$

Poichè, come sappiamo, **il rendimento di una macchina irreversibile è sempre minore di quello di una macchina ideale di Carnot operante tra le stesse temperature**, è facile ripetere il ragionamento appena fatto approssimando ancora una volta il ciclo, adesso irreversibile, con dei cicli infinitesimi di Carnot operanti tra T_{\max} e T_{\min} .



Se stavolta indichiamo con dQ_i gli effettivi **trasferimenti infinitesimi irreversibili** di calore, essendo ogni ciclo irreversibile sempre **meno efficiente** del corrispondente ciclo reversibile, possiamo scrivere l'integrale di linea sull'intero **ciclo irreversibile** come:

$$\oint \frac{dQ}{T} < 0$$

il che dimostra per intero il Teorema di Clausius.

Corollario del Teorema di Clausius



COROLLARIO

Per una trasformazione reversibile, l'integrale

$$\int \frac{dQ}{T}$$

è indipendente dal cammino della trasformazione e dipende soltanto dagli stati iniziale e finale.

Dimostrazione. Sia A lo stato iniziale e B lo stato finale. Indichiamo con I e II due cammini arbitrari e reversibili che connettono A con B e sia II' il cammino inverso di II . Il teorema di Clausius implica che

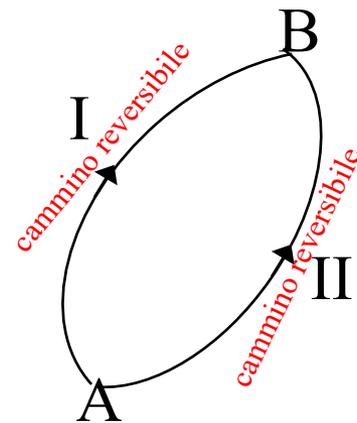
$$\int_I \frac{dQ}{T} + \int_{II'} \frac{dQ}{T} = 0$$

Ma

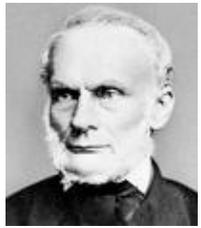
$$\int_{II'} \frac{dQ}{T} = - \int_{II} \frac{dQ}{T}$$

Quindi

$$\int_I \frac{dQ}{T} = \int_{II} \frac{dQ}{T}$$



Definizione di Entropia



Questo corollario ci consente di definire una **funzione di stato, l'entropia S** che è definita come segue. Si scelga uno stato arbitrario fisso O come riferimento. L'entropia $S(A)$, per ogni stato A , è definita come

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

in cui il cammino di integrazione è un qualsiasi cammino reversibile congiungente O con A . In tal modo l'entropia è definita solo a meno di una costante additiva. In ogni caso, è completamente definita la **differenza di entropia tra due stati:**

$$S(A) - S(B) = \int_B^A \frac{dQ}{T}$$

in cui il cammino di integrazione è un qualsiasi cammino reversibile congiungente B con A . Da questa formula segue che, in ogni **trasformazione infinitesima reversibile**, la variazione di S è data da

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

che è un differenziale esatto.

Definizione di Entropia



so erhält man die Gleichung:

$$(64) \int \frac{dQ}{T} = S - S_0,$$

welche, nur etwas anders geordnet, dieselbe ist, wie die unter (60) angeführte zur Bestimmung von S dienende Gleichung.

Sucht man für S einen bezeichnenden Namen, so könnte man, ähnlich wie von der Größe U gesagt ist, sie sey der Wärme- und Werthhalt des Körpers, von der Größe S sagen, sie sey der Verwandelbarkeit des Körpers. Da ich es aber für besser halte, die Namen derartiger für die Wissenschaft wichtiger Größen aus den alten Sprachen zu entnehmen, damit sie unverändert in allen neuen Sprachen angewandt werden können, so schlage ich vor, die Größe S nach dem griechischen Worte $\epsilon\rho\alpha\upsilon\sigma\eta$, die Verwandelung, die Entropie des Körpers zu nennen. Das Wort Entropie habe ich absichtlich dem Worte Energie möglichst ähnlich gebildet, denn die beiden Größen, welche durch diese Worte benannt werden sollen, sind ihren physikalischen Bedeutungen nach einander so nahe verwandt, daß eine gewisse Gleichartigkeit in der Benennung mir zweckmäßig zu seyn scheint.

Fassen wir, bevor wir weiter gehen, der Uebersichtlichkeit wegen noch einmal die verschiedenen im Verlaufe der

La pagina dell'articolo di Clausius dove sono introdotti il concetto e il nome « entropia ». L'equazione è la definizione matematica della variazione dell'entropia ($S - S_0$) di un corpo: la somma (integrale) delle quantità di calore dQ , uscite dal corpo alla temperatura T .

da «L'ordine del tempo»
di C.Rovelli (2017)

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

in cui il cammino di integrazione è un qualsiasi cammino reversibile congiungente B con A . Da questa formula segue che, in ogni trasformazione infinitesima reversibile, la variazione di S è data da

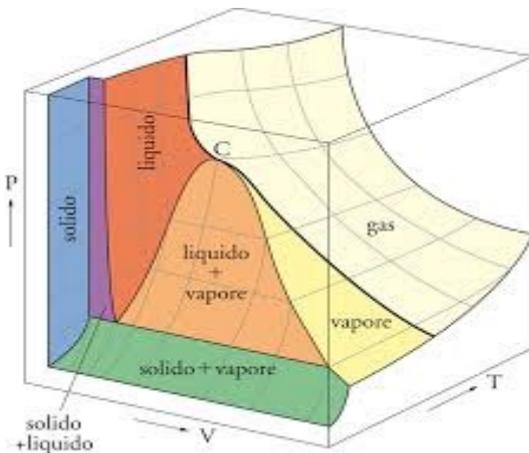
$$dS = \frac{dQ}{T}$$

che è un differenziale esatto.

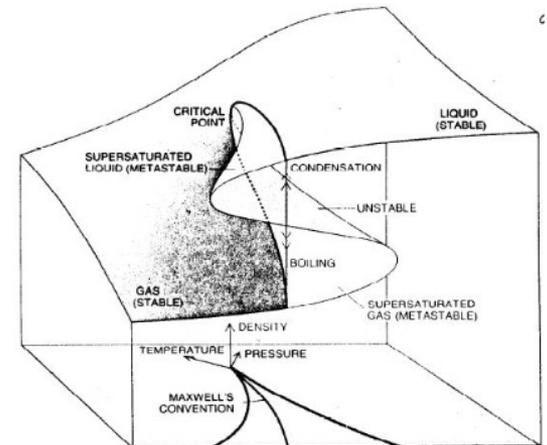
La Terza Legge della Termodinamica

La seconda legge della termodinamica permette di definire l'entropia di una sostanza a meno di una costante additiva. La definizione di entropia dipende dall'esistenza di una trasformazione reversibile che connette lo stato di riferimento arbitrario O allo stato A che si sta considerando. Tale trasformazione reversibile esiste sempre se O e A giacciono entrambe sullo stesso foglio della superficie definita dall'equazione di stato. Se consideriamo due sostanze, o fasi metastabili di una stessa sostanza, la superficie dell'equazione di stato può essere formata da più fogli disgiunti. In tali casi, il tipo di trasformazione reversibile che abbiamo menzionato può non esistere. Quindi la seconda legge non determina in modo univoco la differenza di entropia tra due stati A e B , se A si riferisce ad una sostanza e B ad un'altra. Per determinarla, nel 1905 Nernst formulò una regola che da allora viene chiamata la terza legge della termodinamica. Essa afferma che:

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



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



La Terza Legge della Termodinamica

La seconda legge della termodinamica permette di definire l'entropia di una sostanza a meno di una costante additiva. La definizione di entropia dipende dall'esistenza di una trasformazione reversibile che connette lo stato di riferimento arbitrario O allo stato A che si sta considerando. Tale trasformazione reversibile esiste sempre se O e A giacciono entrambe sullo stesso foglio della superficie definita dall'equazione di stato. Se consideriamo due sostanze, o fasi metastabili di una stessa sostanza, la superficie dell'equazione di stato può essere formata da più fogli disgiunti. In tali casi, il tipo di trasformazione reversibile che abbiamo menzionato può non esistere. Quindi la seconda legge non determina in modo univoco la differenza di entropia tra due stati A e B , se A si riferisce ad una sostanza e B ad un'altra. Per determinarla, nel 1905 Nernst formulò una regola che da allora viene chiamata la terza legge della termodinamica. Essa afferma che:

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

La generalità di tale assunzione sta nel fatto che (a) si riferisce a qualsiasi sistema, e che (b) essa afferma che $S = 0$ a $T = 0$, senza fare riferimento ai valori di qualsiasi altro parametro di cui S può essere funzione. È ovvio che la terza legge rende unica l'entropia di qualsiasi stato di ogni sistema.

$$S(A) = \int_O^A \frac{dQ}{T}$$

Proprietà dell'Entropia

(a) Per un'arbitraria trasformazione,

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} \leq S(B) - S(A)$$

Vale l'uguaglianza se la trasformazione è reversibile.

Dimostrazione. Siano rispettivamente R e I un qualsiasi cammino reversibile ed un qualsiasi cammino irreversibile che connettono A e B , come mostrato in figura 1.7. Per il cammino R l'asserto è vero, grazie alla definizione di S . Consideriamo ora la trasformazione ciclica formata da I più l'inverso di R . Per il teorema di Clausius abbiamo

$$\int_I \frac{dQ}{T} - \int_R \frac{dQ}{T} \leq 0$$

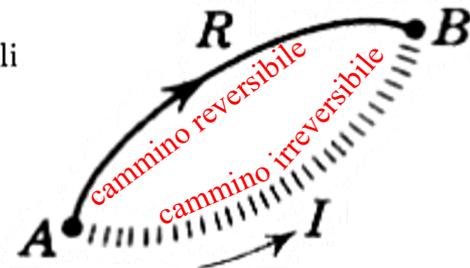
ovvero

$$\int_I \frac{dQ}{T} \leq \int_R \frac{dQ}{T} \equiv S(B) - S(A)$$

■

Figura 1.7

Cammino reversibile R e cammino irreversibile I che connettono gli stati A e B .



Proprietà dell'Entropia

(b) L'entropia di un sistema termicamente isolato non decresce mai.

Dimostrazione. Un sistema termicamente isolato non può scambiare calore col mondo esterno. Quindi $dQ = 0$ per qualsiasi trasformazione. Per la precedente proprietà abbiamo immediatamente

$$\int_I \frac{dQ}{T} \leq \int_R \frac{dQ}{T} \equiv S(B) - S(A) \longrightarrow S(B) - S(A) \geq 0$$

L'uguaglianza vale se la trasformazione è reversibile. ■

Un'immediata conseguenza di questo fatto, è che lo stato di equilibrio per un sistema termicamente isolato, è lo stato di massima entropia compatibile coi vincoli esterni.

Per avere un'interpretazione fisica dell'entropia, consideriamo l'esempio seguente.

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 :

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

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.

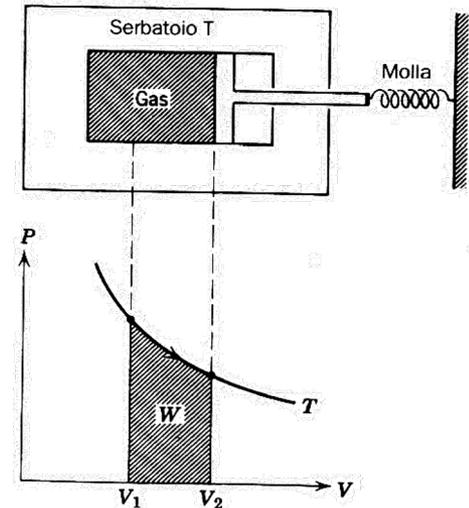


Figura 1.8
Espansione isoterma reversibile di un gas ideale.

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.

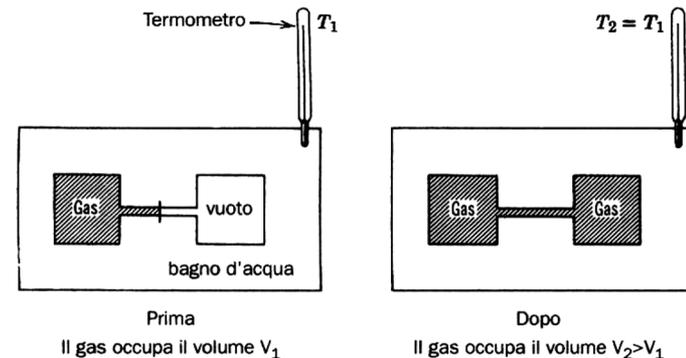


Figura 1.3

L'Universo è un sistema isolato in espansione libera



Crescita dell'Entropia e «Morte Termica»

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.

Sintesi: Potenziali Termodinamici e Relazioni di Maxwell

ENERGIA INTERNA:

$$\Delta U = Q - W$$

$$dU = TdS - PdV$$

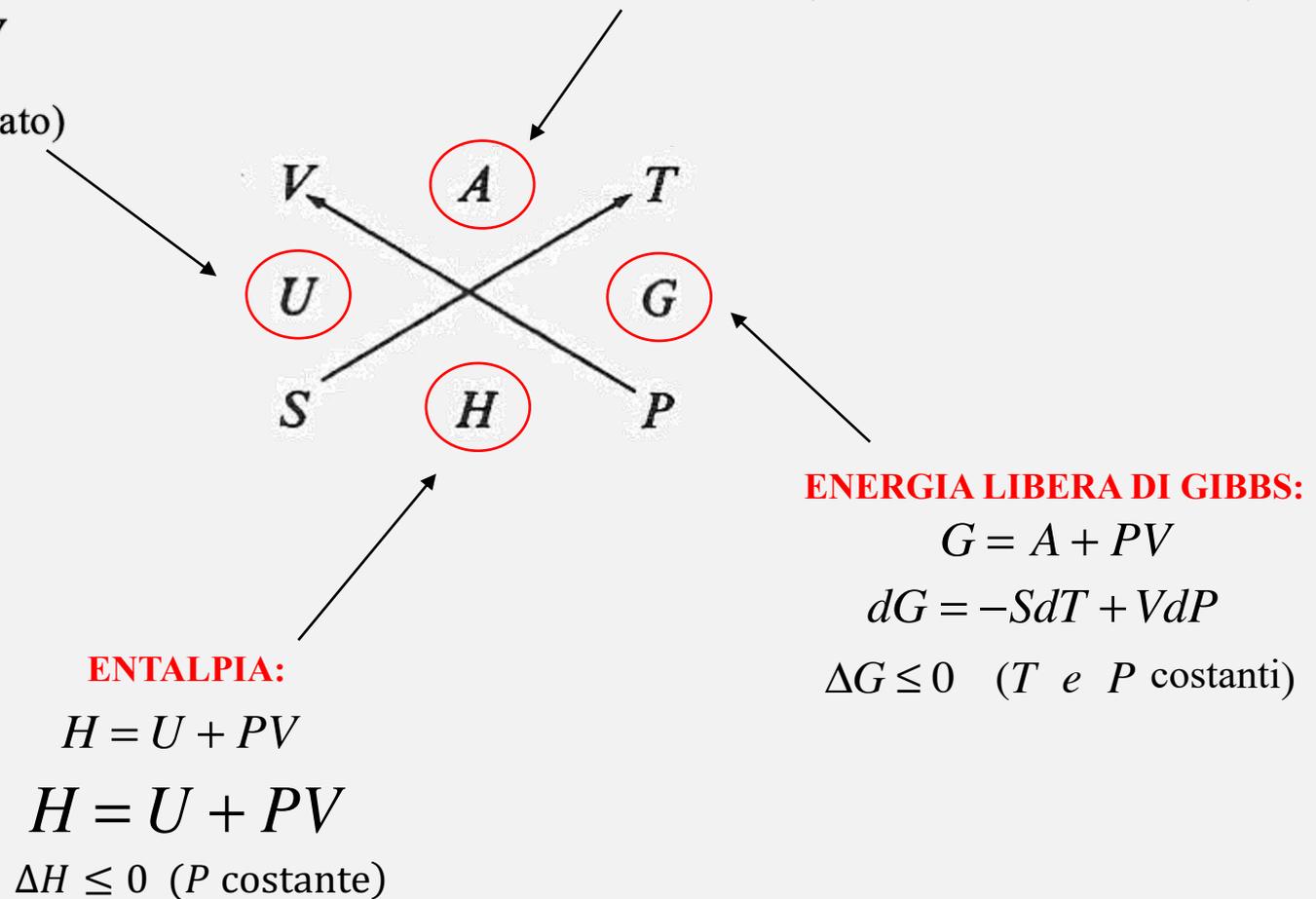
$$\Delta S \geq 0 \text{ (s.term.isolato)}$$

ENERGIA LIBERA DI HELMOLTZ:

$$A = U - TS$$

$$dA = -PdV - SdT$$

$$\Delta A \leq 0 \text{ (s.mecc.isolato, } T \text{ costante)}$$



Sintesi: Potenziali Termodinamici e Relazioni di Maxwell

ENERGIA INTERNA:

$$\Delta U = Q - W$$

$$dU = TdS - PdV$$

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

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

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

ENERGIA LIBERA DI HELMOLTZ:

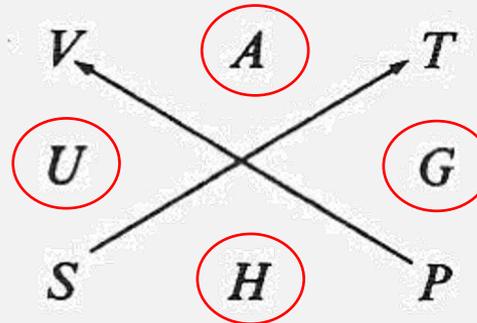
$$A = U - TS$$

$$dA = -PdV - SdT$$

$$\Delta A \leq 0 \text{ (s.mecc.isolato, } T \text{ costante)}$$

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

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



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

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

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:

$$G = A + PV$$

$$dG = -SdT + VdP$$

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

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 numerosissime (circa $10^{25}/\text{m}^3$, a STP) molecole di un gas perfetto, integrando le singole **equazioni del moto** e studiando così come **emergono** le caratteristiche macroscopiche (P, V, T) del sistema considerato.



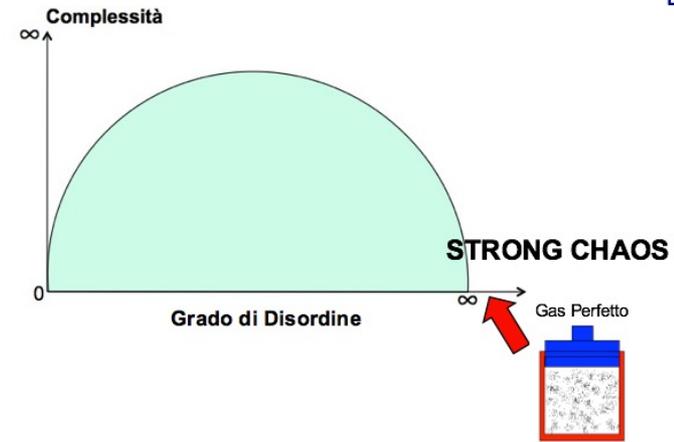
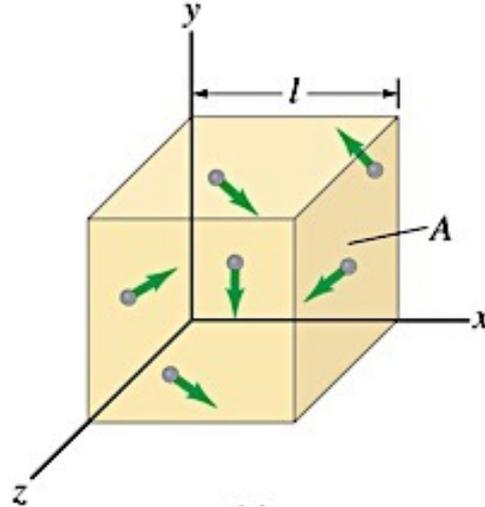
Il problema è che, attualmente, un **tale compito va al di là delle capacità di qualsiasi moderno computer**, dunque per capire come le proprietà macroscopiche di un gas perfetto emergano dalle caratteristiche microscopiche delle sue molecole bisogna ricorrere a **ragionamenti di tipo statistico**.

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* (accurate per i gas ideali, cioè che (1) le molecole siano puntiformi, che (2) 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 e i principi di conservazione applicati alle N molecole di un gas ideale racchiuso in un recipiente cubico, e introducendo l'ulteriore fondamentale ipotesi che il moto di queste molecole sia completamente casuale (**ipotesi di “caos molecolare”**), è facile ricavare l'espressione della loro **energia cinetica traslazionale media \bar{K}** (in accordo col teorema di equipartizione):

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

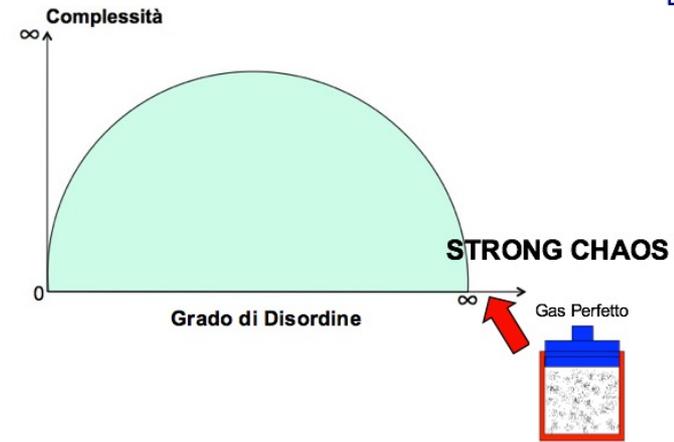
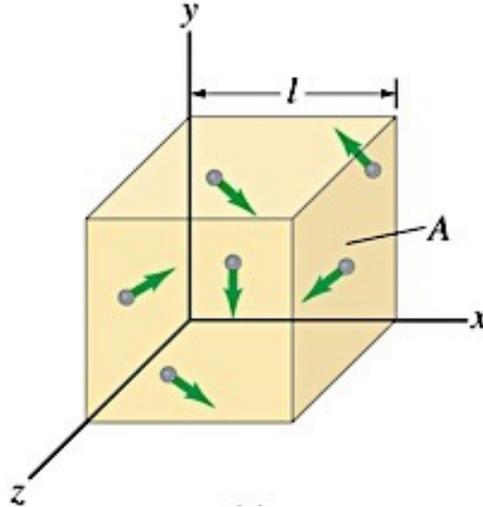
$$k = \frac{R}{N_A} \quad \text{Costante di Boltzmann}$$

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*!

Teoria Cinetica Classica secondo Maxwell



James C. Maxwell
1859



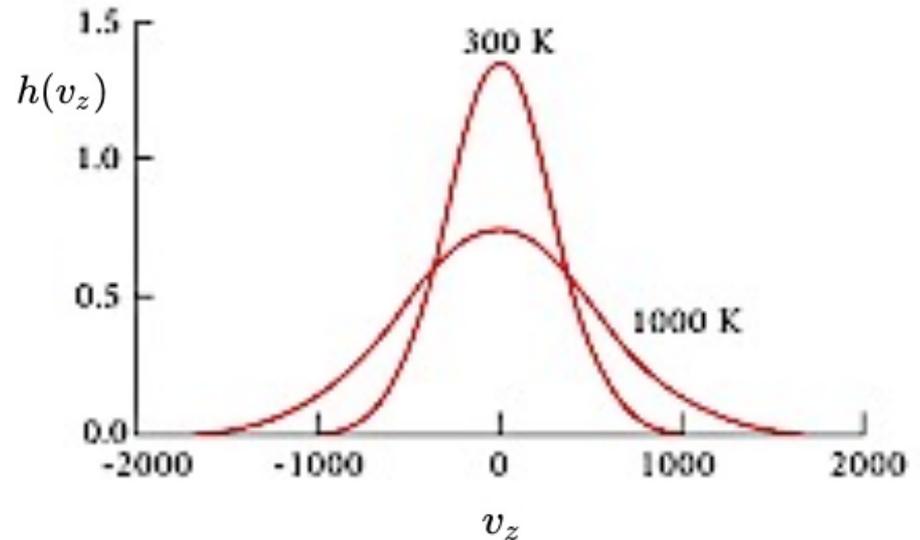
Nell'ambito della **teoria cinetica** Maxwell riuscì per primo a ricavare la **distribuzione di probabilità per le velocità** delle molecole del gas:

Caso monodimensionale
GAUSSIANA

$$h(v_z) = \left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{1/2} e^{-mv_z^2/2T}$$

$$\sigma = \sqrt{T/m} \quad \text{deviazione standard}$$

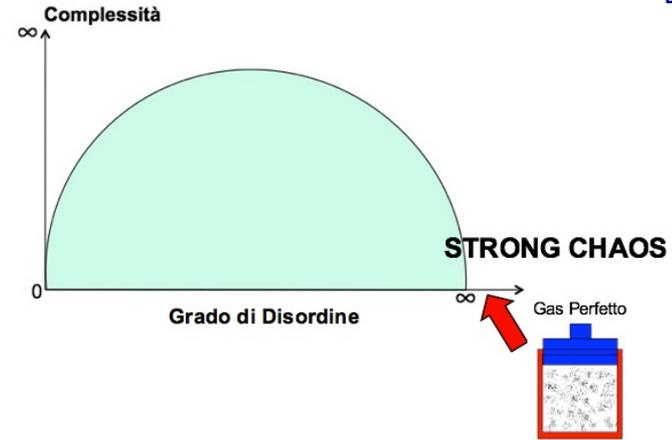
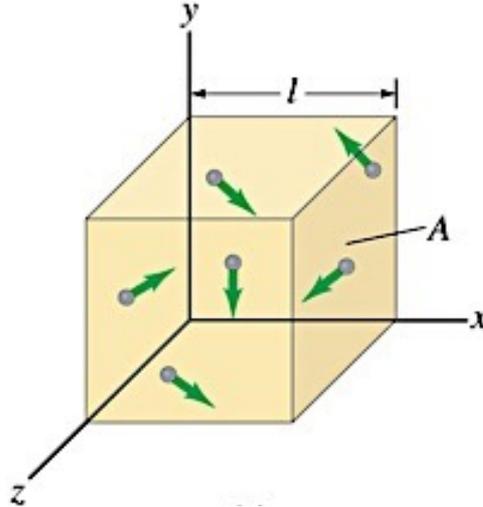
Distribuzione delle velocità



Teoria Cinetica Classica secondo Maxwell



James C. Maxwell
1859



Nell'ambito della **teoria cinetica** Maxwell riuscì per primo a ricavare la **distribuzione di probabilità per le velocità** delle molecole del gas:

Caso tridimensionale
MAXWELLIANA

$$f(v_x, v_y, v_z) = h(v_x)h(v_y)h(v_z) = \left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2} e^{-m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/2T}$$

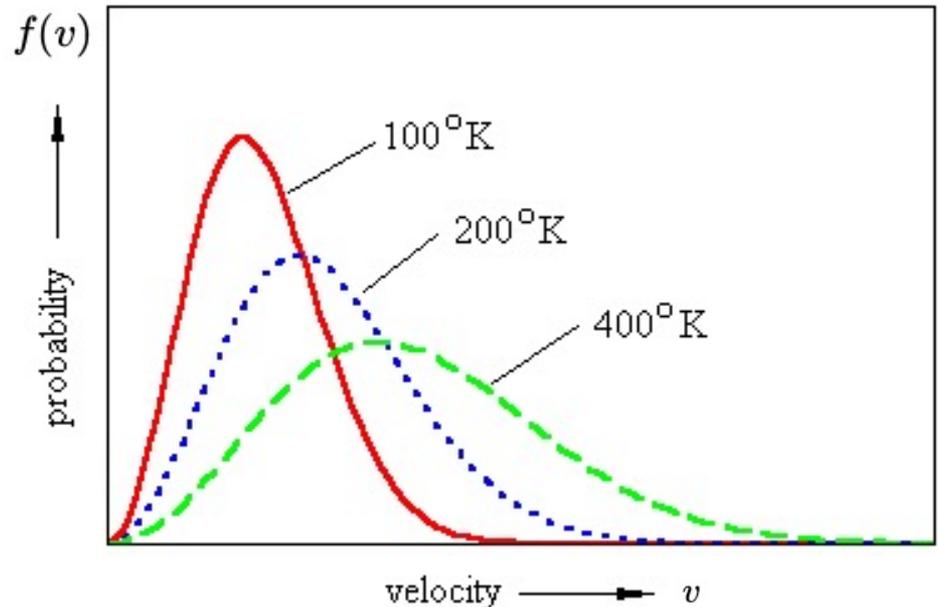
Integrando sull'angolo solido

→

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

dove $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$ (modulo della velocità)

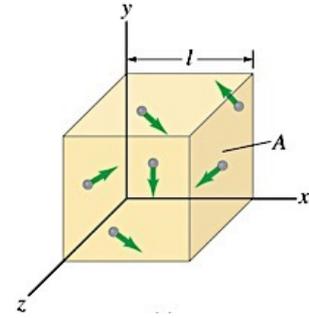
Distribuzione delle velocità





Ludwig Boltzmann
(1844-1906)

La Teoria Cinetica Classica secondo Boltzmann

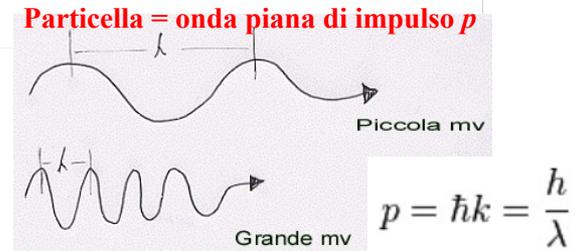


Il sistema che si considera nella teoria cinetica classica dei gas è un gas diluito di N molecole racchiuso in una scatola di volume V . La temperatura è sufficientemente alta e la densità sufficientemente bassa affinché le molecole siano pacchetti d'onda localizzati di estensione piccola rispetto alla 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:

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

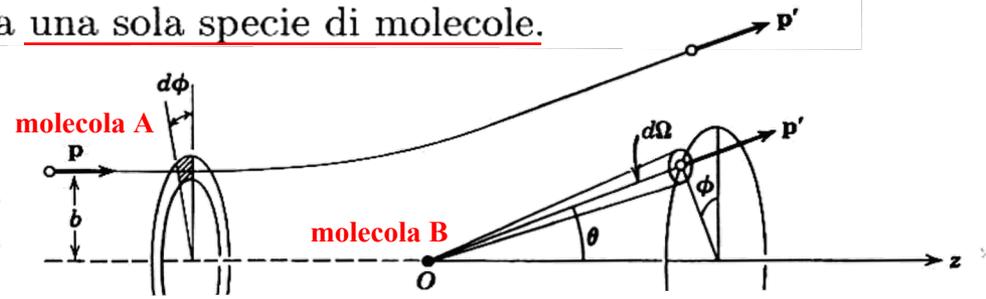
Limite classico

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



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.

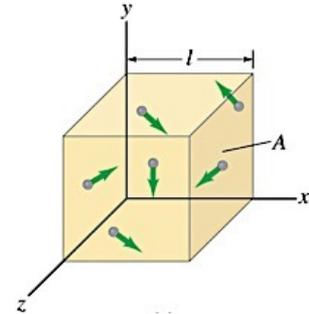
Sezione d'urto differenziale:
numero di molecole diffuse per secondo
nell'elemento infinitesimo di angolo solido





Ludwig Boltzmann
(1844-1906)

La Teoria Cinetica Classica secondo Boltzmann

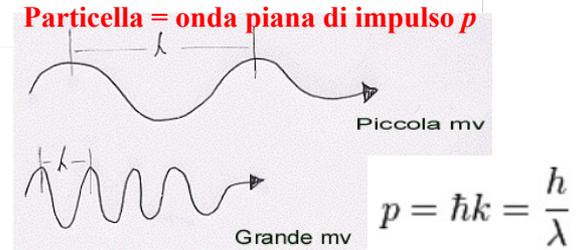


Il sistema che si considera nella teoria cinetica classica dei gas è un gas diluito di N molecole racchiuso in una scatola di volume V . La temperatura è sufficientemente alta e la densità sufficientemente bassa affinché le molecole siano pacchetti d'onda localizzati di estensione piccola rispetto alla 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:

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

Limite classico

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



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.

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)

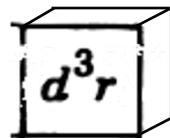
La Funzione di Distribuzione

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

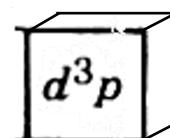
$$f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d^3r d^3p \quad (3.2)$$

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)



Spazio μ



Ludwig Boltzmann
(1844-1906)

Lo Spazio μ di Boltzmann

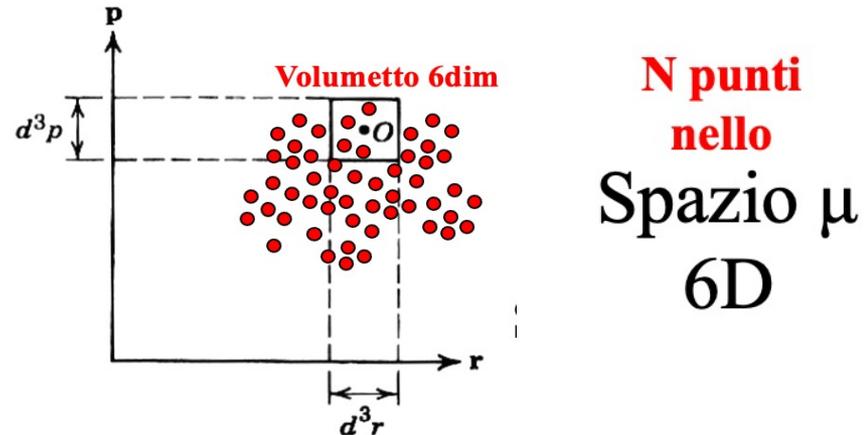
Per precisare ulteriormente la definizione di $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$, consideriamo lo spazio a sei dimensioni, chiamato spazio μ , generato dalle coordinate \mathbf{r}, \mathbf{p} di una molecola.^(*) Lo spazio μ è rappresentato schematicamente nella figura 3.1. Un punto in questo spazio rappresenta 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.

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

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





Ludwig Boltzmann
(1844-1906)

Lo scopo della Teoria Cinetica

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

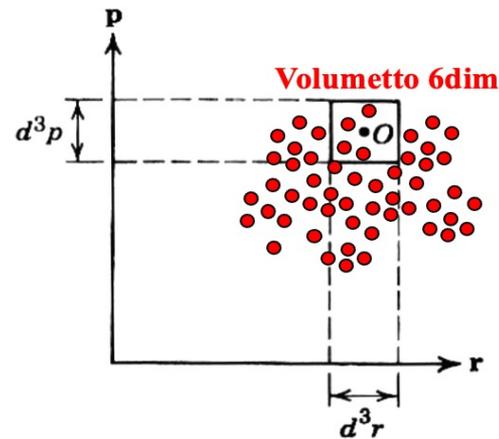
$$\int f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d^3r d^3p = N \quad (3.4)$$

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

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

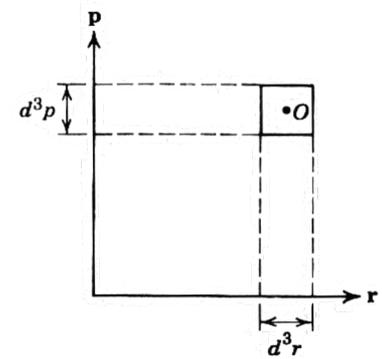
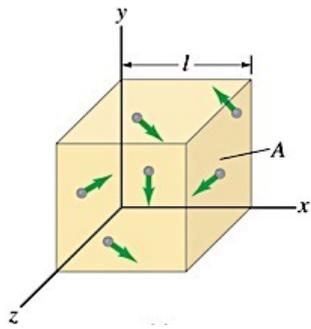
Lo scopo della teoria cinetica è quello di trovare la funzione di distribuzione $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ per una data forma di interazione molecolare. La forma che assume $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ nel limite $t \rightarrow \infty$ conterrà tutte le proprietà di equilibrio del sistema. L'obiettivo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

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



**N punti
nello
Spazio μ
6D**

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

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

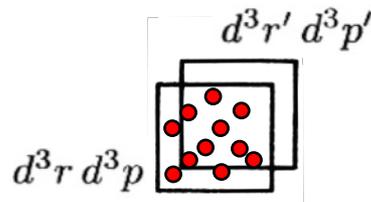
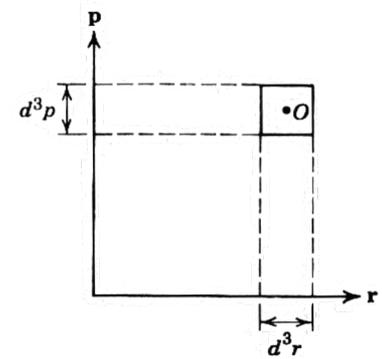
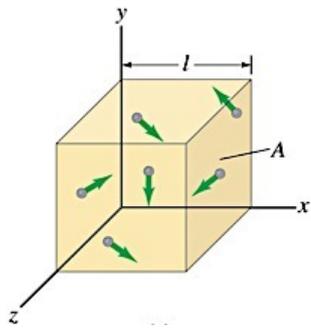


Figura 3.3

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

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

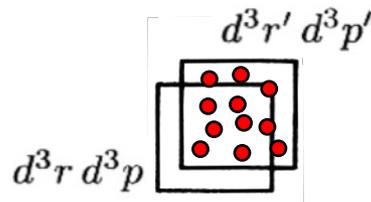
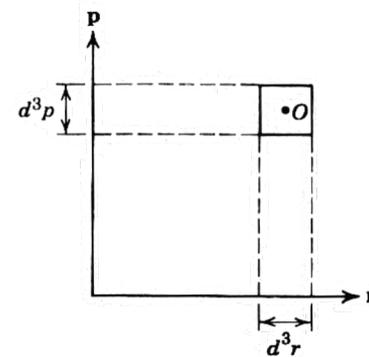
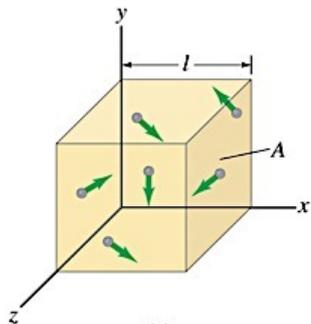


Figura 3.3

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 del membro di sinistra dell'equazione (3.7)

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

OPERATORI GRADIENTE:

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

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