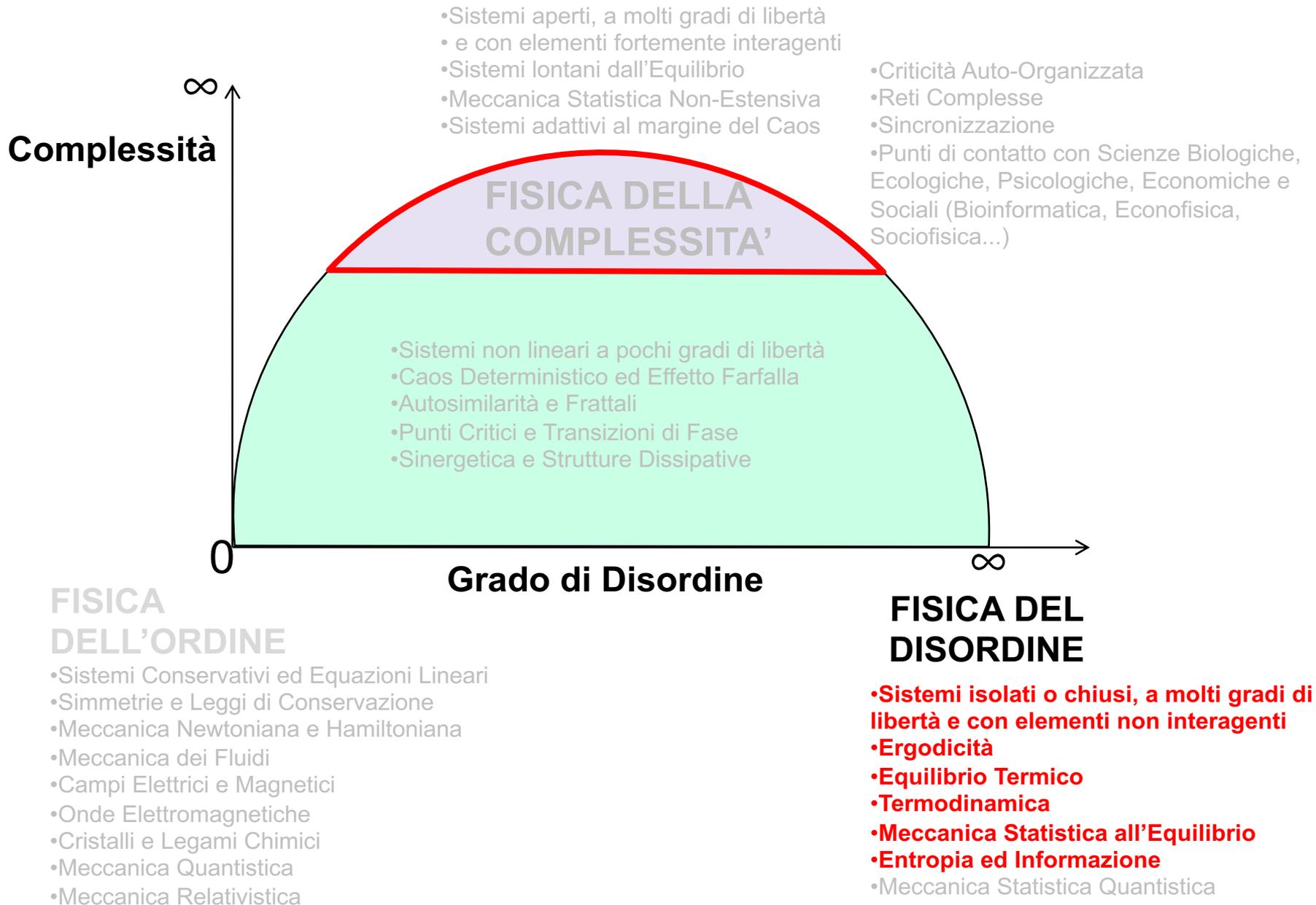


# Parte 3: Sistemi Dinamici a molti gradi di libertà

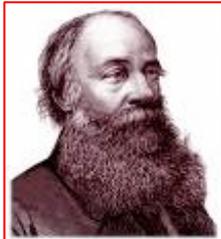


# Parte 3: Sistemi Dinamici a molti gradi di libertà

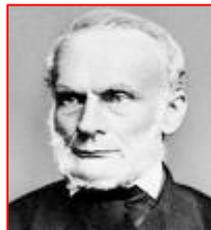
## Introduzione alla Meccanica Statistica



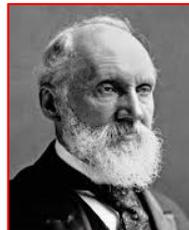
**S.Carnot**



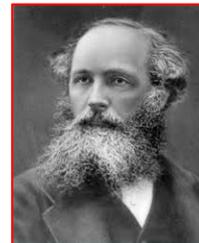
**J.Joule**



**R.Clausius**



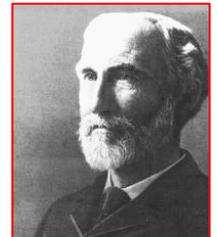
**L.Kelvin**



**J.C.Maxwell**



**L.Boltzmann**



**J.W.Gibbs**



Ludwig Boltzmann  
(1844-1906)

# La Teoria Cinetica Classica secondo Boltzmann

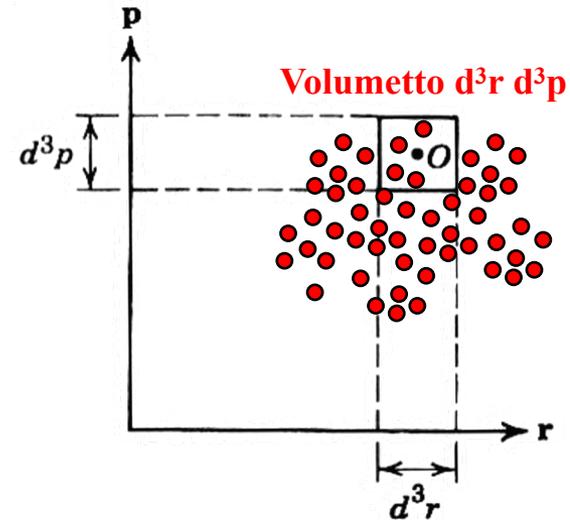
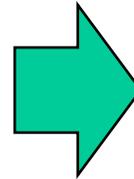
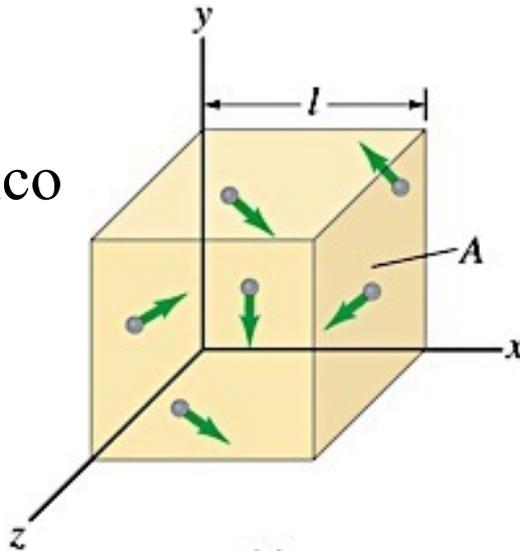
Funzione di distribuzione:

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

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.

**N molecole**  
nello  
Spazio fisico  
3D



**N punti**  
nello  
Spazio  $\mu$   
6D



J.C. Maxwell



Ludwig Boltzmann  
(1844-1906)

# La Teoria Cinetica Classica secondo Boltzmann

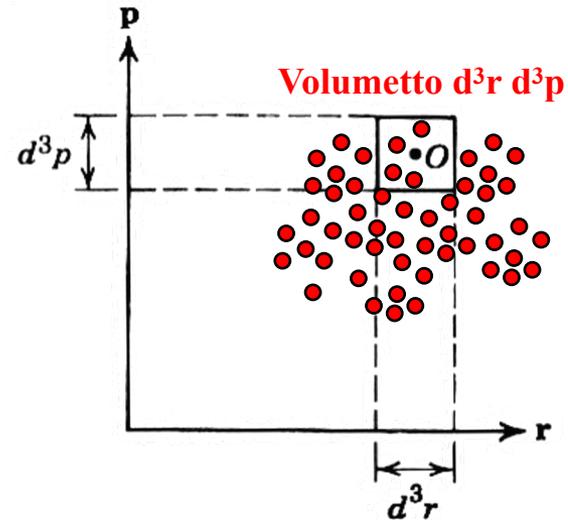
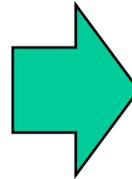
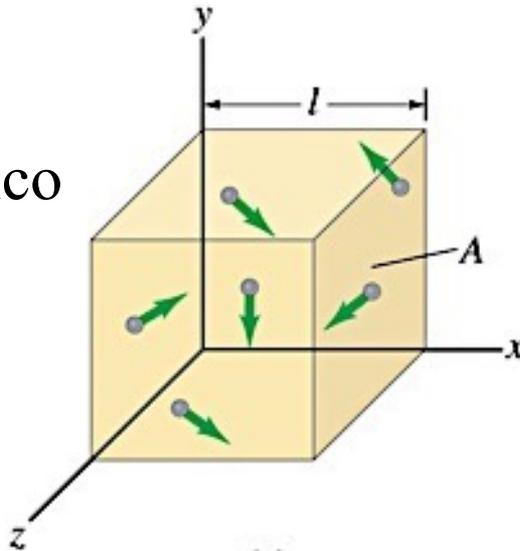
Funzione di distribuzione:

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

Equivale alla probabilità di trovare,  
al tempo  $t$ , una molecola nella  
posizione  $\mathbf{r}$  con un impulso  $\mathbf{p}$

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.

**N molecole**  
nello  
Spazio fisico  
3D

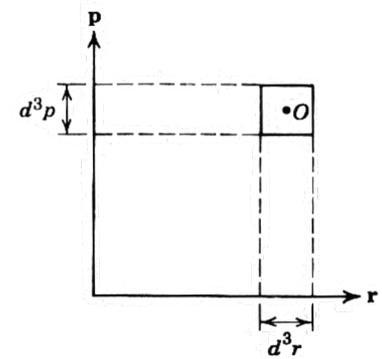
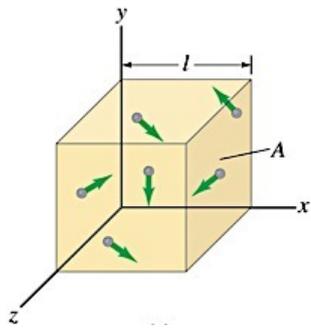


**N punti**  
nello  
Spazio  $\mu$   
6D



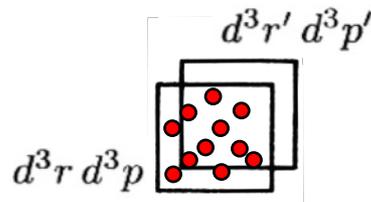
J.C. Maxwell

# 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  $\mu$ , 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  $\delta t$  come una quantità realmente infinitesima. Così tutte le molecole contenute nell'elemento  $d^3r d^3p$  dello spazio  $\mu$  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

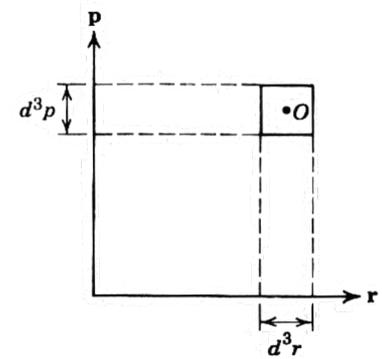
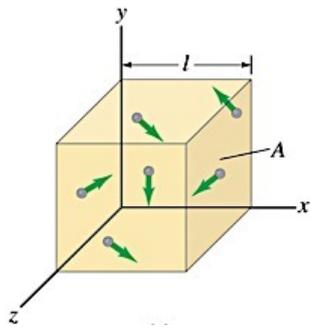
$$f(\mathbf{r} + \mathbf{v}\delta t, \mathbf{p} + \mathbf{F}\delta t, t + \delta t) d^3r' d^3p' = f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d^3r d^3p$$



**Figura 3.3**

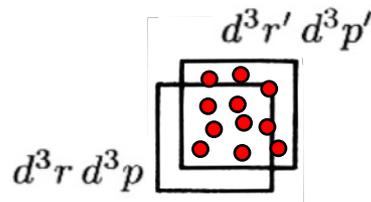
Un elemento di volume nello spazio  $\mu$  al tempo  $t$  e  $t + \delta t$ .

# 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  $\mu$ , 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  $\delta t$  come una quantità realmente infinitesima. Così tutte le molecole contenute nell'elemento  $d^3r d^3p$  dello spazio  $\mu$  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

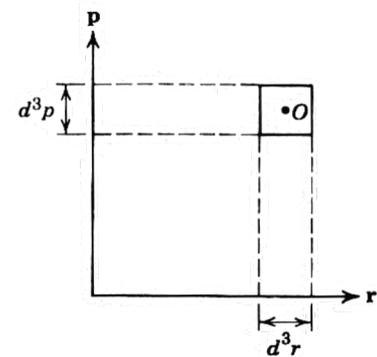
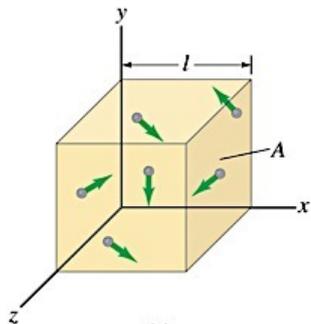
$$f(\mathbf{r} + \mathbf{v}\delta t, \mathbf{p} + \mathbf{F}\delta t, t + \delta t) d^3r' d^3p' = f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d^3r d^3p$$



**Figura 3.3**

Un elemento di volume nello spazio  $\mu$  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  $\mu$ , 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  $\delta t$  come una quantità realmente infinitesima. Così tutte le molecole contenute nell'elemento  $d^3r d^3p$  dello spazio  $\mu$  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  $\delta t$ , 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:**

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

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

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

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

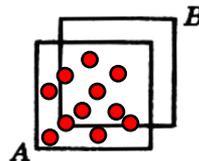
$$f(\mathbf{r} + \mathbf{v}\delta t, \mathbf{p} + \mathbf{F}\delta t, t + \delta t) = f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) + \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}} \delta t \quad (3.7)$$

che definisce  $(\partial f/\partial t)_{\text{coll}}$ . Espandendo il membro di sinistra al primo ordine in  $\delta t$ , 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  $\mu$ , 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  $\delta t$  viene fatto tendere eventualmente a zero.



**Figura 3.3**

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

Durante l'intervallo  $\delta t$ , 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  $\delta t$  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  $\delta t$ . 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.

Limite classico

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

**Sezione d'urto totale:**  
numero di molecole diffuse per secondo  
nell'angolo solido

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

Sezione d'urto differenziale

The diagram illustrates a binary collision. An initial momentum vector  $\mathbf{p}$  is shown entering from the left. The impact parameter is  $b$ . The scattering angle is  $\theta$ . The differential cross-section is  $d\sigma/d\Omega$ . The initial impulse is labeled "Impulso iniziale assegnato".

# Collisioni Binarie e Diffusione

## Classica e Quantistica

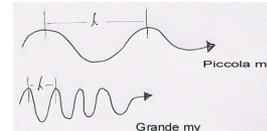
In questo problema, l'uso della meccanica classica per calcolare la sezione d'urto differenziale è una vecchia tradizione (che risale a Maxwell), precedente la meccanica quantistica. Comunque, per correttezza, dovremmo usare la meccanica quantistica nonostante il fatto che tra le collisioni consideriamo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

### 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

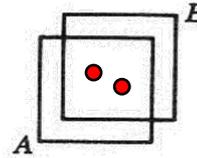
$$\frac{h}{\sqrt{3mkT}} \approx \left( \frac{V}{N} \right)^{\frac{1}{3}}$$

inv. per invers. temporale

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

# Collisioni Binarie e Funzione di Correlazione

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

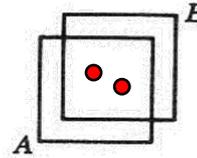


In queste approssimazioni si può dimostrare che, **assegnato un impulso iniziale  $p_1$**  ad una delle due particelle (molecole) in collisione nell'elemento di volume  $d^3r$  (dello spazio reale), si avrà:

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

# Collisioni Binarie e Funzione di Correlazione

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



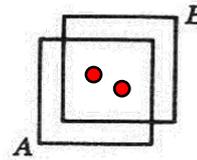
In queste approssimazioni si può dimostrare che, **assegnato un impulso iniziale  $p_1$**  ad una delle due particelle (molecole) in collisione nell'elemento di volume  $d^3r$  (dello spazio reale), si avrà:

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

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  $\mu$ ) *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

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



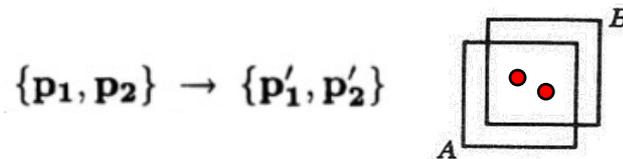
In queste approssimazioni si può dimostrare che, **assegnato un impulso iniziale  $\mathbf{p}_1$**  ad una delle due particelle (molecole) in collisione nell'elemento di volume  $d^3r$  (dello spazio reale), si avrà:

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

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  $\mu$ ) *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  $\mu$ ) *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:  $\delta^4(\mathbf{P}_f - \mathbf{P}_i) \equiv \delta^3(\mathbf{P} - \mathbf{P}') \delta(E - E')$   
**quadrivettori**

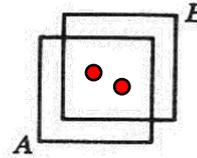
**Delta di Dirac**

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

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

# 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.

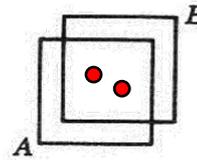
Ora introduciamo l'assunzione cruciale

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

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.

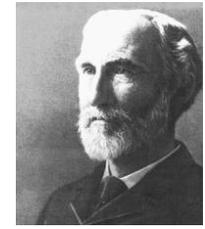
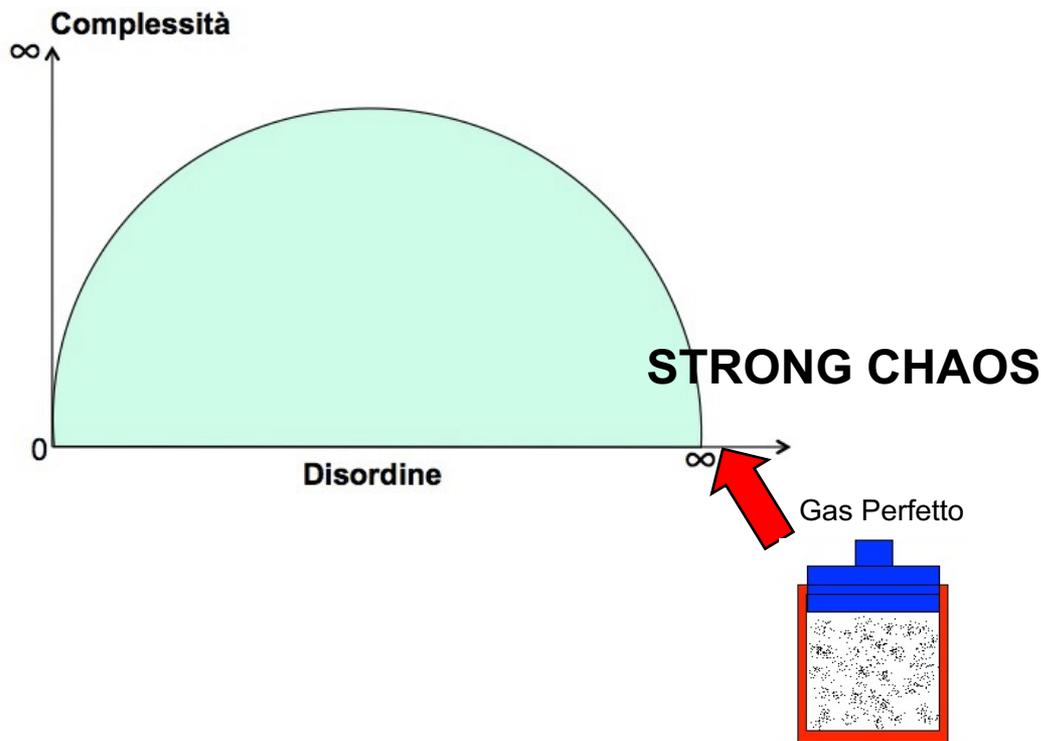
# L'Assunzione del Caos Molecolare

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

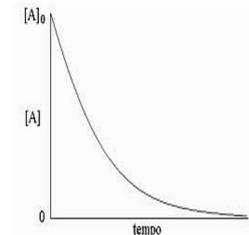


In queste approssimazioni si può dimostrare che, **assegnato un impulso iniziale  $p_1$**  ad una delle due particelle (molecole) in collisione nell'elemento di volume  $d^3r$  (dello spazio reale), si avrà:

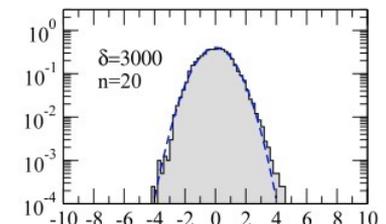
$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}} = \bar{R} - R = \int d^3p_2 d^3p'_1 d^3p'_2 \delta^4(P_f - P_i) |T_{fi}|^2 \boxed{F_{1'2'} - F_{12}} \quad (3.31)$$



## 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  $\partial f / \partial t = 0$ . Dimostreremo, ora, che l'affermazione

(4.1)

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

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.

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

# 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<sup>(\*)</sup>

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

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

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

---

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

$$\frac{1}{2} \frac{dH}{dt} = \frac{11}{22} \int d^3 p_2 d^3 p'_1 d^3 p'_2 \delta^4(P_f - P_i) |T_{fi}|^2 \times (f'_2 f'_1 - f_2 f_1) [2 + \log(f_1 f_2)] \quad (4.9)$$

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

$$\frac{1}{2} \frac{dH}{dt} = - \frac{11}{22} \int d^3 p_2 d^3 p'_1 d^3 p'_2 \delta^4(P_f - P_i) |T_{fi}|^2 (f'_2 f'_1 - f_2 f_1) \times [2 + \log(f'_1 f'_2)] \quad (4.10)$$

**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  $f(\mathbf{p}, t) \xrightarrow{t \rightarrow \infty} f_0(\mathbf{p})$ :

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

**Si noti che abbiamo usato la simmetria per inversione temporale a livello microscopico per dimostrare l'asimmetria della funzione H(t) rispetto al tempo a livello macroscopico!!!**

# La Distribuzione di Maxwell-Boltzmann

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

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

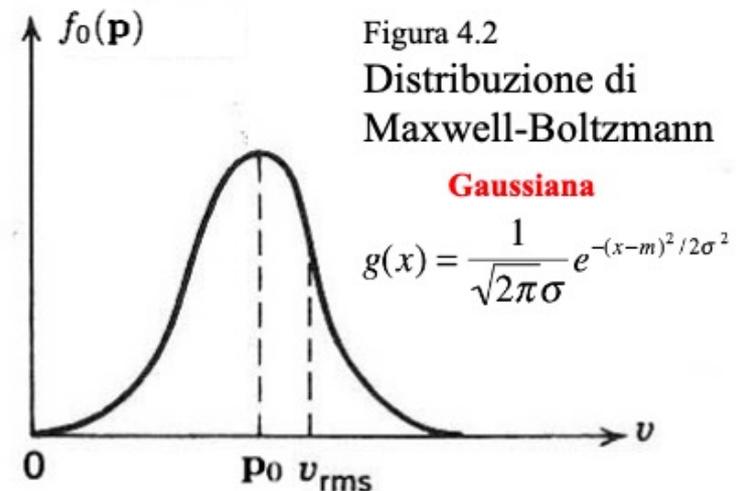
Questa è la distribuzione di Maxwell-Boltzmann, ovvero la probabilità di trovare nel gas una molecola di impulso  $\mathbf{p}$  sotto le condizioni di equilibrio.

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  $v_{\text{rms}}$  è definita dalla

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



# La Distribuzione di Maxwell-Boltzmann

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

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

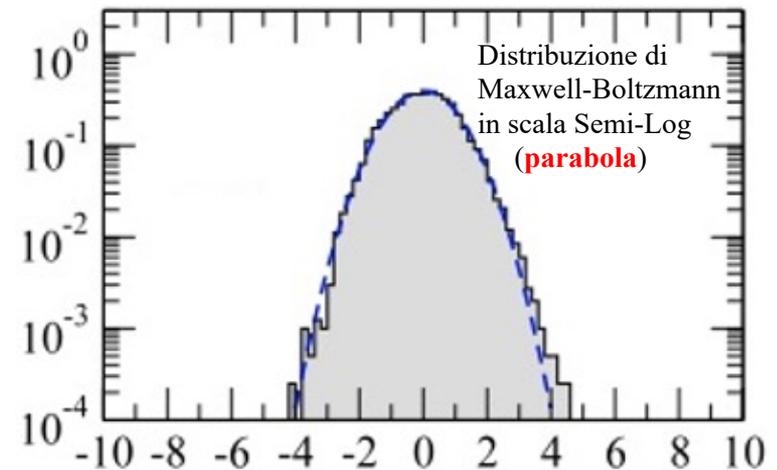
Questa è la distribuzione di Maxwell-Boltzmann, ovvero la probabilità di trovare nel gas una molecola di impulso  $\mathbf{p}$  sotto le condizioni di equilibrio.

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  $v_{\text{rms}}$  è definita dalla

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



# Teorema H, Entropia di Boltzmann e Secondo Principio della Termodinamica

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

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

Cimitero di  
Vienna



L'Entropia di  
Boltzmann:

$$S = k \log W$$

# Teorema H, Entropia di Boltzmann e Secondo Principio della Termodinamica

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

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

L'evoluzione nel tempo di  $H$  è determinata dalla evoluzione nel tempo di  $f(\mathbf{p}, t)$ , che in generale non soddisfa l'equazione del trasporto di Boltzmann. Essa soddisfa l'equazione del trasporto di Boltzmann solo nell'istante in cui diventa valida l'assunzione del caos molecolare.

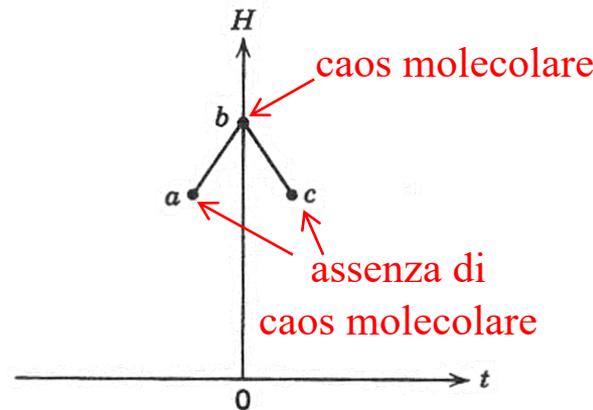
Il teorema  $H$  afferma che *se ad un dato istante  $t$  lo stato del gas soddisfa l'assunzione del caos molecolare*, allora all'istante  $t + \epsilon$  ( $\epsilon \rightarrow 0$ ),

(a)  $\frac{dH}{dt} \leq 0$

(b)  $\frac{dH}{dt} = 0$  se e solo se  $f(\mathbf{v}, t)$  è la distribuzione di Maxwell-Boltzmann.

# Teorema H, Entropia di Boltzmann e Secondo Principio della Termodinamica

Quando  $H$  non è in un picco locale, come nei punti  $a$  e  $c$  di figura 4.5, lo stato del gas non è di “caos molecolare”. Gli urti molecolari, che sono responsabili del cambiamento di  $H$  nel tempo, possono, quindi, produrre “caos molecolare” quando non c’è e distruggerlo una volta che si è formato.



**SIMMETRIA  
PER  
INVERSIONE  
TEMPORALE!**

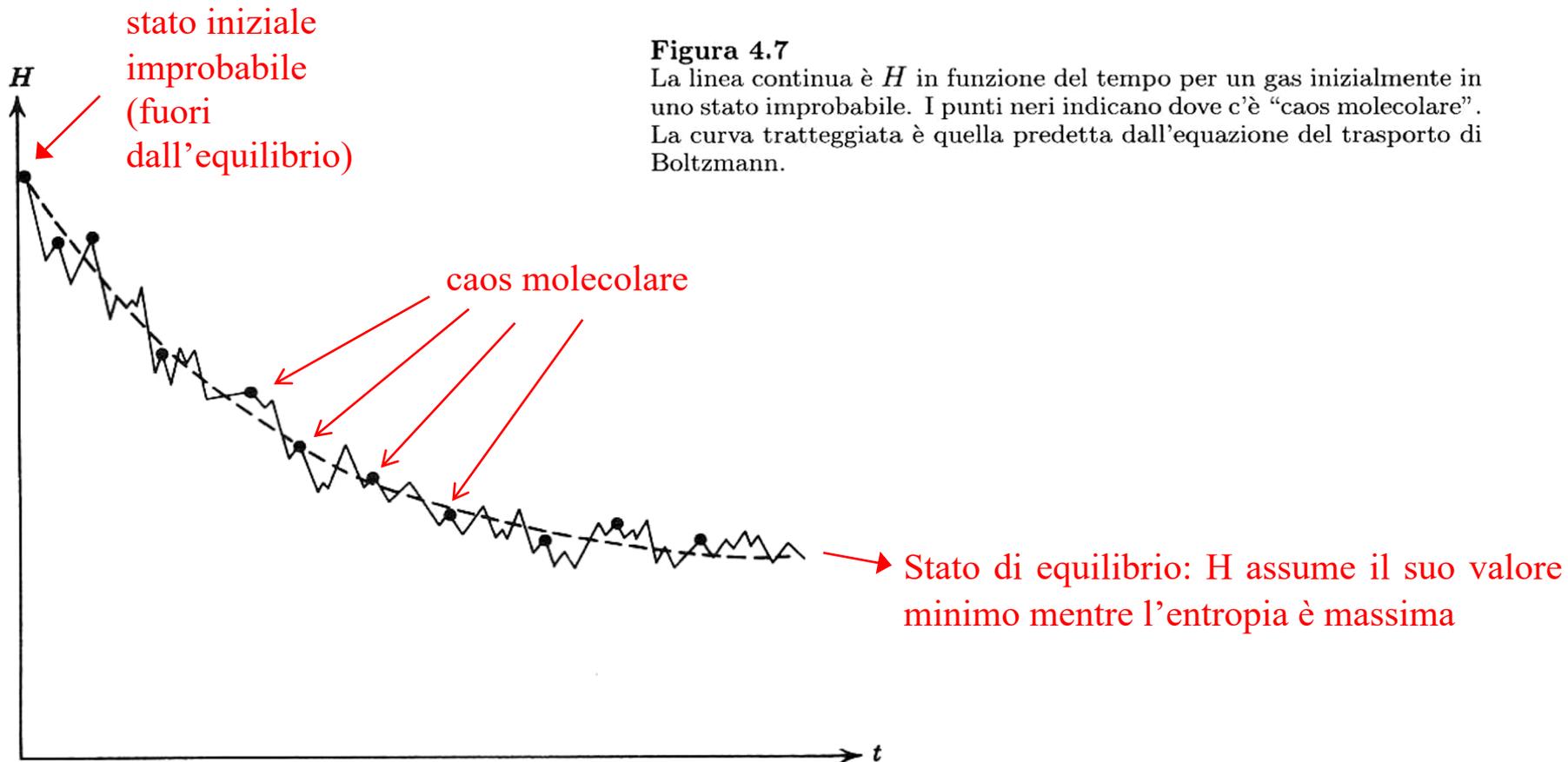
**Figura 4.5**

$H$  è in un picco locale quando il gas è in uno stato di “caos molecolare”.

È importante notare che  $dH/dt$  non è necessariamente una funzione continua del tempo, potendo cambiare improvvisamente per gli urti molecolari. Trascurare questo fatto potrebbe portarci a concludere erroneamente che il teorema  $H$  è inconsistente con l'invarianza per inversione temporale. Una formulazione del teorema  $H$  che sia manifestamente invariante sotto inversione temporale è la seguente. Se adesso c'è “caos molecolare”, allora nel prossimo istante  $dH/dt \leq 0$ , se nel prossimo istante ci sarà “caos molecolare”, allora adesso vale  $dH/dt \geq 0$ .

# Teorema H, Entropia di Boltzmann e Secondo Principio della Termodinamica

La soluzione dell'equazione del trasporto di Boltzmann darebbe luogo ad una curva regolare di pendenza negativa che cerca di adattarsi a questi punti neri, come mostrato dalla curva tratteggiata di figura 4.7. È in questo senso che l'equazione del trasporto di Boltzmann fornisce una descrizione di come andare all'equilibrio.



**Figura 4.7**

La linea continua è  $H$  in funzione del tempo per un gas inizialmente in uno stato improbabile. I punti neri indicano dove c'è "caos molecolare". La curva tratteggiata è quella predetta dall'equazione del trasporto di Boltzmann.

# Teorema H, Entropia di Boltzmann e Secondo Principio della Termodinamica

In figura 4.6 si dà una rappresentazione grossolana della curva di  $H$  in funzione del tempo. La durata di una fluttuazione, grande o piccola, dovrebbe essere dell'ordine dell'intervallo di tempo fra due successivi urti molecolari e cioè  $10^{-11}$  s per un gas in condizioni normali. Le fluttuazioni pronunciate, come quella indicata con  $a$  in figura 4.6, non avvengono quasi mai spontaneamente.<sup>(\*)</sup> Ovviamente è possibile preparare il gas in uno stato improbabile, ad esempio rimuovendo improvvisamente una parete del contenitore del gas, cosicché  $H$  si trovi inizialmente in un picco. Tuttavia è molto probabile che nel tempo necessario a poche collisioni molecolari la distribuzione si riduca ad una sostanzialmente di Maxwell-Boltzmann.

(Fig.4.6) Quando  $H$  è nella banda di rumore, il sistema è, a tutti gli scopi pratici, in equilibrio termodinamico.

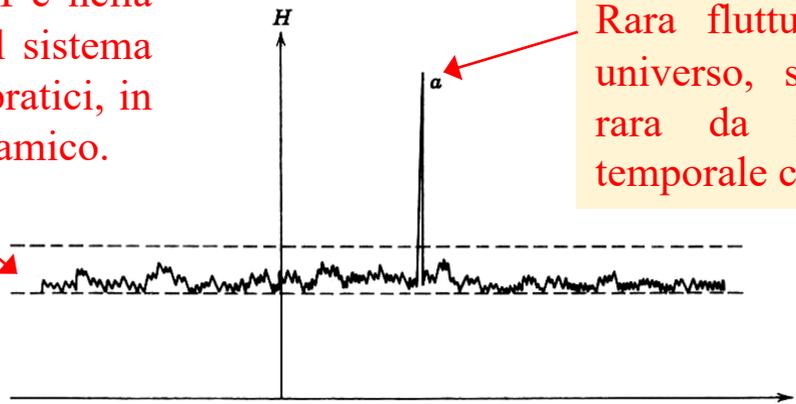


Per gran parte del tempo i valori di  $H$  fluttuano all'interno di una piccola banda sopra il valore minimo. Questa banda, racchiusa da linee tratteggiate in figura 4.6, corrisponde a stati del gas con funzioni di distribuzione che sono sostanzialmente di Maxwell-Boltzmann, cioè contenute all'interno del picco di figura 4.4. Chiamiamo questa banda la "banda di rumore". Queste caratteristiche della curva  $H$ , pur dedotte solamente attraverso considerazioni di plausibilità, sono in accordo con l'esperienza.

# Teorema H, Entropia di Boltzmann e Secondo Principio della Termodinamica

In figura 4.6 si dà una rappresentazione grossolana della curva di  $H$  in funzione del tempo. La durata di una fluttuazione, grande o piccola, dovrebbe essere dell'ordine dell'intervallo di tempo fra due successivi urti molecolari e cioè  $10^{-11}$  s per un gas in condizioni normali. Le fluttuazioni pronunciate, come quella indicata con  $a$  in figura 4.6, non avvengono quasi mai spontaneamente.<sup>(\*)</sup> Ovviamente è possibile preparare il gas in uno stato improbabile, ad esempio rimuovendo improvvisamente una parete del contenitore del gas, cosicché  $H$  si trovi inizialmente in un picco. Tuttavia è molto probabile che nel tempo necessario a poche collisioni molecolari la distribuzione si riduca ad una sostanzialmente di Maxwell-Boltzmann.

(Fig.4.6) Quando  $H$  è nella banda di rumore, il sistema è, a tutti gli scopi pratici, in equilibrio termodinamico.



Rara fluttuazione statistica: per il nostro universo, secondo Boltzmann, è talmente rara da rendere indifferente la scala temporale con cui la misuriamo!!!

Per gran parte del tempo i valori di  $H$  fluttuano all'interno di una piccola banda sopra il valore minimo. Questa banda, racchiusa da linee tratteggiate in figura 4.6, corrisponde a stati del gas con funzioni di distribuzione che sono sostanzialmente di Maxwell-Boltzmann, cioè contenute all'interno del picco di figura 4.4. Chiamiamo questa banda la "banda di rumore". Queste caratteristiche della curva  $H$ , pur dedotte solamente attraverso considerazioni di plausibilità, sono in accordo con l'esperienza.

# L'Universo è destinato alla «morte termica»?

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.



E' stato dunque **Ludwig Boltzmann** il primo a capire che il secondo principio della termodinamica ha una validità **meramente statistica**: come emergerà più chiaramente dallo studio della **Teoria degli Ensemble di Gibbs**, la ragione profonda di ciò risiede nel fatto che **l'entropia deve essere considerata una misura del grado di disordine microscopico di un sistema**. Come vedremo anche nel docufilm a lui dedicato, secondo Boltzmann, il motivo per cui il calore fluisce dai corpi più caldi a quelli più freddi, per cui è facile trasformare lavoro in calore ma non viceversa, per cui i vasi rotti non si ricompongono da soli o per cui il latte e il caffè, una volta mescolati, non si separano mai spontaneamente, è legato esclusivamente al fatto che **il disordine è molto (ma molto, ma molto!!!) più probabile dell'ordine**. Dunque in natura è estremamente improbabile (anche se in linea di principio non impossibile!) osservare **processi spontanei** che facciano **diminuire il livello di disordine** di un sistema considerato isolato, cioè che ne facciano diminuire l'entropia!

Docufilm: “Boltzmann, genio del disordine”

