La Teoria Cinetica Classica secondo Boltzmann

La nascita della Meccanica Statistica...

Ludwig Boltzmann
(1844-1906)

Ludwig Boltzmann (1844-1906)

La Teoria Cinetica Classica secondo Boltzmann

Funzione di distribuzione:

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

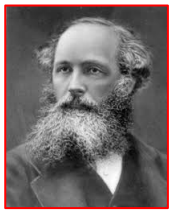
Numero di molecole che, al tempo t, si trovano nel volumetto $d^3r\ d^3p$, centrato in O≅(r, p)

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 $t \to \infty$ conterrà tutte le proprietà di equilibrio del sistema. L'obiettivo della teoria cinetica include quindi la deduzione della termodinamica di un gas diluito.

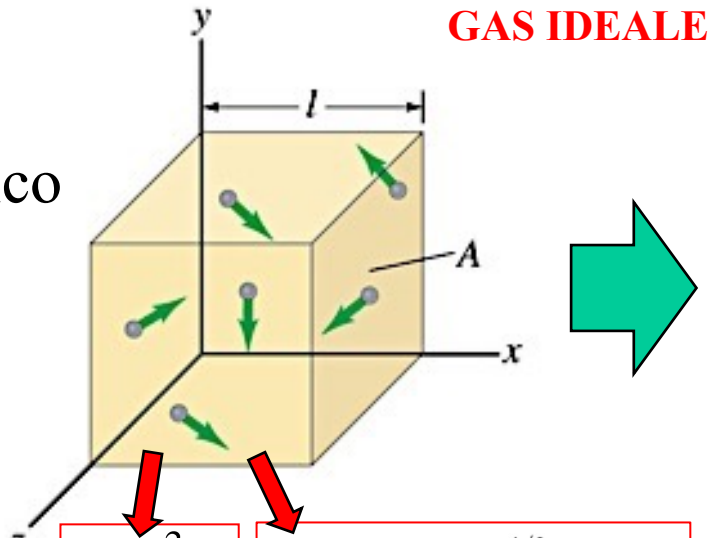
GAS IDEALE

N molecole nello

Spazio fisico 3D

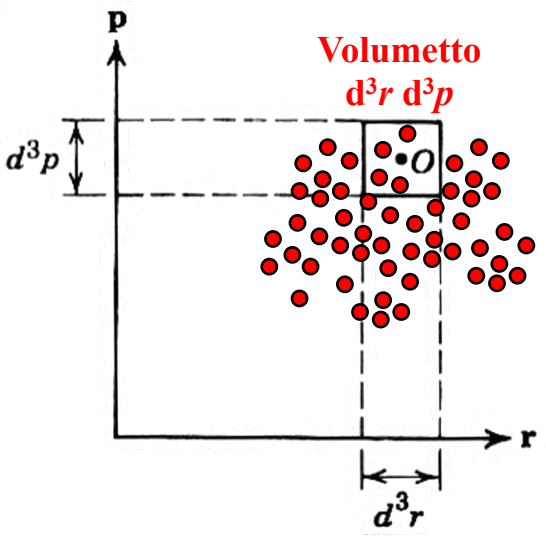


J.C.Maxwell



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

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



N punti nello

Spazio μ 6D

Ludwig Boltzmann (1844-1906)

La Teoria Cinetica Classica secondo Boltzmann

Funzione di distribuzione:

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

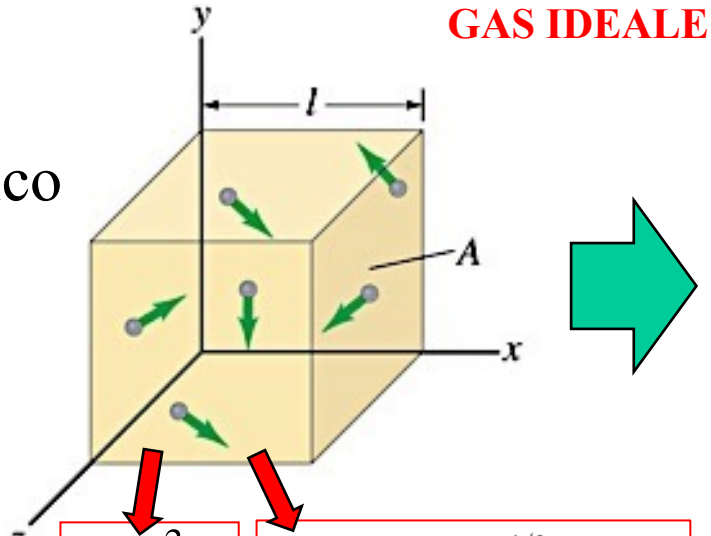
Equivale alla probabilità di trovare, al tempo t, una molecola nella posizione *r* con un impulso *p*

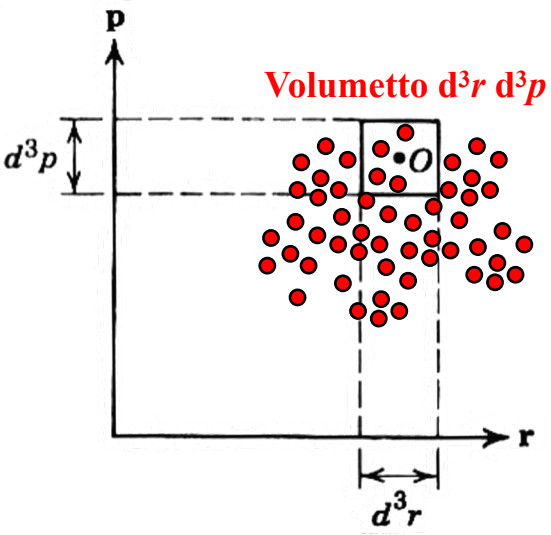
Lo scopo della teoria cinetica è quello di trovare la funzione di distribuzione $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ per una data forma di interazione molecolare. La forma che assume $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ nel limite $t \to \infty$ conterrà tutte le proprietà di equilibrio del sistema. L'obiettivo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

GAS IDEALE

N molecole nello

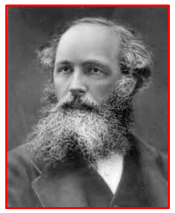
Spazio fisico 3D





N punti nello

Spazio μ 6D



J.C.Maxwell

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

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

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

sezione d'urto: numero di molecole diffuse nell'angolo solido

Quando vi sono collisioni (cioè $\sigma > 0$):

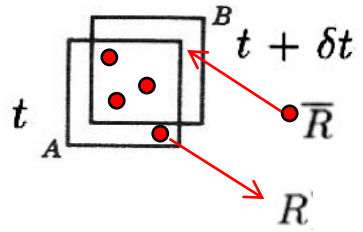
$$f(\mathbf{r} + \mathbf{v}\delta t, \mathbf{p} + \mathbf{F}\delta t, t + \delta t) = f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) + \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}} \delta t \qquad (3.7)$$

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 $\delta t \to 0$:

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

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}} \delta t = (\overline{R} - R)\,\delta t$$

guadagno netto



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

termine di perdita

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

termine di guadagno

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.

Caso quantistico

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

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):

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

il loro modulo quadro rappresenta la probabilità di transizione dallo stato iniziale allo stato finale per qualsiasi urto possibile (con sezione d'urto non nulla)

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 $\langle \mathbf{p_2'}, \mathbf{p_1'}|T|\mathbf{p_1}, \mathbf{p_2}\rangle = \langle R\mathbf{p_2'}, R\mathbf{p_1'}|T|R\mathbf{p_1}, R\mathbf{p_2}\rangle$

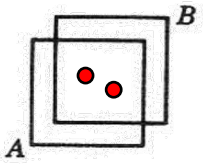
inv. per riflessione $\langle \mathbf{p_2'}, \mathbf{p_1'}|T|\mathbf{p_1}, \mathbf{p_2}\rangle = \langle -\mathbf{p_2}, -\mathbf{p_1}|T|-\mathbf{p_1'}, -\mathbf{p_2'}\rangle$

simmetria temporale

$$T_{\mathrm{fi}} = T_{\mathrm{if}}$$

Collisioni Binarie e Funzione di Correlazione

$$\{\mathbf{p_1}, \mathbf{p_2}\} \rightarrow \{\mathbf{p_1'}, \mathbf{p_2'}\}$$

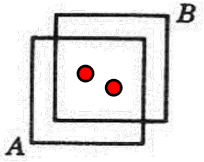


In queste approssimazioni si può dimostrare che, assegnato un impulso iniziale p_1 ad una delle due particelle (molecole) in collisione nell'elemento di volume d^3r (dello spazio reale), si avrà:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}} = \overline{R} - R = \int d^3p_2\, d^3p_1'\, d^3p_2'\, \delta^4(P_f - P_i)|T_{fi}|^2(F_{1'2'} - F_{12}) \qquad (3.31)$$

Collisioni Binarie e Funzione di Correlazione

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



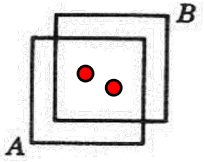
In queste approssimazioni si può dimostrare che, assegnato un impulso iniziale p_1 ad una delle due particelle (molecole) in collisione nell'elemento di volume d^3r (dello spazio reale), si avrà:

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

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

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 p_1 ad una delle due particelle (molecole) in collisione nell'elemento di volume d^3r (dello spazio reale), si avrà:

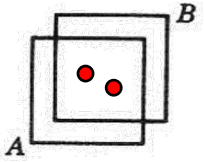
$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}} = \overline{R} - R = \int d^3p_2\, d^3p'_1\, d^3p'_2\, \delta^4(P_f - P_i)|T_{fi}|^2(F_{1'2'} - F_{12}) \qquad (3.31)$$

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

$|T_{fi}|^2$ 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 (ad es. $T_{fi} = T_{if}$, 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

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



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:

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

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

$|T_{fi}|^2$ 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 (ad es. $T_{fi} = T_{if}$, 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: $\delta^4(P_f - P_i) \equiv \delta^3(\mathbf{P} - \mathbf{P}')\delta(E - E')$

quadrivettori

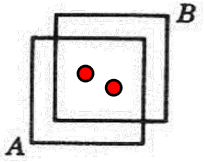
Delta di Dirac

$\delta(x) = 0$ per $x \neq 0$

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

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 p_1 ad una delle due particelle (molecole) in collisione nell'elemento di volume d^3r (dello spazio reale), si avrà:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}} = \overline{R} - R = \int d^3p_2\, d^3p_1'\, d^3p_2'\, \delta^4(P_f - P_i)|T_{fi}|^2 (F_{1'2'} - F_{12}) \qquad (3.31)$$

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

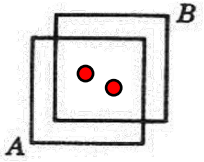
Ora introduciamo l'assunzione cruciale

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

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.

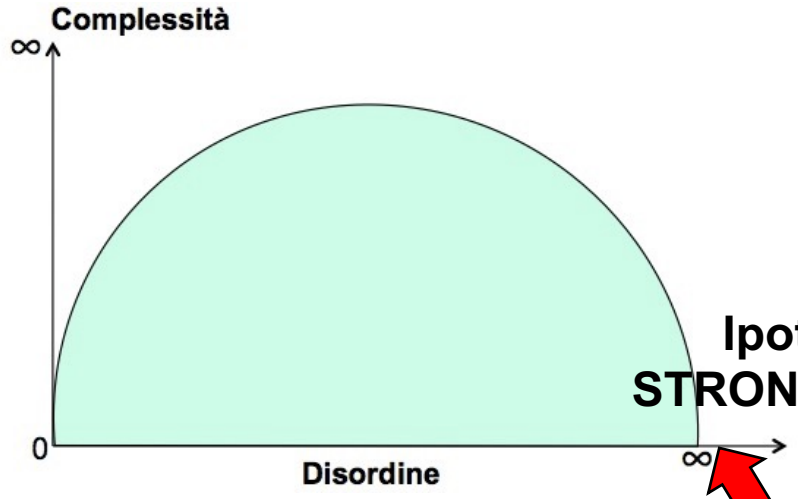
L'Assunzione del Caos Molecolare

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

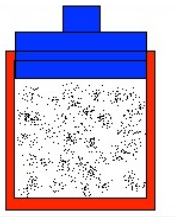


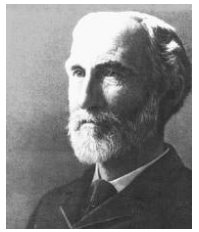
In queste approssimazioni si può dimostrare che, assegnato un impulso iniziale p_1 ad una delle due particelle (molecole) in collisione nell'elemento di volume d^3r (dello spazio reale), si avrà:

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

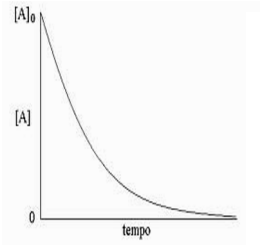


Ipotesi di STRONG CHAOS

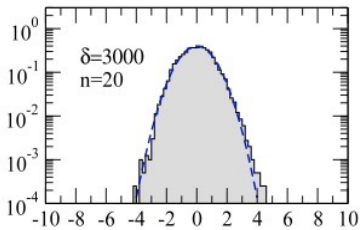




Meccanica Statistica di Boltzmann-Gibbs



ESPONENZIALE



GAUSSIANA

L'Equazione del Trasporto di Boltzmann

Con l'assunzione del caos molecolare abbiamo

$$\left(\frac{\partial f_1}{\partial t}\right)_{\text{coll}} = \int d^3p_2\, d^3p_1'\, d^3p_2'\, \delta^4(P_\text{f} - P_\text{i})|T_{fi}|^2(f_2'f_1' - f_2f_1) \qquad (3.34)$$

in cui sono state utilizzate le seguenti abbreviazioni

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

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

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}_1}{m}\cdot\nabla_r + \mathbf{F}\cdot\nabla_{p_1}\right) f_1 = \int d^3p_2\, d^3p_1'\, d^3p_2'\, \delta^4(P_\text{f} - P_\text{i})|T_{fi}|^2(f_2'f_1' - f_2f_1) \qquad (3.36)$$

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:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \cancel{\frac{\mathbf{p}_1}{m}\cdot\nabla_r} + \cancel{\mathbf{F}\cdot\nabla_{p_1}}\right) f_1 = \int d^3p_2\, d^3p_1'\, d^3p_2'\, \delta^4(P_\mathrm{f} - P_\mathrm{i})|T_{fi}|^2(f_2'f_1' - f_2f_1) \qquad (3.36)$$

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

$$0 = \int d^3p_2\, d^3p_1'\, d^3p_2'\, \delta^4(P_\mathrm{f} - P_\mathrm{i})|T_\mathrm{fi}|^2(f_2'f_1' - f_2f_1) \qquad (4.1)$$

con p_1 un impulso assegnato.

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

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

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

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

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

$$\frac{\partial f(p_1,t)}{\partial t} = \int d^3p_2\, d^3p_1'\, d^3p_2'\, \delta^4(P_\mathrm{f} - P_\mathrm{i}) |T_\mathrm{fi}|^2 (f_2' f_1' - f_2 f_1) \tag{4.4}$$

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

Differenziando la (4.3) si ottiene

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

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)

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

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.

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

(4.2) (4.6)

Il Teorema H

TEOREMA H DI BOLTZMANN

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

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

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

$$\frac{dH}{dt} = \int d^3p_2\, d^3p_1'\, d^3p_2'\, \delta^4(P_\mathrm{f} - P_\mathrm{i}) |T_\mathrm{fi}|^2 (f_2' f_1' - f_2 f_1)(1 + \log f_1) \tag{4.8}$$

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

$$\frac{1}{2}\frac{dH}{dt} = \frac{1}{2}\int d^3p_2\, d^3p_1'\, d^3p_2'\, \delta^4(P_\mathrm{f} - P_\mathrm{i}) |T_\mathrm{fi}|^2 (f_2' f_1' - f_2 f_1)(1 + \log f_2)$$

$$+$$

$$\frac{1}{2}\frac{dH}{dt} = \frac{1}{2}\int d^3p_2\, d^3p_1'\, d^3p_2'\, \delta^4(P_\mathrm{f} - P_\mathrm{i}) |T_\mathrm{fi}|^2 (f_2' f_1' - f_2 f_1)(1 + \log f_1)$$

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

$$\frac{1}{2}\frac{dH}{dt} = \frac{1}{2}\frac{1}{2}\int d^3p_2\, d^3p_1'\, d^3p_2'\, \delta^4(P_f - P_i)|T_{fi}|^2 \times (f_2' f_1' - f_2 f_1)[2 + \log(f_1 f_2)] \tag{4.9}$$

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

simmetria per inversione temporale

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

$$\frac{1}{2}\frac{dH}{dt} = -\frac{1}{2}\frac{1}{2}\int d^3p_2\, d^3p_1'\, d^3p_2'\, \delta^4(P_f - P_i)|T_{fi}|^2 (f_2' f_1' - f_2 f_1) \times [2 + \log(f_1' f_2')] \tag{4.10}$$

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

$$\frac{dH}{dt} = \frac{1}{4}\int d^3p_2\, d^3p_1'\, d^3p_2'\, \delta^4(P_f - P_i)|T_{fi}|^2 \underbrace{(f_2' f_1' - f_2 f_1)}_{A} \times \underbrace{[\log(f_1 f_2) - \log(f_1' f_2')]}_{B} \tag{4.11}$$

x > y

log(y) < log(x)

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 $f(\mathbf{p}, t) \underset{t\to\infty}{\longrightarrow} f_0(\mathbf{p})$:

$$f_0(\mathbf{p_2}) f_0(\mathbf{p_1}) = f_0(\mathbf{p_2'}) f_0(\mathbf{p_1'}) \iff \frac{dH(t)}{dt} = 0$$

(4.2) (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

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

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:

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

La velocità quadratica media v_{rms} è definita dalla

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

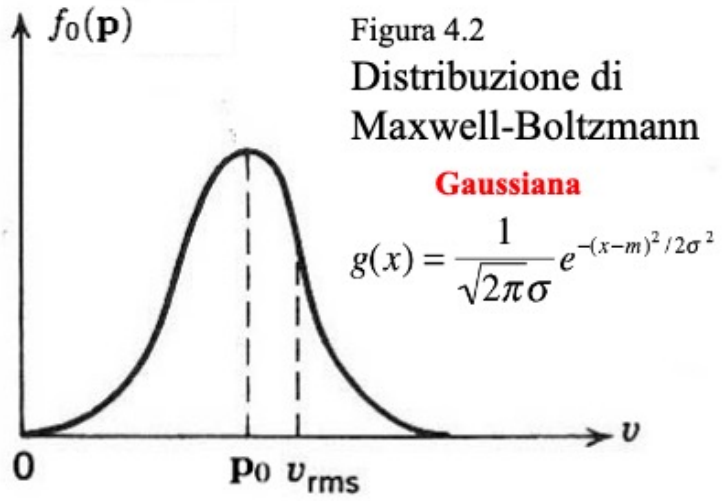


Figura 4.2
Distribuzione di Maxwell-Boltzmann

Gaussiana

$$g(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-(x-m)^2/2\sigma^2}$$

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

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

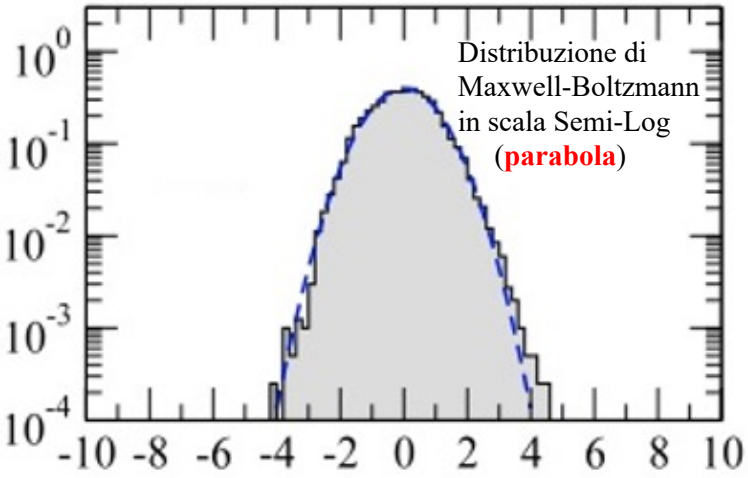
Questa è la distribuzione di Maxwell-Boltzmann, ovvero la probabilità di trovare nel gas una molecola di impulso $\mathbf{p}$ sotto le condizioni di equilibrio.

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

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

La velocità quadratica media $v_{\rm rms}$ è definita dalla

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



Distribuzione di Maxwell-Boltzmann in scala Semi-Log (**parabola**)

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

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

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

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

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.

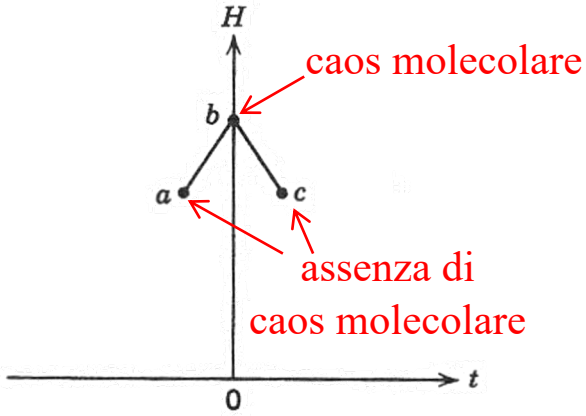
Il teorema H afferma che *se ad un dato istante t lo stato del gas soddisfa l'assunzione del caos molecolare*, allora all'istante $t + \epsilon$ $(\epsilon \to 0)$,

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

(b) $\dfrac{dH}{dt} = 0$ 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.



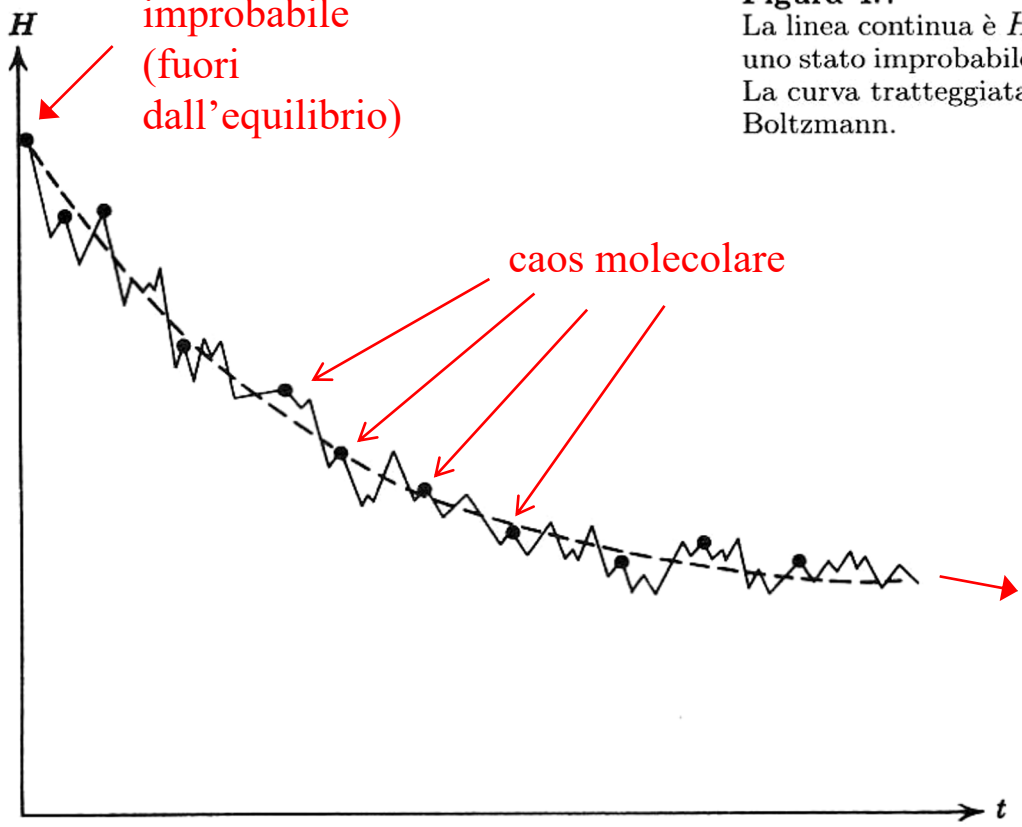
SIMMETRIA PER INVERSIONE TEMPORALE!

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 incosistente 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.



stato iniziale improbabile (fuori dall'equilibrio)

caos molecolare

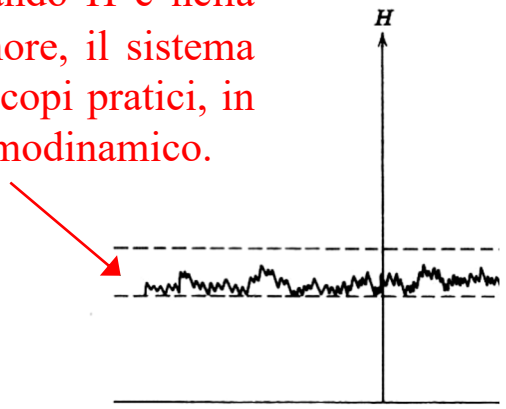
Stato di equilibrio: H assume il suo valore minimo mentre l'entropia è massima

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.

Cosa succede una volta arrivati all'Equilibrio?

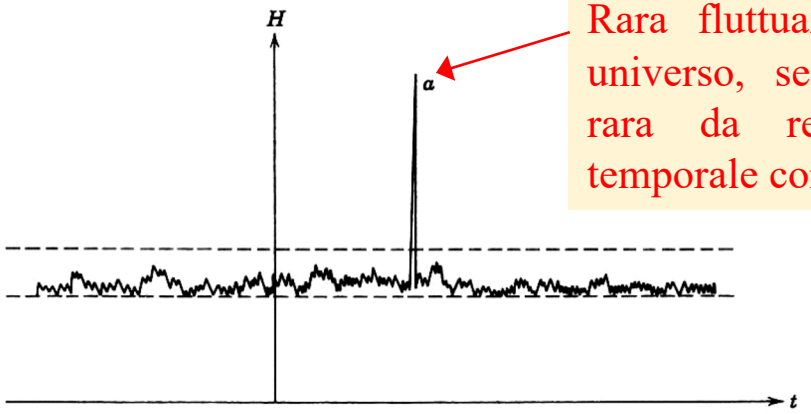
In figura 4.6 si dà una rappresentazione grossolana della curva di H in funzione del tempo. Per gran parte del tempo i valori di H fluttuano all'interno di una piccola banda sopra il valore minimo. Questa banda, racchiusa da linee tratteggiate in figura 4.6, corrisponde a stati del gas con funzioni di 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.

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



Cosa succede una volta arrivati all'Equilibrio?

In figura 4.6 si dà una rappresentazione grossolana della curva di H in funzione del tempo. 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.



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

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.(*) 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.

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”